

Warszawa, 29. 09. 2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej lic. Katarzyny Pydzińskiej-Białek
pt.: „Determination of Charge Transfer and Recombination Dynamics in
Perovskite Solar Cells”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska lic. Katarzyny Pydzińskiej-Białek została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marcina Ziółka w Zakładzie Elektroniki Kwantowej, Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Rozprawa została zrealizowana w ramach programu Diamentowy Grant finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz przy wsparciu NCN w ramach projektu Preludium. Doktorantka część badań zrealizowała również w trakcie kilkumiesięcznych staży naukowych w renomowanej grupie Prof. Andersa Hagfeldta (EPFL, Szwajcaria) oraz w grupie Prof. Juana Anty (Universidad Pablo de Olavide w Sewilii). Rozprawa ta koncentruje się na badaniu zagadnień dynamiki procesów przenoszenia i rekombinacji ładunków w fotoogniwach perowskitowych o zróżnicowanej kompozycji materiałów perowskitowych i różnych materiałów kontaktowych oraz w funkcji warunków przygotowania i warunków pracy ogniw. Szczególny nacisk położony został na badania procesów przenoszenia i rekombinacji ładunków za pomocą technik czasowo-rozdzielczej spektroskopii laserowej w połączeniu z metodami stacjonarnymi oraz elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną. Badania dynamiki procesów przenoszenia i rekombinacji ładunków w fotoogniwach perowskitowych w funkcji różnych czynników mają fundamentalne znaczenie dla racjonalnego projektowania i wytwarzania ogniw słonecznych nowej generacji.

Pierwsze prace nad wykorzystaniem perowskitów halogenkowych metali w strukturze ogniw słonecznych zostały zapoczątkowane ponad dekadę temu, a do pionierów w tym obszarze badań należą prof. Tsutomu Miyasaka, prof. Henry Snaith, prof. Michael Graetzel i prof. Nam Gyu-Park. Obecnie perowskity halogenkowe należą do jednych z najbardziej

obiecujących materiałów półprzewodnikowych w kontekście rozlicznych zastosowań w różnorodnych urządzeniach optoelektronicznych. Wynika to z unikalnych właściwości chemicznych i fizycznych tych materiałów determinowanych budową na poziomie atomowym oraz strukturą jonowych sieci krystalicznych, podatnych na subtelne zmiany pod wpływem czynników zewnętrznych, a także z ogromnej łatwości modyfikowania tych właściwości poprzez szerokie możliwości doboru składu chemicznego materiałów perowskitowych. W początkowym okresie badań nad tymi materiałami skupiano się głównie na potencjalnych zastosowaniach, a mniejszą wagę przywiązywano do zrozumienia ich podstawowych właściwości fizycznych. W efekcie perowskity stanowią niezwykle ciekawy przykład materiałów, których praktyczne wykorzystanie znacząco wyprzedziło rozumienie ich podstawowych właściwości chemicznych i fizycznych. Na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się ogromną dynamikę badań obejmującą inżynierię składu materiałów perowskitowych, charakterystykę ich właściwości chemicznych i fizycznych oraz zastosowanie tych materiałów w ogniwach fotowoltaicznych i szerzej w optoelektronice. Problematyka badawcza prezentowanej rozprawy doktorskiej idealnie wpisuje się w ten wyjątkowo aktualny nurt badań i stanowi wartościowy wkład w zrozumienie właściwości fizycznych materiałów perowskitowych jako podstawowego składnika najnowszej generacji ogniw słonecznych.

Przedstawiona rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim, liczy ponad 250 stron i w głównej części składa się z serii siedmiu oryginalnych artykułów opublikowanych w następujących renomowanych czasopismach: Chemistry - A European Journal, Chemistry of Materials, ACS Applied Materials and Interfaces, Journal of Physical Chemistry C, RSC Advances, Physical Chemistry Chemical Physics i Synthetic Metals. Cykl publikacji poprzedza 10-stronicowe wprowadzenie do tematyki ogniw słonecznych, ok. 23-stronicowe omówienie wytwarzania materiałów, poszczególnych warstw i fabrykacji ogniw będących przedmiotem badań w ramach rozprawy, a także ponad 16-stronicowy komentarz do publikacji. W krótkim 10-stronicowym wprowadzeniu doktorantka w sposób zwięzły przedstawiła zagadnienia związane z szeroko rozumianą tematyką ogniw słonecznych ze szczególnym uwzględnieniem architektury ogniw perowskitowych, charakterystyką poszczególnych warstw i ogólną zasadą działania tych ogniw. Jest to jedyny fragment

recenzowanej rozprawy, gdzie czuję pewien niedosyt z powodu zbyt zwięzłego potraktowania przedmiotowych zagadnień bez ich krytycznej analizy, a także braku omówienia największych aktualnych wyzwań determinujących rozwój perowskitowych ogniw słonecznych.

Ocena merytoryczna części poświęconej wynikom własnym i ich dyskusji jest znacznie ułatwiona, ponieważ wyniki te została już wcześniej poddane krytycznej analizie w renomowanych czasopismach. W sześciu pracach doktorantka jest pierwszym autorem, a w jednej współautorem korespondencyjnym, co wskazuje na jej kluczową rolę w powstaniu tych publikacji. Potwierdzają to również załączone oświadczenia doktorantki i współautorów prezentowanych prac. Przedmiotem badań doktorantki były ogniwa perowskitowe o różnych architekturach, tj. normalne z warstwą mezoporowatą oraz o odwróconej architekturze (planarnej). W badaniach stosowano materiały perowskitowe o różnej złożoności, od podstawowego perowskitu MAPbI_3 , poprzez układy wieloskładnikowe $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ i $\text{FA}_{0.76}\text{MA}_{0.16}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.81}\text{Br}_{0.19})_3$ (gdzie MA = kation metyloamoniowy, FA = kation formamidyniowy), oraz z uwzględnieniem wpływu warunków ich syntezy jak i warunków fabrykacji odpowiednich ogniw. Stosowano również szeroką gamę innych materiałów jako nośników ładunku o różnej strukturze chemicznej i morfologii oraz analizowano ich wpływ na różne parametry pracy ogniwa. Niezależnie od zmian chemicznych, analizowano również wpływ czynników zewnętrznych na działanie ogniw perowskitowych poprzez przyłożenie napięcia lub ekspozycję na dodatkowe oświetlenie i czynniki środowiskowe. Szczególny nacisk ukierunkowany był na korelację parametrów makroskopowych ogniw z dynamiką ultraszybkich procesów dynamiki transportu elektronów oraz dziur. Badania były oparte głównie na technikach czasowo-rozdzielczych, tj. femtosekundowej absorpcji przejściowej, czasowo-rozdzielczej emisji w zakresie od pikosekund do nanosekund oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska lic. Katarzyny Pydzińskiej-Białek zawiera niezmiernie bogaty materiał doświadczalny o znaczącej wartości poznawczej. Szeroki zakres przeprowadzonych badań i ranga uzyskanych oryginalnych wyników przyczyniają się do pełniejszego zrozumienia procesów transportu ładunków w perowskitowych ogniwach słonecznych i tym samym do dalszego rozwoju nieemisyjnych źródeł energii elektrycznej.

Doktorantka wykazała się nie tylko doskonałą znajomością warsztatu badawczego z zakresu wytwarzania materiałów i fabrykacji ogniw słonecznych oraz umiejętnością prowadzenia szeroko zakrojonych badań fizykochemicznych z użyciem zaawansowanych technik pomiarowych, ale również zdolnością wnikliwej analizy wyników eksperymentalnych. Te elementy w połączeniu z umiejętnością współpracy z krajowymi i zagranicznymi zespołami naukowymi dowodzą Jej dużej dojrzałości badawczej. Dlatego też z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pt. „Determination of Charge Transfer and Recombination Dynamics in Perovskite Solar Cells” spełnia wymagania zarówno ustawowe, jak i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie lic. Katarzyny Pydzińskiej-Białek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę fakt, że rozprawa doktorska lic. Katarzyny Pydzińskiej-Białek zawiera niezmiernie bogaty materiał doświadczalny charakteryzujący się dużą nowością naukową oraz posiada fundamentalne znaczenie dla dalszego rozwoju ogniw perowskitowych wnoszę także o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. Białek', written in a cursive style.