

dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

11.12.2023 r., Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Łukasza Jarosińskiego

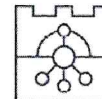
pt. *„Hybrydowe ogniwa słoneczne zbudowane na bazie
dwusiarczku molibdenu i dwutlenku tytanu”*

I. Podstawa opracowania

Recenzja została przygotowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne AGH Pana prof. dr hab. Janusza Wolnego na podstawie dostarczonego wydruku manuskryptu pracy doktorskiej. Praca doktorska została wykonana w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod opieką promotora Pana prof. dr hab. inż. Marka Przybylskiego oraz promotora pomocniczego Pani dr inż. Kamili Kollbek.

II. Wybór tematyki badawczej, ocena pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Łukasza Jarosińskiego jest interesującym dziełem naukowym opisującym badania interdyscyplinarne z pogranicza fizyki półprzewodników i optoelektroniki. Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej są badania eksperymentalne mające na celu opracowanie, charakterystykę oraz wyjaśnienie mechanizmu działania nowego typu hybrydowych ogniw fotowoltaicznych z dwusiarczku molibdenu (MoS_2) i dwutlenku tytanu (TiO_2). Materiały te, będące półprzewodnikami o przerwie energetycznej wynoszącej odpowiednio dla materiałów objętościowych 1,2 eV i 3,2 eV, są przedmiotem licznych badań naukowych ze względu na swoje unikalne właściwości optoelektroniczne, brak toksyczności a także dużą stabilność. Dzięki wspomnianym wyżej właściwościom, materiały te mogą znaleźć zastosowanie jako tzw. materiały funkcjonalne w fotowoltaicznych ogniwach słonecznych czy w fotokatalizie. Należy tu zwrócić uwagę, że materiały te są przedmiotem licznych badań zarówno w ośrodkach uniwersyteckich, jak i w ośrodkach badawczych czołowych koncernów

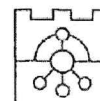


elektronicznych. Pomimo dużego postępu w tym obszarze, nadal bardzo duże wyzwanie stanowi opracowanie metod otrzymywania wydajnych, hybrydowych ogniw fotowoltaicznych nowej generacji o powtarzalnych parametrach.

Głównym celem pracy doktorskiej było wytworzenie za pomocą techniki rozpylania magnetronowego hybrydowych ogniw fotowoltaicznych o budowie planarnej i budowie objętościowej. Zakres pracy obejmuje zarówno wątek technologiczny związany w wytwarzaniem cienkich warstw, jak i zagadnienia pomiarowe związane z charakterystyką otrzymanych warstw i ogniw fotowoltaicznych, a także analizy teoretyczne związane z zastosowaniem optymalnej metody wyznaczania szerokości przerwy energetycznie na podstawie widm absorpcji czy wyjaśnieniem mechanizmu działania urządzeń. **Z tego punktu widzenia, podjęta w pracy doktorskiej tematyka badawcza jest aktualna i istotna, w szczególności z punktu widzenia dalszego rozwoju nowego typu cienkowarstwowych ogniw słonecznych.**

Cel pracy doktorskiej został sformułowany w rozdziale drugim w brzmieniu: „Celem pracy jest wytworzenie, scharakteryzowanie oraz zmaksymalizowanie wydajności konwersji energii słonecznej na elektryczną hybrydowych ogniw słonecznych zbudowanych na bazie dwusiarczku molibdenu i dwutlenku tytanu.” W dalszej części tego samego rozdziału Doktorant doprecyzował szczegółowe zagadnienia uwzględnione w celu pracy. Uważam, że cel pracy doktorskiej jest poprawnie sformułowany i jest on spójny z tytułem dysertacji.

Wydana drukiem praca doktorska liczy 179 strony. Recenzowana dysertacja ma układ klasyczny, składa się ze strony tytułowej, spisu treści (2 strony), wykazu skrótów stosowanych w pracy (2 strony), celu i zakresu pracy doktorskiej (drugi rozdział, 1 strona), wprowadzenia (trzeci rozdział, 3 strony), części literaturowej (czwarty rozdział, 25 stron), części eksperymentalnej (piąty i szósty rozdział, 41 stron), omówienia wyników badań (siódmy, ósmy i dziewiąty rozdział, 75 stron), podsumowania i wniosków (dziesiąty rozdział, 4 strony), bibliografii (jedenasty rozdział, 20 stron). Układ pracy jest przejrzysty, a zawarte w niej treści są poprawnie rozdzielone i stanowią o jej czytelności. W strukturze pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Łukasza Jarosińskiego można wyróżnić dwie zasadnicze części składowe. Pierwsza część, obejmująca rozdziały 1-4 ma charakter wstępu teoretycznego, będącego efektem przeglądu literaturowego. Natomiast pozostałych pięć rozdziałów dotyczy odpowiednio;

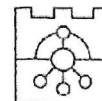


technologii wytwarzania badanych struktur (rozdział 5.1), zastosowanych metod pomiarowych (rozdział 5.2 i 6) oraz prezentacji i dyskusji wyników badań (rozdziały 7, 8 i 9).

Pierwsza część manuskryptu jest niewątpliwie efektem badań literaturowych Doktoranta. W tej części pracy zostały omówione najważniejsze zagadnienia związane z efektem fotowoltaicznym, budową i zasadą działania ogniw słonecznych na przykładzie ogniw krzemowych oraz omówiony został kwantowy efekt rozmiarowym występujących w nanomateriałach. W kolejnym podrozdziale zostały bardzo dokładnie omówione właściwości fizykochemiczne i optoelektroniczne materiałów dwusiarczku molibdenu i dwutlenku tytanu, a także możliwe ich połączenia w postaci heterozłączy na bazie który mogą zostać zbudowane ogniwa. Muszę tu pochwalić Doktoranta, gdyż bardzo rzeczowo oraz w jasny sposób przedstawił różne warianty konstrukcji urządzeń, tłumacząc kiedy ogniwo na bazie MoS_2 i TiO_2 ma szansę, a kiedy nie ma szans działać z punktu widzenia dopasowania poziomów energetycznych złącza. Ostatni podrozdział dotyczy przeglądu publikacji dotyczących już samych ogniw fotowoltaicznych na bazie MoS_2 i TiO_2 . Doktorant w ten sposób wykazał obecny stan wiedzy w tym temacie, który stał się podstawą do sformułowania głównego celu pracy doktorskiej, a także dodatkowo podkreślił nowość swoich badań. Całość została napisana jasnym i poprawnym językiem, tekst dodatkowo został wzbogacony licznymi rysunkami, wyjaśniającymi mechanizmy poszczególnych procesów. Natomiast mam też kilka drobnych uwag. Ponieważ głównym celem pracy doktorskiej jest wytworzenie hybrydowych, cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych, w moim odczuciu dużo bardziej zasadne byłoby wytłumaczenie efektu fotowoltaicznego na podstawie mechanizmu procesu konwersji energii słonecznej na elektryczną zachodzącego w tego typu ogniwach, niż w ogniwach krzemowych. Kandydat w części literaturowej cytuje 102 pozycje literaturowe, przytaczając publikacje z czasopism o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania na środowisko naukowe, ale również strony internetowe (ref. nr 1 i nr 2). Natomiast w przypadku tych dwóch ostatnich odnośników brak jest podanej daty zaczerpnięcia tych źródeł. Stąd też moje kolejne pytanie, czy faktycznie obecny udział w polskim rynku paneli słonecznych wynosi tylko 7%? Kolejna rzecz, to czy faktycznie jest prawdą, jak pisze Doktorant na stronie 12, że „rozdzielone nośniki mają nieskończony czas życia..” – bardzo proszę tu o komentarz. Prosiłabym również o wyjaśnienie następujących pojęć: „blony kwantowe” oraz proces eksfoliacji kryształów – na pewno dodatkowy komentarz bardzo wzbogaciłby tę część pracy.

Część doświadczalna pracy jest bardzo obszerna, stanowi ona główną część tekstu. Chciałam podkreślić w tym miejscu jedną rzecz, część ta, uwzględniając również dyskusję wyników, została napisana w bardzo jasny, logiczny i przejrzysty sposób. Od początku wiadomo co Doktorant chce osiągnąć poprzez prowadzenie poszczególnych etapów badań, dokładnie opisuje ich przebieg oraz wykorzystanie poszczególnych technik analitycznych, a także co najważniejsze, otrzymane wyniki, niejednokrotnie odbiegające od zakładanych, umie w większości przypadków racjonalnie wytłumaczyć. Świadczy to o dojrzałości naukowej Doktoranta, który niewątpliwie przejawia potencjał w roli naukowca czy eksperymentatora.

Część praktyczna pracy wyróżnia się systematycznością badań. W pierwszej kolejności zostały przeprowadzone liczne testy i próby mające na celu optymalizację parametrów procesu wytwarzania cienkich warstw o nanometrycznym rozmiarze za pomocą techniki rozpylania magnetronowego. Jak się okazuje jest to dość wymagająca metoda nanoszenia cienkich warstw, w której takie parametry jak szybkość napyłania, szybkość przepływu gazu inertenego, rodzaj i ilość wykorzystanych targetów oraz kolejność napyłania ma istotne znaczenia na końcowe właściwości powłok m.in. skład, grubość i morfologię. Ponadto, sam proces analizy właściwości optoelektronicznych i fizykochemicznych wytworzonych warstw wymagał nanoszenia ich na różne podłoża. I tak Doktorant wykonała pierwszą serię cienkich warstw MoS₂ o grubości 1,5 nm, 3 nm, 6 nm, 12 nm i 24 nm (seria próbek nr I) na 3 różnych podłożach tj. szkle kwarcowym, które nie zaburza widma optycznego. Tego typu cienkie warstwy zostały wykorzystane do pomiarów spektrofotometrycznych, Ramana i XRD. Z kolei cienkie warstwy na podłożu krzemowym zostały wykorzystane do badań za pomocą techniki TEM. Ten etap badań miał głównie na celu ustalenia wpływu kwantowego efektu rozmiarowego na właściwości optoelektroniczne warstw MoS₂. W kolejnym kroku zostały wytworzone z MoS₂ i TiO₂ heterozłącza planarne i objętościowe. W tym przypadku warstwy MoS₂ i TiO₂ zostały napyłone na podkłady ITO. W przypadku ogniw o heterozłączu planarnym grubość warstw MoS₂ była zbliżona do wcześniej przebadanych i wynosiły odpowiednio 2 nm, 4 nm, 8 nm, 12 nm, 16 nm i 32 nm (seria próbek nr II). Ten etap badań miał na celu określenia wpływu kwantowego efektu rozmiarowego warstwy MoS₂ na pracę hybrydowego ogniwa z MoS₂ i TiO₂ o heterozłączu planarnym. Ostatni etap badań miała na celu porównanie ogniw słonecznych zbudowanych na bazie heterozłącza planarnego do ogniw o rozwiniętej powierzchni właściwej tj. ogniw o budowie heterozłącza objętościowego. W tym celu zostały wytworzone ogniwa o



całkowitej grubości warstwy aktywnej składającej się z blendy materiałów MoS_2 i TiO_2 wynoszących odpowiednio 3,5 nm, 7 nm, 14 nm, 28 nm i 56 nm (seria próbek nr III). Dodatkowo warstwa aktywna ogniw została pokryta fotoaktywnym polimerem półprzewodzącym poli(3-heksylotiofenem) (P3HT), pełniącym rolę dodatkowej warstwy absorbującej i transportującej dziury elektronowe do elektrody Au.

Dobór zastosowanych metod badawczych (m.in. pomiary prądowo-napięciowe, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), spektroskopia absorpcyjna (UV-Vis), jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na zrealizowanie głównego celu rozprawy tj. powiązania własności fizykochemicznych wytworzonych cienkich warstw MoS_2 i TiO_2 z efektywnością opracowanych na ich podstawie hybrydowych ogniw fotowoltaicznych.

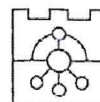
Doktorant wykazał, że za pomocą m.in. modyfikacji grubości warstw MoS_2 można w pewnym zakresie kontrolować efektywność procesu konwersji energii słonecznej na elektryczną w ogniwach fotowoltaicznych o budowie heterozłącza planarnego. Ponadto, wykazał, że wbrew oczekiwaniom, typ planarny budowy hybrydowego ogniwa słonecznego jest dużo bardziej wydajny niż ogniwa na bazie heterozłącza o budowie objętościowej. Niezwykle interesującym i wartościowym fragmentem pracy doświadczalnej jest dyskusja mająca na celu wyprowadzenie nowej metody analizy widm absorpcyjnych w celu wyznaczenia optycznej szerokości przerwy energetycznej cienkich warstw półprzewodników. W tym przypadku Doktorant zastosowała metodę z ang. Inverse Logarithmic Derivative Method, w skrócie ILD. Metodę tą porównał z powszechnie znaną i stosowaną analizą wyznaczania optycznej przerwy energetycznej Tauca. Również z dużym zainteresowaniem zapoznałam się z częścią pracy opisującej mechanizm działania poszczególnych typów ogniw fotowoltaicznych.

Podsumowując, część doświadczalną pracy doktorskiej oceniam bardzo pozytywnie. Istotnym osiągnięciem o charakterze aplikacyjnym jest wytworzenie hybrydowych ogniw fotowoltaicznych Au/P3HT/ MoS_2 / TiO_2 /ITO o budowie planarnej, gdzie modyfikacja grubości warstwy MoS_2 stanowi kluczowy parametr, mający bezpośredni wpływ na efektywność takiego ogniwa. Maksymalna uzyskana przez Doktoranta wartość sprawności ogniwa tego typu

wyniosła 2,6 %. W literaturze analogiczne ogniwa wykazują wartość na poziomie około 1, 3%. Niewątpliwie jest to istotne osiągnięcie Doktoranta.

Do powyższej części rozprawy mam również kilka pytań i uwag:

1. Wyznaczanie szerokości przerwy energetycznej cienkich warstw półprzewodników, jak zostało pokazane, jest niewątpliwie nie łatwym zagadnieniem naukowym. W pracy wartość ta została wyznaczona na podstawie widm absorpcji cienkich warstw. Czy w trakcie realizacji pracy rozważano również zastosowanie innych, dodatkowych metod analitycznych w celu potwierdzenia wartości szerokości przerwy energetycznej jak np. za pomocą techniki UPS lub przy użyciu metod elektrochemicznych ?
2. Doktorant w pracy wysunął słuszną tezę, że wydajność ogniów fotowoltaicznych zbudowanych na heterozłączu typu planarnym zależy w głównej mierze od grubości warstwy MoS₂, a także od występującego w niej efektu uwięzienia kwantowego, dzięki któremu szerokość przerwy energetycznej warstwy zostaje poszerzona z wartości około 1,2 eV do nawet 1,9 eV. Jak podaje Doktorant wystarczy minimalna zmiana grubości warstwy MoS₂ nawet o kilka nanometrów by sprawność ogniwa uległa drastycznej zmianie. Jest to bardzo ciekawe zjawisko. Największą sprawność wynoszącą 2.62 % zanotowano dla ogniwa o grubości warstwy MoS₂ równej 8 nm. Natomiast dla próbek o grubości warstwy wynoszącej 2 nm, 16 nm i 32 nm sprawność ogniów wynosiła już zero. Chciałam zapytać o powtarzalność zaobserwowanego zjawiska.
3. Jak wiadomo, jednym z ważniejszych parametrów decydujących o praktycznym zastosowaniu cienkowarstwowych ogniów fotowoltaicznych jest ich trwałość i stabilność w warunkach rzeczywistych. W tym miejscu pragnę zapytać o stabilności opracowanych hybrydowych ogniów fotowoltaicznych ? Jaki jest średni czas pracy takiego ogniwa.
4. W przypadku ogniów Au/P3HT/MoS₂@TiO₂/ITO o budowie objętościowej jaki był procentowy skład masowy lub atomowy finalnej warstwy aktywnej MoS₂@TiO₂. Tej informacji nie udało mi się bezpośrednio znaleźć w pracy.



Pragnę tu podkreślić że powyższe uwagi i pytania mają charakter polemiczny bądź wynikają z ciekawości natury naukowej i ostatecznie nie wpływają na pozytywną ocenę rozprawy jako całości. Z racji roli recenzenta, muszę zwrócić uwagę na stronę edytorską tej części pracy. Całość tekstu została napisana jasnym i poprawnym językiem, nie znalazłam większych błędów językowych czy stylistycznych. Co świadczy o bardzo starannym przygotowaniu pracy.

Podsumowując, jestem przekonana, że przedstawiona do oceny rozprawa Pana mgr inż. Łukasza Jarosińskiego, stanowi bardzo wartościowy przyczynek do wiedzy o wytwarzaniu i mechanizmach wyjaśniających sposób działania nowego typu cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych. Autor umiejętnie zaplanował badania i poprawnie zinterpretował wyniki, które zostały opublikowane w jednej zrecenzowanej pracy. Niestety w pracy brak jest informacji na temat pozostałych osiągnięć Doktoranta.

III. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Łukasza Jarosińskiego pt. „*Hybrydowe ogniwa słoneczne zbudowane na bazie dwusiarczku molibdenu i dwutlenku tytanu*” stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie mgr inż. Łukasza Jarosińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna Anton-Pastalka

