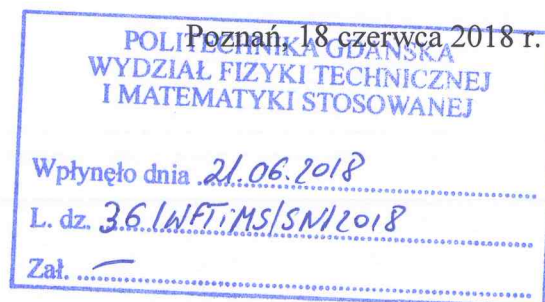




Dr hab. Marcin Ziółek, prof. UAM
Zakład Elektroniki Kwantowej
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Kleina
pt. "Magnetic field effects in dye-sensitized and organic solar cells"**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Kleina poświęcona jest badaniom efektów magnetycznych pojawiających się w dwóch rodzajach ogniw należących do nowych technologii fotowoltaicznych: fotoogniwach sensybilizowanych (uczulanych) barwnikami oraz fotoogniwach organicznych. Praca została wykonana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. PG dr. hab. inż. Waldemara Stampora.

Praca została napisana zwięźle w języku angielskim, liczy 118 stron i zawiera 132 referencji oraz 65 rysunków. Po wstępie znajdują się trzy rozdziały, które można nazwać teoretycznymi. Pierwszy z nich opisuje stany elektronowe w cząsteczkach organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem roli spinów i stanów trypletowych, które są istotne w kontekście oddziaływania z polem magnetycznym. Kolejny rozdział przedstawia zasadę działania fotoogniw sensybilizowanych barwnikami (*Dye-Sensitized Solar Cells - DSSC*) oraz ogniw organicznych ze złączem objętościowym. Rozdział czwarty zawiera szczegółowy opis efektów magnetycznych, których można się spodziewać w fotoogniwach, w tym omówienie oddziaływań związanych z parami elektron-dziura (magnetomodulacja oddziaływań nadsubtelnych oraz mechanizm Δg). Rozdział piąty stanowi opis metod pomiarowych, czyli część dotycząca przygotowania próbek i używanych układów eksperymentalnych. Wreszcie, najważniejszy i najobszerniejszy rozdział szósty zawiera przedstawienie i dyskusję otrzymanych wyników własności fotoogniw i pomiarów

efektów magnetycznych. W pierwszej jego części dotyczącej fotoogniw barwnikowych znajdują się wyniki uzyskane dla dwóch rodzajów nanostruktur półprzewodnikowych fotoanody (nanocząstki i nanorurki), które odbierają i transportują elektrony wstrzyknięte przez barwniki, oraz trzech rodzajów barwników: standardowego barwnika rutenowego N719, nowego zsyntezowanego barwnika z podwójnym kompleksem rutenu B1, oraz organicznego barwnika skwarynowego SQ2, absorbującego w czerwonym zakresie widma. Z kolei w drugiej części tego rozdziału, poświęconej ogniwoom organicznym, omawiane są najpierw fotoogniwa z warstwą skwaryny jako pojedynczym aktywnym materiałem, a następnie ogniwa zbudowane ze złącza objętościowego skwaryny i fullerenu. W obydwu częściach zaprezentowane jest najpierw działanie fotoogniw, a następnie wyniki wpływu pola magnetycznego na względną zmianę fotoprądu (parametr MPC) oraz ich interpretacja. Rozprawa kończy się krótkim, 2-stronicowym podsumowaniem.

Recenzowana praca doktorska zawiera bardzo oryginalne podejście do badań nad fotoogniwami. Pomiarów efektów magnetycznych są tutaj rzadko stosowane, dlatego samo podjęcie takiej tematyki świadczy o odwadze naukowej w podejmowaniu nowych i trudnych prac badawczych oraz gotowości na stosowanie niekonwencjonalnej analizy ich wyników. Autor w swojej rozprawie wykazuje się biegłością w zakresie konstrukcji i działania dwóch układów do pomiarów efektów magnetycznych: jednego stosowanego dla ogniw barwnikowych i drugiego do ogniw organicznych (z możliwością przeprowadzenia pomiarów temperaturowych). Dogłębnie rozważa występujące efekty magnetyczne, stosując zaawansowaną analizę wyników i porównując otrzymane zależności z przewidywaniami kilku szczegółowych modeli opisujących możliwe oddziaływanie magnetyczne w układach z cząsteczkami organicznymi. Wreszcie, bardzo dobrze porusza się w zakresie budowy, zasady działania i charakteryzowania badanych przez siebie ogniw słonecznych. Tutaj również skorzystał z niekonwencjonalnych rozwiązań konstrukcyjnych, np. zastosował syntetyzowane oddzielnie nanorurki z tlenku tytanu jako alternatywną do nanocząstek strukturę półprzewodnikową do przyczepienia barwników oraz użył skwarynę zamiast typowych polimerów jako składnik mieszanki z fullerenem (PCBM) w ogniwach organicznych. W efekcie

autorowi udało się, dzięki uzyskanym wynikom, wyciągnąć wiele ciekawych wniosków dotyczących samych fotoogniw, które mogą przyczynić się lepszemu zrozumienia ich działania, a tym samym poprawy ich wydajności.

Z osiągnięć przedstawionych w rozprawie warto wyróżnić badania efektów magnetycznych dla fotoogniw barwnikowych. Dzięki zastosowaniu układów, w których występowały odmienne odległości separacji (promienia) par elektron-dziura (nanocząstki i nanorurki, barwniki o obliczonej różnej odległości donora elektronu od powierzchni tlenku tytanu) obniżenie fotoprądu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego można było wytłumaczyć mechanizmem Δg . Niezależnie od tego, na ile były to z góry zaplanowane strategie, a na ile wynikały z zastosowania materiałów, którymi aktualnie zajmowały się grupy badawcze współpracujące z autorem rozprawy, przyniosły pozytywny skutek w postaci dodatkowego parametru weryfikującego możliwe modele tłumaczące zjawisko. Co więcej, otrzymane wyniki badań magnetycznych dla fotoogniw barwnikowych potwierdziły, że musi występować dla nich stan przejściowy, w którym elektron w półprzewodniku jest związany z dziurą w barwniku siłami kulombowskimi. Istnienie takiego stanu postulowane jest niektórych najnowszych pracach na temat fotoogniw barwnikowych na podstawie czasowo-rozdzielczych pomiarów dynamicznych metodami elektrycznymi i optycznymi.

Poniżej przedstawię kilka moich drobnych uwag dotyczących rozprawy, które jednak w żadnym stopniu nie wpływają na moją jednoznacznie pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej. Część z tych uwag może być przedyskutowana w trakcie obrony rozprawy:

- 1) W pracy brakuje mi określenia statystyki parametrów fotowoltaicznych (J_{sc} , V_{oc} , FF i PEC) wytworzonych i porównywanych między sobą fotoogniw. Zazwyczaj tego typu próbki, wykonywane „ręczną” metodą, wykazują dosyć duży rozrzut wartości tych parametrów, znacznie przekraczający ostatnie miejsce znaczące wartości liczbowych zestawianych w tabelach w rozprawie. Warto byłoby przynajmniej podać, ile ogniw tego samego typu było wytworzonych, i czy podane wartości przedstawiają średnią, czy parametry najlepszego ogniwa.

- 2) Istotne byłoby również wyjaśnienie, w jaki sposób zostały oszacowane niepewności pomiarowe względnych zmian fotoprądu pod wpływem pola magnetycznego (parametr MPC na wykresach 6.11, 6.19 i 6.23). Czy pomiary były wykonywane kilkakrotnie dla różnych próbek? Czy pojedynczy skan pola magnetycznego wykonywany był dla tej samej próbki? Bardzo wysoka precyzja wyznaczania względnych zmian fotoprądu (ułamki procenta) znacznie przewyższa typowy rozrzut wartości prądu J_{sc} pomiędzy takimi samymi ogniwami.
- 3) W drugim akapicie na str. 67 autor rozprawy podaje, że transport elektronów przez nanocząstki (NP) tlenku tytanu jest znacznie szybszy niż przez nanorurki (NT), powołując się na dane literaturowe. Szybkość transportu silnie zależy od gęstości stanów pułapkowych, która z kolei może różnić się w zależności od użytej metody syntezy nanostruktur. Ciekawe jest więc, czy autor próbował eksperymentalnie potwierdzić różnice w szybkości transportu ładunku w obydwu nanostrukturach dla swoich fotoogniw.
- 4) Zdanie w drugim akapicie na str. 31 brzmi: „The processes leading to the photocurrent generation (indicated by green arrows) occur much faster than the limiting processes (...)”. Sprawia ono wrażenie, jakby te procesy oznaczone na zielone były znacznie szybsze od konkurencyjnych procesów rekombinacji dla wszystkich fotoogniw barwnikowych, tymczasem dotyczy to tylko najbardziej wydajnych fotoogniw. W wielu przypadkach to właśnie niedostateczna szybkość pożądaných procesów i wystąpienie niepożądaney rekombinacji ładunku jest źródłem zmniejszenia fotoprądu w ogniwie.
- 5) W kilku miejscach można zwrócić uwagę na pewne drobiazgi edycyjne:
 - w niektórych rozdziałach podrozdziały są numerowane, w innych nie;
 - czasami rysunki lub tabele umieszczone są dość daleko od tekstu, w którym się je omawia (np. tabela 6.5 jest omawiana na str. 74, a znajduje się dopiero na str. 78), albo przed rozdziałem, którego dotyczą (np. rys. 2.9 i 3.6);
 - wzór na MPC podany jest dwukrotnie, z nieco innymi symbolami (wzór 6.1 i 6.5).

Na bardzo pozytywną ocenę zasługuje dorobek naukowy autora rozprawy. Mgr inż. Maciej Klein jest współautorem 11 publikacji naukowych w następujących bardzo dobrych i dobrych



czasopismach: Journal of Materials Chemistry C (Impact Factor IF=5.3), Scientific Reports (IF=4.3), Physical Chemistry Chemical Physics (IF=4.1), Dyes and Pigments (IF=3.5), Organic Electronics (IF=3.4), Separation and Purification Technology (IF=3.4), Solid State Ionics (IF=2.4), Polyhedron (IF=1.9), Physica Status Solidi A (IF=1.8) oraz International Journal of Photoenergy (IF=1.3). W trzech spośród tych prac jest on pierwszym współautorem, w tym w dwóch w czasopismach o największym współczynniku IF, w których jednocześnie zawarte są najważniejsze wyniki recenzowanej pracy doktorskiej. Poza tym, mgr inż. Maciej Klein jest również współautorem dwóch rozdziałów w książkach w języku angielskim i polskim.

Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Kleina jest bardzo pozytywna. Praca stanowi oryginalny wkład w nowoczesną i interdyscyplinarną tematykę badań nad układami fotowoltaicznymi. Autor swobodnie porusza się w wielu, często dość odległych od siebie, zagadnieniach z dziedziny fizyki, chemii i inżynierii materiałowej, formułując ciekawe wnioski i znajdując nieoczywiste korelacje. Wszystko to potwierdza umiejętność prowadzenia przez niego pracy naukowej na wysokim poziomie i o dużym nowatorstwie. Rozprawa spełnia wszystkie wymogi dla prac doktorskich określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r.* (tekst jednolity: Dz.U. 2014 poz. 1852 z późniejszymi zmianami), dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Macieja Kleina do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie pracy doktorskiej przez Radę Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Zaplanowanie i zrealizowanie ambitnych celów w trudnej i złożonej tematyce badań, wymagającej wielu nietypowych rozwiązań eksperymentalnych i niekonwencjonalnej analizy wyników, świadczy o ponadstandardowym charakterze rozprawy. Wreszcie, na uwagę zasługuje również ponadprzeciętny dorobek publikacyjny mgr. Macieja Kleina, który zgromadził w ostatnich 6 lat.

M. Ziółek

Marcin Ziółek