

Autor pracy: mgr inż. Bartosz Fetliński, doktorant z Wydziału Elektroniki i Technik Informatycznych Politechniki Warszawskiej

Promotor – prof. dr hab. inż. Michał Malinowski z Wydziału Elektroniki i Technik Informatycznych Politechniki Warszawskiej

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Methods of solar spectrum conversion in rare earths ions activated hosts for photovoltaic applications”

„Metody konwersji widma promieniowania słonecznego w ośrodkach aktywowanych jonami ziem rzadkich dla zastosowań fotowoltaicznych”

Streszczenie

Praca poświęcona jest analizie właściwości optycznych wybranych systemów ziem rzadkich w matrycy $Y_4Al_2O_9$ (YAM) z punktu widzenia ich zastosowania jako konwertery promieniowania słonecznego do zastosowań fotowoltaicznych oraz oszacowaniu wpływu konwerterów widma promieniowania słonecznego na uzyski energii ogniw fotowoltaicznych.

W pracy przedstawiono przegląd najważniejszych technik, którymi próbuje się zwiększyć sprawność ogniw fotowoltaicznych powyżej fundamentalnego limitu Shockleya-Quiessera ograniczającego sprawność ogniw jednozłączowych. Przedstawiono także zarys właściwości wymaganych od systemów jonów ziem rzadkich z punktu widzenia wykorzystania jako materiały konwertujące widma promieniowania słonecznego.

Zbadano właściwości optyczne systemów $YAM: Ce^{3+}, Pr^{3+}, Yb^{3+}$ oraz $YAM: Tb^{3+}, Yb^{3+}$. Analiza właściwości optycznych wybranych systemów skupia się na zjawisku tak zwanej „down-konwersji” (z ang. down-conversion), czyli uzyskiwaniu z jednego fotonu o dużej energii więcej niż jednego fotonu o mniejszej energii. Efekt ten został zaobserwowany w systemie $YAM: Ce^{3+}, Pr^{3+}, Yb^{3+}$, natomiast w systemie $YAM: Tb^{3+}, Yb^{3+}$ nie stwierdzono definitywnie jego obecności.

Zbadano wpływ idealnego down-konwertera na uzyski energetyczne z ogniw fotowoltaicznych w rzeczywistych warunkach meteorologicznych (w tym widm promieniowania słonecznego). Wyniki wskazują, że zwiększenie uzysków energii dzięki wykorzystaniu down-konwertera przy wykorzystanych danych meteorologicznych jest większe niż sugerują to zwykle stosowane obliczenia dla warunków Standard Test Conditions (STC).

NTiBS PAN



WROCLAW

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego**
Polska Akademia Nauk, Wrocław

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Tel.: 71 34 35 021, E-mail: intibs@intibs.pl
Adres pocztowy: Skr. Pocz. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland, Fax: 71 344 1029 Internet: <http://intibs.pl>

Wrocław 25 kwietnia 2019

Prof. dr hab. inż. Przemysław Dereń
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
Im. W. Trzebiatowskiego
ul. Okólna 2,
50-422 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej dla Rady Wydziału Elektroniki
i Technik Informatycznych Politechniki Warszawskiej**

Tytuł rozprawy: Methods of Solar spectrum Conversion in Rare Earths Ions
Activated Hosts for Photovoltaic Applications

Tytuł polski: Metody konwersji widma promieniowania słonecznego w ośrodkach
aktywowanych jonami ziem rzadkich dla zastosowań fotowoltaicznych

Autor rozprawy: mgr inż. Bartosz Fetliński

1. *Jakie zagadnienie naukowe jest rozpatrzone w pracy/teza pracy/ i czy zostało ono dostatecznie jasno sformułowane przez autora? Jaki charakter ma rozprawa (teoretyczny, doświadczalny, inny)?*

Rozprawa doktorska mgr inż. Bartosza Fetlińskiego ma charakter doświadczalny. Wskazują na to cele pracy postawione przez jej Autora oraz przedstawione wyniki. Praca ta została zaopatrzona we wstęp opisujący postęp w rozwoju ogniw słonecznych w którym autor przedstawia jak rosła ich wydajności oraz spadały ceny w ostatnich kilkunastu latach a także dwa rozdziały które również tytułem wstępu opisują czynniki ograniczające wydajność ogniw i możliwości ich poprawy nawet poza fundamentalne ograniczenie Shockleya - Queissera (rozdział drugi) tudzież opisane w rozdziale trzecim opisano właściwości spektroskopowe jonów lantanowców na trzecim stopniu utlenienia.

Cel pracy doktorskiej został jasno przedstawiony przez mgr Bartosza Fetlińskiego. Jest nim zbadanie przydatności jednoskośnej struktury $Y_4Al_2O_9$ (YAM) domieszkowanej wybranymi jonami ziem rzadkich takich jak: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} lub Tb^{3+} , Yb^{3+} do konwersji promieniowania słonecznego. Autor również stawia sobie za cel oszacowanie wpływu wykorzystania konwerterów w dół na uzyski energii z ogniw słonecznych wyposażonych w takie konwertery w stosunku do zwykłych ogniw.

- 2. Czy w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę źródeł (w tym literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle), świadczący o dostatecznej wiedzy autora. Czy wnioski z przeglądu źródeł sformułowano w sposób jasny i przekonujący?*

Autor bardzo dobrze zna współczesną literaturę przedmiotu swoich badań. Obszerna lista odnośników liczy aż 179 pozycji. Większość odnośników, z wyjątkiem prac podstawowych na które Autor musiał się powołać to współczesne prace opublikowane w uznanych o zasięgu światowym czasopismach, które pojawiły się w drugim dziesięcioleciu XXI w.

Autor praktycznie przeprowadza analizę przeglądu źródeł praktycznie dla prawie każdego z rozdziałów pracy. Szczególnie od rozdziału czwartego gdzie przedstawia wyniki własnych badań. Wnioski z analizy źródeł formułuje w sposób jasny i przekonujący.

- 3. Czy autor rozwiązał postawione zagadnienia, czy użył właściwej do tego metody i czy przyjęte założenia są uzasadnione?*

Autor w pełni rozwiązał postawione zagadnienia. Wykazał, że w monokryształach YAM domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} występuje zjawisko konwersji w dół oraz że takiego zjawiska nie można zaobserwować dla kryształu YAM domieszkowanego jonami Tb^{3+} , Yb^{3+} .

Zbadał wpływ idealnego konwertera w dół na uzyski energetyczne z ogniw słonecznych (fotowoltaicznych) w rzeczywistych warunkach meteorologicznych. Wykazał, że zwiększenie uzysków energii dzięki wykorzystaniu konwertera w dół jest większe niż sugerują to stosowane do obliczeń tzw. standardowe warunki badania (Standard Test Conditions – STC).

4. *Na czym polega oryginalność rozprawy, co stanowi samodzielny i oryginalny dorobek autora, jaka jest pozycja rozprawy w stosunku do stanu wiedzy czy poziomu techniki reprezentowanych przez literaturę światową?*

Widmo światła słonecznego niestety nie może zostać w pełni wykorzystane w ogniwach fotowoltaicznych. Autor doskonale to pisał w rozdziale drugim swojej pracy. Można ująć to prostym stwierdzeniem, że zakres czułości ogniwa nie pokrywa się z widmem emisji Słońca. Niedopasowanie to prowadzi z jednej strony do strat z powodu termalizacji lub strat związanych z brakiem absorpcji długofalowej części widma słonecznego. Te pierwsze można minimalizować stosując albo przesuwanie fotonów w dół (chodzi tu ich energię) albo poprzez konwersję fotonów w dół tzn. zamianę jednego fotonu o wysokiej energii na dwa (lub więcej) fotony o mniejszej energii lecz dopasowanej do maksimum czułości ogniwa. Nazywa się to również ciecieniem fotonów (z ang. quantum cutting).

Proponowana przez autora poprawa wydajności z zastosowaniem konwersji w dół nie jest nowym konceptem i Autor rozprawy dokładnie to wyjaśnia we wstępie. Jednakże nie znana jest mi próba praktycznej realizacji wykorzystania tego efektu. Po drugie Autor bada materiały nie zbadane dotychczas przez nikogo tj. kryształy YAM domieszkowane wybranymi jonami ziem rzadkich. Analizuje mechanizmy transferu energii ze szczególnym uwzględnieniem konwersji w dół. W rozdziale szóstym natomiast analizuje teoretyczne uzyski ogniwa fotowoltaicznego pracującego w realnych warunkach z nałożoną warstwą konwertera. Te części rozprawy doktorskiej mgr Fetlińskiego są dla mnie najbardziej wartościową jej częścią, wpisującą się w naukową literaturę światową.

5. *Czy autor wykazał umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników (zwięzłość, jasność, poprawność redakcyjna rozprawy)?*

Rozprawa napisana jest zwięzłym językiem. Redakcja rozprawy jest poprawna, czyta się ją z zainteresowaniem. Wyniki badań przedstawiono w sposób poprawny, wcześniej dobrze precyzując cele każdego etapu pracy. Otrzymane w wyniki eksperymentów przedstawiono w sposób jasny a uzyskane dane eksperymentalne opracowano poprawnie.

6. *Jakie są słabe strony rozprawy i jej główne wady?*

Pewnym niedosytem jest dla mnie brak wyników dla próbek o wyższej koncentracji jonów domieszki. Trzeba podkreślić, że wydają konwersję w dół

obserwowano dla materiałów domieszkowanych szczególnie wysoko jonami Yb^{3+} . I tak pierwsza obserwacja konwersji w dół w parach Tb-Yb była donoszona w kryształach $\text{KTb}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{WO}_4)_2$ (W.Strek, P.Dereń, A.Bednarkiewicz, J. Lumin (2000) pp. 999-1001. Podobnie P. Vergeer, T.J.H. Vlugt, M.H.F. Kox, M. I. den Hertog, J.M. van der Eerden, and A. Meijerink którzy badali $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Tb}^{3+}$, Phys. Rev. B 71, 014119 –31 January 2005 i stwierdzają, że najwyższą wydajność obserwują dla $x=1$ tzn. dla $\text{YbPO}_4: \text{Tb}^{3+}$ 1%). Podobnie wysokie koncentracje Yb (aż do 75 %) są używane w badaniach down konwersji w układach Pr – Yb. Ale rozumiem, że badania mogły być przeprowadzone jedynie na materiale którym Autor dysponował, który mu innymi słowy zaoferowano we współpracy.

Spodziewałem się również znaleźć w rozprawie porównania widm absorpcji dla układów Pr- Yb z widmami wzbudzenia, jest to bardzo elegancki dowód na „cięcie fotonów” przedstawiane np. przez Andriesa Meijerinka . Jednakże zdaje sobie sprawę, że pomiary absorpcji polikryształów o tak małej średnicy mogły nastroczać trudności, tak, że jedynie dozwolone przejścia 4f-5d dla jonów Ce^{3+} były możliwe do rejestracji.

Znajduję też drobną pomyłkę drukarską. Wydaje mi się, że podpis pod rysunkiem 37 – str. 73 powinien zostać zmieniony.

7. Jaka jest przydatność rozprawy dla nauk technicznych?

Rozprawa mgr Bartosza Fetlińskiego ze względu na swoje trzy pierwsze rozdziały oraz rozdział szósty w którym opisano teoretyczny wpływ konwersji w dół na wydajność ogniwa fotowoltaicznego stanowi doskonałą monografię dla wszystkich którzy będą zajmować się w najbliższej przyszłości badaniami, budową oraz montażem ogniw słonecznych.

Część spektroskopowa tj. rozdziały czwarty i piąty, będzie szczególnie przydatna dla naukowców badających zjawiska konwersji w dół. Opisano w nich właściwości spektroskopowe badanych matryc, mechanizmy transferu energii pomiędzy jonami domieszek w matrycy YAM ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów konwersji w dół.

8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- ~~a. niespełniająca wymagań stawianych rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy~~
- ~~b. wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania~~
- ~~c. spełniająca wymagania~~
- d. spełniająca wymagania z wyraźnym nadmiarem**
- ~~e. wybitnie dobra, zasługująca na wyróżnienie~~

9. Wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że mgr Bartosz Fetliński wykonał badania polikryształów YAM (o średnicy 2-3 mm) domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} oraz proszki YAM wykonane metodą zol-żel domieszkowane jonami Tb^{3+} i Yb^{3+} . Próbkę wykonano w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie. Autor zaobserwował zjawisko konwersji w dół dla polikryształów. Niestety dla proszków takiego zjawiska nie można zaobserwować.

Wyniki przedstawione przez mgr Fetlińskiego są nowatorskie, skierowane bezpośrednio na możliwość ich wykorzystania do zwiększenia wydajności ogniw fotowoltaicznych. Oprócz badań spektroskopowych materiałów badanych po raz pierwszy tj. kryształów YAM bardzo cenne są rozważania Autora rozprawy o możliwościach zwiększenia wydajności ogniwa słonecznego wyposażonego w warstwę konwertera w dół dla realnych warunków pracy.

Uważam, że praca doktorska mgr inż. Bartosza Fetlińskiego odpowiada wymogom stawianym w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, (Dz. U. 2017 Poz. 1789)) w postępowaniu o nadanie stopnia doktora. W związku z powyższym wnioskuję o przyjęciu rozprawy doktorskiej mgr Bartosza Fetlińskiego oraz o dopuszczeniu jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Pneumjow Beren

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartosza Fetlińskiego „Methods of Solar Spectrum Conversion in Rare Earths Ions Activated Hosts for Photovoltaic Applications”

Niewątpliwy sukces fotowoltaiki jako ważnej technologii energetyki odnawialnej i rosnąca produkcja paneli, stymulują poszukiwania sposobów na zwiększenie wydajności ogniw słonecznych. Recenzowana praca reprezentuje jedną z proponowanych dróg osiągnięcia postępu w tym zakresie. Jej tematykę określiłbym jako spektroskopię stosowaną. Badano w niej właściwości emisyjne jonów ziem rzadkich, które pozwoliłyby na wykorzystanie niewielkiej części promieniowania słonecznego „traconego” w klasycznych ogniwach słonecznych. Idea polega, więc na modyfikacji padającego na ogniwo promieniowania, by lepiej je dopasować do widma wydajności kwantowej powszechnie stosowanych typów ogniw. Spodziewany wzrost wydajności, choć relatywnie niewielki, mógłby jednak być zauważalny przy możliwości efektywnego wprowadzania tych jonów, np. do folii pokrywającej ogniwa. Autor pracy słusznie zauważa, że zjawiskami, które mogą takie dopasowanie realizować są przede wszystkim efekty transformujące energię niesioną przez wysokoenergetyczne fotony z części ultrafioletowej widma do fotonów o energii niższej dopasowanej do widma wydajności kwantowej ogniwa. Jest to zarówno konwersja generująca 2 fotony z jednego wyżej energetycznego (down-conversion – dalej jako DC) jak i efektywne zmniejszenie jego energii (down-shift dalej jako DS). W pierwszej części pracy (rozdz.2) autor przedstawia dyskusję na temat teoretycznych i osiągniętych wydajności ogniw jak i możliwych sposobów ich zwiększenia. Czyni to w sposób skrótowy ale jasny i kompetentny.

Główna część pracy zaczyna się od krótkiej prezentacji elektronowych właściwości jonów ziem rzadkich. Zawiera ona podstawowe fakty dotyczące ich struktury elektronowej i przejść między różnymi poziomami. W tej części autor formułuje też warunki, jakie spełniać powinny te jony. Wskazuje na jony iterbu, emitujące w części widma odpowiadającej spektralnej czułości ogniw słonecznych, które w parze z jonami zapewniającymi dobrą absorpcję w krótkofalowej części widma słonecznego powinny dawać dobrą wydajność konwersji. Zdaję sobie sprawę z ograniczeń jakie stawia wymóg związłości. Tym niemniej styl tej prezentacji będącej zbiorem stwierdzeń prawdziwych ale niepowiązanych ze sobą, jest moim zdaniem nadmiernie lapidarny. Uderzający jest fakt, że autor w żadnym miejscu pracy nie podaje nazw pierwiastków ziem rzadkich, ograniczając się do ich symboli.

Rozdziały 4 i 5 dotyczą badań spektroskopowych (luminescencja i widma wzbudzenia) dwóch układów jonów ziem rzadkich.

Rozdział 4 dotyczy badań jonów ceru, prazeodymu i iterbu w matrycy $Y_4Al_2O_9$. Ta część pracy wykorzystuje współautorską publikację mgr Fetlińskiego w *Journal of Luminescence* (zupełnie niepotrzebnie autor powtarza tu wstęp). Pierwsza część rozdziału dotyczy widm ceru. Następnie badane są mechanizmy i efektywność transferu energii z jonów ceru do jonów prazeodymu. W podrozdziale 4.5 autor bada mechanizmy transferu energii z jonów Pr^{3+} do Yb^{3+} . Czynnikiem ograniczającym wydajność procesów DC/DS w tym układzie jest słaby przekaz energii z jonów ceru do prazeodymu. Autor zauważa też, że poważnym problemem w zastosowaniu jonów ziem rzadkich jest wąskie spektralne pasmo absorpcji związane z przejściami wewnątrz powłoki f i omawia sens użycia ceru jako „uczulacza” (sensitizer) w takich układach.

Rozdział 5 dotyczy badań właściwości luminescencyjnych nanoproszków zawierających jony terbu i iterbu. Autor prezentuje tu wyniki badań luminescencji i widm wzbudzenia uzyskane w poszukiwaniu efektywnego mechanizmu transferu energii z jonów terbu do iterbu i w konsekwencji efektu DC. Właściwości absorpcyjne takiego układu jonów, (a w zasadzie jonów Tb^{3+}) są jednak zdominowane przez absorpcję materiału matrycy (Fig.34). To z góry ogranicza efektywny mechanizm DC (również DS), skoro większość promieniowania o długości fali w zakresie poniżej 400 nm nie wzbudza jonów terbu. Porównanie z wynikami innych autorów, którzy badali układ $Tb^{3+} - Yb^{3+}$ (Zhang i inni, *Applied Physics Letters* 90, (2007) 061914 oraz Ye i inni, *J.Non_Cryst. Sol* 357 (2011) 2268) wskazuje jednak, że również obserwowana przez tych autorów emisja Yb^{3+} w 988 nm jest praktycznie nieobecna w widmach materiałów badanych przez autora niniejszej dysertacji. Zastanawiający jest też brak w widmach wzbudzenia pików o długości fali 488 nm obserwowanego przez ww. autorów. Zachodzi oczywiste pytanie o rolę materiału matrycy. Charakterystyki natężeniowe wskazują na transfer energii z emisją pojedynczych fotonów, co dowodzi niewystępowania zauważalnego efektu DC.

Rozdział 6 dotyczy analizy potencjalnego wykorzystania mechanizmu down-conversion w realnych ogniwach słonecznych. Autor, stosując podejście oparte na zasadzie równowagi szczegółowej wg artykułu Henry’ego z roku 1980, oblicza krzywą wydajności maksymalnej ogniwa przy założeniu mechanizmu DC dla krótkofalowej części widma. Wykorzystuje przy tym najnowsze dane NREL na temat rozkładu widmowego promieniowania słonecznego (widmo AM1.5G). Otrzymana przy dość wyidealizowanych założeniach krzywa pokazuje istotny wzrost wydajności z maksimum dla wartości przerwy energetycznej 1.13 eV w

porównaniu z krzywą bez efektu DC. Wyliczony jest też zysk energetyczny wynikający z użycia mechanizmu DC wynoszący ok. 24% w skali rocznej.

Autor prezentuje w pracy interesujące wyniki zarówno w części pomiarowej (spektroskopia jonów ziem rzadkich) jak i w symulacjach numerycznych (część stricte fotowoltaiczna). Zwłaszcza w tematyce fotowoltaicznej wykazuje dużą wiedzę i wycucie tematyki.

Styl pracy, zwłaszcza rozdziałów 4 i 5, jest stylem lakonicznego artykułu naukowego kierowanego do wąskiej grupy specjalistów. Starej daty recenzent (RB) chętnie widziałby w pracy doktorskiej odrobinę dydaktyzmu.

Redakcja pracy pozostaje wiele do życzenia. W opisie przejść elektronowych autor z rzadka podaje jakich jonów to dotyczy. Wadą całej pracy są zbyt małe a czasem całkiem nieczytelne rysunki (np. Fig. 7, 8, 25, 32, 33). Podpisy pod rysunkami w żaden sposób ich nie tłumaczą (np. Fig.18, 19). By właściwie przypisać widma czytelnik zmuszony jest, wpatrując się w ramkę na rysunku zauważyć indeks dolny przy długości fali (em lub exc). Niektóre z zauważonych usterek:

- Na stronie 32 zdanie zaczynające się od słów „As with advancement of silicon solar cells...” jest niezrozumiałe.
- Co znaczy **reciprocal** excitation spectrum (str.72).
- Niezrozumiałe i moim zdaniem błędne jest umieszczenie ładunku elektronu (q) w mianownikach wzorów 9.11 i 9.13.

Mimo tych wad przedstawiona dysertacja pokazuje, że autor jest ukształtowanym specjalistą w zakresie fotowoltaicznej konwersji energii słonecznej, jak i spektroskopii atomowej. Umiejętnie łączy te dwie dość odległe dziedziny wiedzy i badań. Wnioski z pracy stanowią z pewnością użyteczną wiedzę w poszukiwaniach sposobów zwiększenia wydajności ogniw słonecznych. Praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Bartosza Fetlińskiego do publicznej obrony.

Rajmund Bacwi-