

Prof. dr hab. Ewa Popko

Wydział Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27

50-370 Wrocław

Tel. 71 320 26 42

Ewa.popko@pwr.edu.pl

Wrocław, 05 lutego 2024.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Shyantana Dasgupty
pt. „Enhancement of structural stability and operational reliability of
perovskite solar cells”

Recenzji przedłożonej rozprawy doktorskiej dokonałam na podstawie manuskryptu złożonego z pięciu rozdziałów, pięciu współautorskich publikacji oraz oświadczeń współautorów odnośnie udziału w poszczególnych publikacjach. Zgodnie z wymogami Rady Doskonałości Naukowej, rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej. Rozprawa mgr Dasgupty spełnia ten formalny warunek ponieważ przedstawione „artykuły naukowe są powiązane tematycznie” oraz, jak uzasadnię w dalszej części recenzji, „stanowią samodzielną i wyodrębnioną część pracy zbiorowej”.

Tematyka rozprawy mgr Dasgupty wpisuje się w bardzo aktualny intensywny nurt badań ogólnoświatowych mających na celu zastąpienie kopalnych źródeł energii odnawialnymi źródłami, do których należą m.in. ogniwa słoneczne. Niniejsza rozprawa jest zwieńczeniem pracy mgr Dasgupty w ramach tzw. doktoratu wdrożeniowego, który był realizowany w firmie Saule, we współpracy z Politechniką Poznańską. Spółka Saule jest bardzo dobrze rozpoznawana w światowym środowisku naukowym związanym z fotowoltaiką. Próby optymalizacji ogniw perowskitowych przedstawione w niniejszej rozprawie, proponują rozwiązania, które z racji źródła ich pochodzenia są śledzone na całym świecie. Wyrazem tego jest m.in. fakt, że wymienione wyżej artykuły naukowe to publikacje w czasopiśmie o wysokim współczynniku „impact factor” (IF).

Zgodnie z zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej, opinia dotycząca danej rozprawy doktorskiej powinna zawierać następujące elementy: 1) ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie albo dyscyplinach; 2) ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora; 3) ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne. Poniżej odniosę się kolejno do tych elementów.

Ad 1)

W rozdziale pierwszym manuskryptu przedstawiono motywację podjęcia tematyki z dziedziny fotowoltaiki a w szczególności optymalizacji ogniw perowskitowych w kontekście globalnych zmian klimatycznych. Na str. 22 autor pisze: "The most commonly used PV technologies are silicon, perovskite, organic, quantum dot and chalcogenide, cadmium indium gallium selenide (CIGS) and concentration photovoltaic(CPV) technologies." Kolejność chyba nie jest właściwa i brakuje innych ważnych technologii.

Rozdział drugi zawiera pobieżny opis podstaw fizycznych półprzewodników, spektrum światła słonecznego oraz podstawowych parametrów ogniwa słonecznego.

Rozdział trzeci poświęcono ogniwom perowskitowym. Mam zastrzeżenie, że niektóre fragmenty tego rozdziału są właściwie po niewielkiej zmianie kosmetycznej tekstu powieleniem kilku fragmentów publikacji [17]. Np. str. 42 manuskryptu przypomina str. 221 z publikacji [17], str. 46 i 47 – fragment str. 225 czy str. 49 – przypomina str. 231 a str. 55 – str. 238.

Kolejny rozdział - czwarty, który stanowi wstęp do najważniejszej części - eksperymentalnej jest szczegółowym opisem zawartości artykułów załączonych do manuskryptu. Opis świadczy o bardzo dobrej orientacji w tym przedmiocie.

Rozdział piąty stanowi podsumowanie i propozycję potencjalnych aplikacji.

Pomimo wymienionych wyżej uwag krytycznych, które wynikają z roli recenzenta, stwierdzam, że ta część rozprawy doktorskiej wraz z opisem zjawisk fizycznych zawartych w publikacjach, które redagował głównie mgr Dasgupta (odnoszę się do nich niżej), prezentuje w stopniu dostatecznym ogólną wiedzę teoretyczną mgr Dasgupty ubiegającego się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne.

Ad 2)

Mgr Dasgupta przedłożył do oceny pięć publikacji powiązanych tematycznie – wszystkie dotyczą optymalizacji ogniw perowskitowych wytwarzanych chemicznie. Publikacje są wieloautorskie a ponieważ nie podano udziału procentowego współautorstwa miałam problem z ustaleniem na ile wkład mgr Dasgupty stanowi „samodzielną i wyodrębnioną część pracy zbiorowej”. W dwóch publikacjach (1 i 5) mgr Dasgupta jest pierwszym autorem a w pozostałych trzech – drugim. Z kolei zgodnie z oświadczeniem mgr Dasgupty, był on autorem manuskryptu art. 1 i 4, współautorem art. 5 zaś w przypadku pozostałych artykułów był autorem opisu części eksperymentalnej. Szczegółowa analiza oświadczeń współautorów pozwoliła mi na wysnucie wniosku, że mgr Dasgupta był odpowiedzialny głównie za technologię ogniw perowskitowych co świadczy o tym fakt, że tylko jeden ze współautorów (T. Ahmad) - poza magistrantem, który był pod opieką mgr Dasgupty - oświadczył, że współuczestniczył w produkcji ogniw (art. 2 i 5). Mgr Dasgupta miał również po części udział w ich charakteryzacji oraz w projektowaniu i realizacji warstw perowskitowych:

- w artykule 1 we współpracy z drugim w kolejności współautorem (K. Misztalem),
- w artykule 5 – we współpracy z T. Ahmadem (pierwszym współautorem).

Wszystkie artykuły zostały opublikowane w czasopismach o wysokim (ok. 3-7) IF a dwa bardzo wysokim (ok. 11 i 16) IF co świadczy o imponującej wadze tych osiągnięć naukowych a kolejność autorów świadczy o istotnej roli mgr Dasgupty w powstaniu publikacji.

Jak wynika z opisów dotyczących wszystkich etapów wytwarzania perowskitowych ogniw słonecznych metodą chemiczną, zawartych w poszczególnych publikacjach, jest to niezwykle wymagający, skomplikowany proces. Przeprowadzenie tego procesu, prowadzące do finalnego produktu o bardzo dobrych parametrach świadczy o tym, że mgr Dasgupta jest już doświadczonym technologiem w dziedzinie wytwarzania ogniw perowskitowych. W publikacjach opisano wyniki pomiarów dla olbrzymiej liczby najróżniejszych ogniw, o najlepszych parametrach. Te badania zapewne były poprzedzone szeregiem prób, które nie zawsze były udane, ale nieodzowne. Tym bardziej warta podkreślenia jest rola wykonawcy odpowiedzialnego za realizację finalnego produktu.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez mgr Dasguptę, który posiada nieocenione doświadczenie w wytwarzaniu perowskitowych ogniw słonecznych wytwarzanych chemicznie o wysokich parametrach użytkowych. Oczywistym jest, że doświadczenie którego nabył mgr Dasgupta realizując doktorat wdrożeniowy wynika z miejsca jego realizacji w znakomitym ośrodku badawczym w kraju, znanym na całym świecie społeczności zajmującej się

fotowoltaiką jak również z zaangażowania w proces kształcenia promotora pomocniczego dr-a K.Wojciechowskiego, oraz promotora prof. Aliny Dudkowiak.

Ad. 3)

W art. 1 przedstawiono zmodyfikowaną technologię chemicznego wytwarzania ogniw perowskitowych, polegającą na syntezie jodku metyloamonu bez domieszek związanych z obecnością fosforu, które są nieodłącznie obecne gdy reagentem jest kwas jodowodorowy. Według nowej receptury, kwas został zastąpiony jodem cząsteczkowym, zredukowanym „in situ” za pomocą wybranych związków. Przeprowadzono szereg eksperymentów, które potwierdziły niższą koncentrację defektów w warstwie perowskitu oraz słabszą rekombinację niepromienistą w ogniwach wykonanych na bazie zmodyfikowanego materiału w porównaniu do materiałów i ogniw wykonanych tradycyjną technologią. Otrzymany rezultat ma istotne znaczenie ze względu na potencjalne zastosowanie tego nowatorskiego rozwiązania w technologii wytwarzania warstw perowskitu opartych na jodkach alkiloamoniowych (takich jak np. jodek formamidyny), szeroko stosowanych do produkcji perowskitowych ogniw słonecznych w wielu ośrodkach badawczych.

Art. 2 prezentuje wyniki pomiarów spektroskopii odbicia w bliskiej podczerwieni elastycznych perowskitowych ogniw słonecznych wytworzonych na bazie PET/IZO poddanych procesom starzenia. W celu porównania widm uzyskanych dla ogniw bez i z barierą ochronną w postaci srebrnej elektrody przeprowadzono ich szczegółową analizę przy pomocy dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej (2DCOS). Ta prosta i tania technika pozwoliła na stwierdzenie, że ogniwa bez elektrody są bardziej wrażliwe na procesy starzenia (optyczne i termiczne). W konkluzjach autorzy odwołują się do wcześniejszych publikacji, według których mechanizm odpowiedzialny za degradację takich ogniw polega najprawdopodobniej na ucieczce jodu z powierzchni perowskitu. Problem związany z degradacją ogniw perowskitowych jest nadal nierozwiązany stąd pozostaje ciągle w centrum uwagi technologów.

Art. 3 proponuje kolejne nowatorskie rozwiązanie, tym razem dotyczące warstwy transportującej elektrony (ETM). Zwykle w ogniwach perowskitowych tą warstwą jest PCBM - pochodna fullereny C₆₀. W pracy zastąpiono ją przez funkcjonalizowaną molekułę perylenudimidu (PDI). Zastosowane zostały cztery różne grupy podstawników w pozycjach „bay”. Dla jednej z zaproponowanych grup uzyskano wysoką sprawność ogniwa - 16,8%, bliską sprawności tradycyjnego ogniwa z warstwą PCBM. Ogniwo zostało wykonane w wersji

odwróconej struktury szkło/ITO/perowskit/PDI/PCB/Ag. Molekuła PDI ma bardzo atrakcyjne właściwości optoelektroniczne, ale cechuje ją słaba rozpuszczalność. Można ją znacznie poprawić stosując różne podstawniki, m.in. w pozycji rdzenia perylenu („bay”). PDI z podstawnikami znalazły już zastosowanie nie tylko w ogniwach organicznych jako fotouczulacze, jako warstwa akceptora (zamiast PCBM), ale ze względu na dobre przewodnictwo elektronowe – w organicznych tranzystorach polowych. To rozwiązanie w chwili obecnej cieszy się dużym zainteresowaniem środowiska naukowego związanego z fotowoltaiką organiczną.

Z kolei w art. 4 rozpracowywano modyfikację warstwy transportującej dziury (HTM). W elastycznym ogniwie p-i-n, stosuje się zwykle PTAA (poly(trialyl) aminę). Interface tej warstwy z warstwą perowskitu jest źródłem rekombinacji niepromienistej, upośledzając sprawność ogniwa. W omawianym artykule zaproponowano zastosowanie warstwy PTAA zmodyfikowanej jodkiem fenyloaminowym (PEAI) lub jodkiem 4-fluoro fenyloaminowym (FPEAI). Artykuł przedstawia wyniki szerokiego wachlarza eksperymentów, które potwierdziły wysoką sprawność ogniw perowskitowych wzrastanych na zmodyfikowanej warstwie PTAA, o wymiarach 1cm^2 jak również poprawę stabilności. Ostatecznie zauważono, że ogniwo z warstwą PTAA zmodyfikowaną FPEAI charakteryzuje się najwyższą sprawnością (18%) i jest najmniej wrażliwe na starzenie termiczne i optyczne. Ten wynik uzasadniono faktem, że tak zmodyfikowany interface zabezpiecza w większym stopniu perowskit przed ucieczką jodu z oświetlanego ogniwa.

Najbardziej interesujący jest artykuł 5 w którym opisano wyniki testów starzeniowych zgodnie ze standardem IEC61215 i IEC 61646 (termicznych, wilgoć – mróz, wilgoć – ciepło) elastycznych ogniw perowskitowych o powierzchni 1cm^2 . Stwierdzono, że nowatorska procedura hermetyzacji wykorzystująca powszechnie stosowaną w technologii ogniw cienkowarstwowych metodę roll-to-roll sprawdza się niezależnie od rodzaju ogniwa (p-i-n ze srebrną lub węglową elektrodą tylną czy n-i, bez warstwy HTM). Ponadto zauważono, że pozostałe elementy wchodzące w skład tej procedury (kleje i uszczelniacze krawędzi) są tanie. Zatem wydaje się, że zaproponowana procedura hermetyzacji jest atrakcyjna, co potwierdza bardzo wysoki IF tej publikacji.

Jak wynika z powyższego opisu, każda z pięciu publikacji proponuje jakieś nowatorskie rozwiązanie, które prowadzi do poprawy parametrów ogniw perowskitowych. Każda stanowi

zatem oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest optymalizacja tych ogniw. Oceniam bardzo wysoko udział mgr Dasgupty jako wykonawcy ogniw perowskitowych w tych publikacjach i stwierdzam, że jego rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jakim jest optymalizacja ogniw perowskitowych.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska mgr Shayantana Dasgupty spełnia wszystkie wymagania zwyczajowe i ustawowe stawiane rozprawom doktorskim określone w przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U.z 2022 r. poz. 574ze zm.). Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny *Inżynieria Materiałowa* Politechniki Poznańskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr Shayantana Dasgupty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Ewa Popko

Ewa Popko