

Dr hab. Ewa Gondek, prof. PK
Katedra Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska
ul. Podchorążych 1
30-086 Kraków

Kraków 2024-11-18

*Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgra Wojciecha Macha
pt. „Procesy fizyczne warunkujące trwałość i sprawność energetyczną polimerowych
ogniw słonecznych”*

Recenzja manuskryptu pracy doktorskiej została przygotowana na zlecenie przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Pana Profesora dr hab. Wojciecha Satuły.

Praca doktorska Pana mgr Wojciecha Mech została zrealizowana w dyscyplinie fizyka pod kierunkiem promotora, Pana prof. dr hab. Krzysztofa P. Korony. Manuskrypt pracy doktorskiej został napisany w języku polskim.

Część badań pracy doktorskiej została zrealizowanych w ramach projektu „Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego i superkondensatora przeznaczone do zastosowań specjalnych” sfinansowanego z programu TECH-MATSTRATEG Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, grant nr TECH-MATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018.

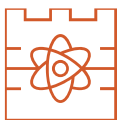
Sylwetka naukowa pana mgr Wojciecha Mech, na podstawie danych zawartych w manuskrypcie pracy doktorskiej oraz wykazanych w bazie SCOPUS.

Doktorant w sekcji 6. Wykaz publikacji autora rozprawy wykazał 13 artykułów naukowych, których jest współautorem. W trzech artykułach występuje na pozycji pierwszego autora. Wszystkie z wykazanych artykułów są związane z tematyką badawczą, w której osadzona jest oceniana praca doktorska. Natomiast ścisły związek ma z nią 5 wymienionych artykułów.

Z tekstu manuskryptu można się dowiedzieć, że Doktorant odbył staż naukowy w laboratorium Conn Center for Renewable Energy Research na University Louisville w Kentucky w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej w okresie lipiec-sierpień 2023 roku. Ponadto Doktorant brał udział w grantie TECH-MATSTRATEG Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Baza SCOPUS, na dzień sporządzenia recenzji, wykazała 13 prac współautorstwa Pana mgr Wojciecha Mecha, które łącznie mają 79 cytowań, co daje indeks Hirscha $h=6$. Z wyłączeniem autocytowań wszystkich współautorów pozostają 52 cytowania a indeks Hirscha wynosi wówczas $h=5$.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że Pan mgr Wojciech Mech spełnia z naddatkiem wymagania bibliometryczne, jakie stosowna ustawa stawia pracom doktorskim.



Tematyka rozprawy doktorskiej

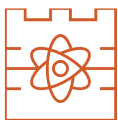
Fotowoltaika jest jednym z filarów energetyki odnawialnej a jej rola w miksie energetycznym stale rośnie. Chociaż aktualnie eksploatowane instalacje fotowoltaiczne bazują głównie na fotoogniwach krzemowych, których koszty wytwarzania osiągnęły akceptowalnie niskie ceny, to poszukiwane są nowe rozwiązania, które mogą okazać się jeszcze bardziej atrakcyjne cenowo a ich produkcja nie będzie tak obciążająca dla środowiska naturalnego jak produkcja fotoogniw krzemowych. Warunki te mogą potencjalnie spełniać fotoogniwa organiczne, dla których w ostatnich latach osiągnięto znaczny postęp w zakresie wydajności. Obecnie najwyższe wydajności fotoogniw organicznych to 19,2 % wobec 27,3 % wydajności fotoogniw krzemowych monokrystalicznych. Grupy badawcze w swych badaniach koncentrują się głównie na osiąganiu wyższych wydajności fotoogniw. Stąd poszukują nowych materiałów i kompozycji materiałowych do ich budowy, starają się zastosować korzystne architektury o optymalnych parametrach. Takie kierunki są często priorytetowe a poprawa wydajności staje się faktem medialnym.

Recenzowana praca doktorska jest osadzona w tematyce fotowoltaiki organicznej. Jej autor, pan mgr Wojciech Mech w swoich badaniach też poszukiwał kompozycji materiałowych pozwalających osiągać wysokie efektywności budowanych komórek fotowoltaicznych. Jednakże nie poprzestał na tych poszukiwaniach lecz badał również stabilność długookresową wytwarzanych przez siebie komórek fotowoltaicznych. Realizacja takich badań wymaga ogromnego nakładu pracy i żelaznej dyscypliny a wyniki często nie są tak spektakularne jak w pierwszym przypadku. Tematykę badawczą podjętą przez Doktoranta uznaję za aktualną i ważką z punktu widzenia rozwoju fotowoltaiki organicznej.

Po zapoznaniu się z tekstem manuskryptu pracy doktorskiej pana Wojciecha Mecha stwierdzam, że jest to praca interdyscyplinarna, spełniająca przy tym warunki dla zakwalifikowania jej tematyki do dyscypliny nauki fizyczne.

Z przykrością stwierdziłam, że w tekście recenzowanej dysertacji pracy doktorskiej nie został jednoznacznie wyartykułowany cel i zakres pracy doktorskiej. Zwyczajowo, dla przedstawienia celu, zakresu pracy doktorskiej oraz postawionych tez zamieszczany jest w dysertacji osobny jej rozdział, który powinien następować po części wstępnej pracy, która jest efektem badań literaturowych. Podsumowanie w dysertacji badań literaturowych służy przybliżeniu czytelnikowi tematyki badawczej pracy doktorskiej, wskazaniu istotnych problemów tej tematyki badawczej i wyprowadzeniu celu pracy oraz postawieniu tez. Niestety, recenzowana dysertacja takiego rozdziału nie zawiera a postawiony przez doktoranta cel jego pracy doktorskiej można starać się odczytać jedynie z niektórych fragmentów jej tekstu.

We Wstępie Doktorant napisał: „*Motywacją tej pracy doktorskiej były dwa najważniejsze aspekty dowolnego typu ogniw słonecznych: zwiększanie wydajności i poprawa stabilności.*” W ostatnim akapicie tej części manuskryptu Doktorant odnosi się do opublikowanych artykułów naukowych, których jest współautorem. Z tekstu tego



akapitu można dowiedzieć się, że w zrealizowanych badaniach skupiał się on na zjawiskach fizycznych wpływających na wydajność i degradację fotoogniw a Jego badania dotyczyły nowych materiałów półprzewodnikowych (imin i tiazoli), polianiliny jako warstwy blokującej elektrony, nowych pochodnych fullerenów jako materiałów akceptorowych, kopolimerów donorowych, materiałów katodowych, technik produkcyjnych oraz łączenia ogniw organicznych i krystalicznych GaN. Ponadto przedmiotem badań były trójskładnikowe warstwy aktywne.

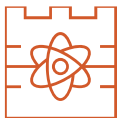
W przypadku polianiliny, pochodnych fullerenowych i materiałów katodowych zrealizowanym wątkiem badawczym była analiza tempa degradacji ogniw. W mojej ocenie przede wszystkim ten wątek badawczy jest spójny z tematem pracy doktorskiej.

Oczekuję, że Doktorant w trakcie obrony swego doktoratu przedstawi jasno sformułowany cel pracy doktorskiej i jej tezy.

Struktura i zawartość pracy

Objętość recenzowanej dysertacji wynosi 218 stron i podzielona została na 7 numerowanych rozdziałów. Na dysertację składają się trzy zasadnicze rozdziały; drugi, trzeci i czwarty. Pozostałe rozdziały, to: 1. Wstęp, 5. Podsumowanie, 6. Wykaz publikacji autora rozprawy i 7. Literatura.

Rozdział 2 zgodnie z jego tytułem: „*Wprowadzenie teoretyczne*„, wprowadza czytelnika w tematykę pracy doktorskiej. Doktorant na stronach tego rozdziału przedstawia kolejno zalety promieniowania słonecznego jako nieograniczonego źródła energii i jego właściwości po dotarciu do powierzchni Ziemi. Następnie przechodzi do rodzajów fotoogniw słonecznych, zwracając uwagę na ich rozwój na przestrzeni lat. Przy okazji demonstrowe również postęp w zakresie wytwarzanych przez siebie fotoogniw od chwili rozpoczęcia studiów doktoranckich (rys.2.2.2). Następnie wyjaśnia właściwości elektryczne i optyczne półprzewodników organicznych po czym przechodzi do opisu zasady działania fotoogniw organicznych prostych i odwróconych. Definiuje parametry elektryczne fotoogniw i wyjaśnia ich sens posługując się charakterystykami prądowo-napięciowymi. W przedostatniej Sekcji tego rozdziału przybliżane są czytelnikowi zjawiska fizyczne i chemiczne powodujące starzenie komórek fotowoltaicznych. Przedostatnią sekcją tego rozdziału jest Sekcja 2.8 zatytułowana „*Trójskładnikowa warstwa potrójna*”, w której omawiany jest sposób zwiększenia zakresu absorpcji promieniowania słonecznego poprzez zastosowanie trójskładnikowych warstw absorpcyjnych (dwa donory i jeden akceptor, bądź dwa akceptory i jeden donor). Zastanawiającym jest, dlaczego Doktorant w tytule tej sekcji użył przyimka „potrójna”? Rozdział 2 kończy sekcja 2.9 zatytułowana „*Dodatki do rozpuszczalnika – separacja faz donor:akceptor*”, w której zgodnie z tytułem przedstawiane jest zagadnienie modyfikacji stosowanych rozpuszczalników w celu uzyskania efektu formowania się osobnych faz materiałów w warstwie aktywnej i powstawania domen o optymalnych wielkościach. Jednocześnie pożądanym jest, aby podczas formowania warstwy aktywnej dochodziło do



tworzenia gradientów koncentracji domen, których odpowiednie rozkłady będą sprzyjać odprowadzaniu ładunków elektrycznych do elektrod.

Rozdział 3 ma tytuł „Techniki badawcze”. Czytelnik może zatem oczekiwać, że będą w nim zaprezentowane metody pomiarowe, które Doktorant stosował w swoich badaniach. Natomiast pierwsza Sekcja 3.1 tego rozdziału dotyczy nakładania warstw metodą spin-coating’u a druga Sekcja 3.2 dotyczy procedur wytworzenia fotoogniw. Uważam, że treści obu tych sekcji, wypełniających ponad 1/3 objętości Rozdziału 2, powinny być przeniesione do Rozdziału 3, w którym Doktorant przedstawia wyniki swoich badań. Pozostałe sekcje Rozdziału 3 prezentują metody pomiarowe, jakie Doktorant stosował w swoich badaniach. Przedstawiony został sposób pomiarów fotoelektrycznych wytwarzanych fotoogniw, opisane zostały sposoby pomiaru widm absorpcyjnych i charakteryzacji warstw z użyciem kontrastu interferencyjno-różniczkowego. Ponadto opisana została mikroskopia siła atomowych (AFM), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów i transmisyjna mikroskopia elektronowa.

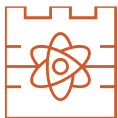
Zasadniczą częścią recenzowanej pracy doktorskiej Pana mgr Wojciecha Mecha jest Rozdział 4, zatytułowany „Wyniki doświadczeń”. Zrealizowane przez Doktoranta badania mają charakter wielowątkowy i dotyczyły one:

- (i) wpływu wygrzewania warstwy aktywnej na charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa i stąd na jego parametry fotoelektryczne,
- (ii) zastosowań w warstwie aktywnej nowych materiałów akceptorowych w postaci indenowych pochodnych fullerenów C_{60} i C_{70} ,
- (iii) zastosowań w strukturach komórek fotowoltaicznych trójskładnikowych warstw aktywnych z różnymi proporcjami akceptorów,
- (iv) wpływu dodatków (modyfikatorów) do rozpuszczalników na separację faz donor-akceptor,
- (v) fotoogniw o konstrukcji odwróconej a w szczególności wpływu rodzaju warstwy przewodzącej elektrony (ETL) na ich właściwości oraz badań porównawczych fotoogniw o konstrukcji odwróconej z fotoogniwami o konstrukcji prostej, zawierających warstwy aktywne PTB7-Th:PC70BM z akceptorem fullerenowym oraz PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 z akceptorem niefullerenowym.

W Rozdziale 4 dysertacji, na 110 stronach Doktorant opisał zrealizowane przez siebie działania, jakie wykonał realizując powyższe wątki badawcze i otrzymane wyniki.

Metodyka badań

Recenzowana praca doktorska jest pracą eksperymentalną, obejmującą badania technologiczne i pomiarowe. Przedmiotem badań Doktoranta były organiczne komórki fotowoltaiczne o budowie prostej i odwróconej z tym, że większość swojej aktywności poświęcił ogniwom prostym. Z tytułu ocenianej pracy doktorskiej można wnioskować, że głównym celem badań Doktoranta było zbadanie wpływu użycia wybranych



materiałów i parametrów technologicznych na sprawności energetyczne oraz długookresowe stabilności wytwarzanych komórek fotowoltaicznych.

Z tekstu manuskryptu wyłaniają się dwie zasadnicze tezy:

- (1) sprawność fotoogniwa zależy od efektywności procesu rozdzielenia ładunków elektrycznych, a ten proces jest uwarunkowany doбором materiałów o odpowiednich poziomach energetycznych i odpowiedniego ich użycia w strukturze komórki fotowoltaicznej,
- (2) pozostałość rozpuszczalnika i jego modyfikatora, jak również i wilgoci z powietrza wpływają destrukcyjnie na długookresową stabilność komórki fotowoltaicznej.

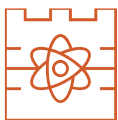
Z tekstu recenzowanego manuskryptu wynika, że aktywność badawcza Pana mgr Wojciecha Macha w trakcie realizacji pracy doktorskiej skupiona była przede wszystkim na weryfikacji tych tez. Poszukując optymalnej kompozycji warstwy aktywnej testował proporcje materiałów akceptorowych i donorowych, co doprowadziło Go do opracowania trójskładnikowej warstwy aktywnej, zbudowanej z materiału donorowego i dwóch materiałów akceptorowych. Dla optymalnej kompozycji warstwy aktywnej uzyskał sprawność wynoszącą 9,2 %. Osiągnięcie to zostało poprzedzone badaniami dotyczącymi:

- (i) wpływu temperatury wygrzewania struktury na usuwanie rozpuszczalnika a zwłaszcza jego modyfikatora,
- (ii) wpływu temperatury wygrzewania na morfologię warstwy aktywnej, zwłaszcza na separację faz donor/akceptor,
- (iii) wpływu rodzaju materiałów akceptorowych, w tym fullerenowych na sprawność fotoogniwa,
- (iv) wpływu dodatków do modyfikatora na powstawanie gradientowego rozkładu akceptora w warstwie aktywnej.

Uwieńczeniem tych badań jest opracowanie przez Doktoranta trójskładnikowej warstwy aktywnej o składzie PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM)=1:(1:0,75), zastosowanej w komórce fotowoltaicznej o konfiguracji prostej.

Doktorant wytworzył wiele komórek fotowoltaicznych z zastosowaniem różnych procesów technologicznych, które testował pod kątem stabilności długookresowej, gdy wystawione były one na warunki otoczenia. Badaniom tym poddane były praktycznie wszystkie wytworzone komórki fotowoltaiczne a efektem tych badań były charakterystyki wpływu czasu starzenia komórki fotowoltaicznej na jej parametry elektryczne i sprawności energetyczne. W badaniach starzeniowych komórki fotowoltaiczne nie były poddane oddziaływaniu promieniowania słonecznego.

Doktorant wytwarzając warstwy aktywne badał ich właściwości absorpcyjne metodą spektrofotometrii transmisyjnej, widma wydajności kwantowej wyznaczał metodą transmisyjną z użyciem monochromatora, topografie powierzchni badał metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) w trybach bezkontaktowym i przerywanego kontaktu, o składzie chemicznym powierzchni wnioskował na podstawie widm XPS, tj.



rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Skład chemiczny warstw badany był z użyciem mikroskopu elektronowego z przystawką EDS. Optyczna jakość warstw badana była z użyciem mikroskopu optycznego z kontrastem interferencyjno-różniczkowym (z kontrastem Namorskiego). Charakterystyki prądowo napięciowe rejestrowane były w standardowym układzie pomiarowym.

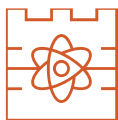
Zastosowaną przez Doktoranta metodykę badawczą, jak i zastosowane metody badawcze oceniam pozytywnie. Jednakże mam pewien niedosyt odnośnie wyjaśnienia przyczyn niestabilności fotoogniów w długich okresach czasu. Doktorant postawił tezę, że głównymi przyczynami są pozostałości rozpuszczalnika, głównie modyfikatora oraz wpływ wody zawartej w powietrzu, która wnika do warstwy aktywnej. Doktorant o wpływie tych czynników na stabilność komórek fotowoltaicznych wnioskuje na podstawie zmiany parametrów elektrycznych fotoogniów. Nasuwa się zatem pytanie, dlaczego nie wykonywał badań FTIR, które mogłyby jednoznacznie potwierdzić te tezy.

Prezentacja i dyskusja wyników

Wyniki swoich badań Doktorant zaprezentował na 65 rysunkach, których jakość oceniam jako dobrą. Na 15-tu rysunkach zaprezentowane zostały charakterystyki prądowo-napięciowe wytworzonych organicznych ogniw fotowoltaicznych. Na każdym z rysunków przedstawionych zostało kilka charakterystyk prądowo-napięciowych. Dyskusje prezentowanych wyników i ich interpretację uważam za właściwe. Wyniki uzyskane dla wytworzonych fotoogniów tj. parametry charakteryzujące fotoogniwo, czasy degradacji, dla ogniw wygrzewanych w różnych temperaturach, dla różnych modyfikatorów do rozpuszczalnika, oraz dla różnych zawartości akceptora zestawiał w 20 tabelach. Zestawienia te ułatwiają czytelnikowi porównanie otrzymanych przez doktoranta wyników. Zamieszczone schematy struktur fotowoltaicznych i prezentowane obrazy mikroskopowe są czytelne. Wykresy zostały wykonane w kolorze, co ułatwia ich odbiór przez czytelnika. Jednakże na niektórych rysunkach legendy są słabo widoczne. Interpretację przedstawianych wyników uznaję generalnie za właściwą.

Bibliografia i jej wykorzystanie

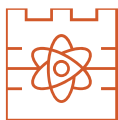
Bibliografia zamieszczona w manuskrypcie pracy doktorskiej Pana mgr Wojciecha Mecha liczy 428 pozycji. W Sekcji 7. *Literatura* doktorant nie zawarł prac, których jest współautorem. Prace swojego współautorstwa doktorant przedstawił we wcześniejszej Sekcji 6, zatytułowanej „Wykaz publikacji autora rozprawy”. 163 pozycje bibliograficzne są z ostatnich 5-ciu lat. Świadczy to o aktualności tematyki badawczej podjętej przez Doktoranta. Tak ogromna liczba pozycji bibliograficznych w moim przekonaniu nie jest uzasadniona. Wiele z pozycji bibliograficznych jest cytowanych grupami. Uważam, że Doktorant powinien dokonać selekcji pozycji bibliograficznych i zamieścić jedynie najważniejsze z nich. Jednakże pomimo tego zastrzeżenia dobór bibliografii i jej wykorzystanie w manuskrypcie pracy doktorskiej oceniam pozytywnie.



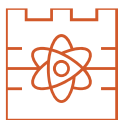
Uwagi i komentarze

W trakcie lektury manuskryptu pracy doktorskiej Pana mgr Wojciecha Mecha napotyka się wiele błędów literowych i gramatycznych. W pierwszej części manuskryptu, tj. w Rozdziałach 2 i 3 jest ich stosunkowo niewiele w porównaniu z tym, co można napotkać w Rozdziale 4, w którym niestety im dalej tym gorzej. Ze względu na dużą liczbę błędów literowych gramatycznych nie wymienię ich w tekście recenzji. Ponadto tekst manuskryptu zawiera wiele przekłamań, które jak podejrzewam mogą być efektem ingerencji edytora Word. Niewątpliwie większość występujących w tekście błędów literowych, gramatycznych i przekłamań mogłaby być poprawiona po uważnym przeczytaniu manuskryptu w wersji papierowej. W poniższej tabeli zestawiam niektóre z zauważonych przekłamań oraz komentarze i uwagi, jakie nasunęły mi się w trakcie lektury manuskryptu.

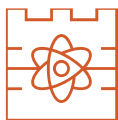
Lp.	Nr strony	Uwagi i komentarze
1	10	W manuskrypcie jest napisane: „..., natomiast podczas projektowania ogniw fotowoltaicznych wygodniej myśleć jest o energii fotonów w elektronowoltach (eV)...” A może wystarczyłoby napisać, że energię fotonów wygodnie jest przedstawiać w elektronowoltach?
2	10	Doktorant napisał: „Rozwój fotowoltaiki dąży do zwiększenia wydajności istniejących ogniw...”. Pozwalam sobie w tym miejscu zauważyć, że istniejące, czyli wytworzone ogniwa mają już określone wydajności, które z czasem mogą ulec pogorszeniu. Natomiast sam rozwój fotowoltaiki jest ukierunkowany na usprawnianie istniejących typów fotoogniw i przez to zwiększanie ich wydajności. Polega on również na opracowywaniu nowych typów fotoogniw.
3	15	Doktorant napisał: „Wiązani π tworzenia są przez atomy węgla...”. Przypuszczam, że powinno być napisane: „ <i>Wiązania π tworzone są przez atomy węgla...</i> ”.
4	16	Doktorant napisał: „oraz kolejny orbital antyciżowy π^* o wyższej energii (rys.2.3.3A).” Myślę, że powinno być napisane „ <i>orbital antywiązący</i> ” zamiast „ <i>orbital antyciżowy</i> ”.
5	16	Jest napisane: „..., Wybudzony elektrony i dziury są” a w trzeciej linii poniżej można przeczytać: „ <i>nieorganicznych energia wiązania ekscytynu jest małą małą rzędu kilku- kilkudziesięciu meV</i> ”.
6	28	Jest napisane: „Warstwa donorowa miała grubość niecałych 50 nm,...”. To jest mocno nieprecyzyjne stwierdzenie.
7	32	Doktorant napisał: „Na warstwie aktywnej znajduje się katoda, metaliczna warstwa o grubości zwykle setek nanometrów. Warstwa metalu jest ciągła,



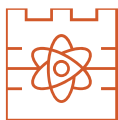
		<i>przykrywa całą powierzchnię warstwy aktywnej ogniwa organicznego.” W tym miejscu nasuwa się pytanie: jaką rolę w strukturze fotoogniwa odgrywa gruba warstwa metaliczna?</i>
8	33	Rys. 2.5.1 błędnie nazwane elektrody.
9	34	Doktorant napisał: „Wykorzystuje się np. roztwory ZnO lub TiO _x .” Pragnę zauważyć, że oba tlenki będąc bardzo odpornymi chemicznie są nierozpuszczalne, stąd zamiast o ich roztworach należałoby mówić o ich zawiesinach, tj. o zolach. Dwie linijki dalej można przeczytać: „...warstwy PEDOT:PSS, która może wyciągać wodę z powietrza...” To jest jakiś żargonowy zwrot.
10	44	Doktorant napisał: „W przypadku badanych próbek w rozprawie doktorskiej konstrukcja ogniwa chroni warstwy organiczne przed promieniowaniem UV (światło do ogniwa przechodzi przez szklane podłoże), a enkapsulacja zabezpiecza próbkę przed powietrzem.” W tym miejscu pojawia się pytanie; z jakiego szkła wykonane były podłoża? Jeśli było to szkło sodowo-wapniowe, to pozwalam sobie zauważyć, że tego typu szkła, jak np. szkła podłożowe mikroskopowe transmitują praktycznie cały zakres promieniowania słonecznego, tj. od 300 nm w górę.
11	46	Jest napisane: „których zadaniem jest absorpcja w niskich energiach (podczerwieni i czerwieni), jednak tracona jest wtedy część światła w wysokich <u>energii</u> , absorbowana przez pochodne fullerenowe C70 [236], [237].” W tym miejscu Doktorant zastosował jakiś dziwny skrót myślowy.
12	47	Jest napisane: „Materiały donorowe nie różnią się diametralnie widmami i kształt jest podobny tylko są przesunięte w energii.” Tutaj również zastosowano skrót myślowy.
13	52	Doktorant napisał: „W moich badaniach sprawdzany był właśnie wpływ dodatków do rozpuszczalnika na gradient dystrybucji materiałów donorowych i akceptorowych wzdłuż grubości warstwy aktywnej.” W tym miejscu powinna być raczej mowa o gradiencie koncentracji materiałów a nie o ich dystrybucji a w drugiej części tego zdania należało odwołać się raczej do przekroju warstwy a nie do długości wzdłuż grubości.
14	70	Doktorant napisał: „W przypadku spektrofotometru jednowiązkowego należy zmierzyć samo podłoże warstwy lub <u>pustą kuwetę</u> , aby po odjęciu uzyskać widmo czystej badanej substancji bez sygnału od medium, na którym jest osadzona lub zawarta.” Dla uzyskania sygnału odniesienia należy wykonać



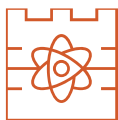
		pomiar nie dla pustej kuwety ale dla kuwety z odczynnikiem, w którym zdyspergowano/rozpuszczono badany materiał.
15	71	Doktorant napisał: „ <i>Widma wydajności kwantowej również wykreślano w dziedzinie elektronowoltów, aby były wygodne do porównywania z widmami absorpcji.</i> ” A może lepiej byłoby użyć określenia: <i>w funkcji energii fotonów wyrażonej w elektronowoltach?</i>
16	81	Doktorant napisał: „ <i>Dla wiązki elektronów przyspieszonych napięciem 100 kV długość fali wynosi 0,004 nm...</i> ” Czy Doktorant miał tutaj na myśli fale de Broglie’a?
17	83	Jest napisane: „ <i>Następnie ze środka każdej próbki wycięto małe paski o rozmiarze 7x3 mm.</i> ” Jednostką powierzchni użytą w tym miejscu powinien być 1 mm^2 a nie 1 mm.
18	84	Jest napisane: „ <i>Chlorobenzen ma dość niską temperaturę parowania 132 °C oraz wysoką prężność par nasyconych, przez co jego usunięcie stosunkowo łatwe podczas wygrzewania...</i> ”. Przekłamanie, powinno być „ <i>jego usunięcie jest</i> ”
19	86	Jest napisane: „ <i>...po czym następował powoli spadek FF. Może być to zarówno poprawa separacji faz donor:akceptor, jednak prawdopodobne jest że mogą być już to rezultat spowolnionej degradacji warstwy aktywnej po wygrzaniu...</i> ”
20	89	Doktorant napisał: „ <i>Analizując pomiary starzeniowe widoczne jest, że próbka niewygrzana degraduje się znacząco szybciej, mając klasyczny zanik eksponencjalny.</i> ” Komentarz ten odnosi się do rysunku 4.1.5, na którym nie przedstawiono aproksymacji punktów pomiarowych. Co to jest klasyczny zanik eksponencjalny?
21	91	Doktorant komentując zmiany parametrów fotoogniwa na skutek wygrzewania napisał: „ <i>Zmiana po wygrzaniu wskazuje na degradację materiałów organicznych przez resztki rozpuszczalników.</i> ” Jednakże nie podał na czym ta zmiana mogła polegać. W przedostatnim zdaniu na tej samej stronie można też przeczytać: „ <i>Resztki rozpuszczalnika wpływają głównie na spadek FF...</i> ”
22	92	Jest napisane: „ <i>Widoczny jest też duży wzrost oporu szeregowego w postaci <u>wywłaszczenia</u> się krzywej diodowej w wysokich dodatnich napięciach.</i> ” O wzroście oporu wewnętrznego można wnioskować na podstawie przebiegu charakterystyki prądowo-napięciowej w pewnym jej zakresie (rys. 2.6.2). Ten sam błąd, tj. „ <i>wywłaszczenia</i> ” jest na stronie 136.



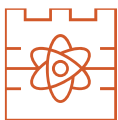
23	93	Jest napisane: „ <i>Wydajność rośnie <u>równo</u> wraz z temperaturą wygrzewania...</i> ”. Ja pominęła bym wyraz równo.
24	94	Jest napisane: „ <i>Dla referencyjnej niewygrzanej próbki widoczna jest najniższa wydajność 5,3%, spowodowana głównie niskim współczynnikiem wypełnienia. Widoczny jest <u>charakterystycznych</u> dla słabych lub zdegradowanych ogniów S-shape <u>wraz wysokimi oporami wewnętrznymi</u>.</i> ” Czy to na pewno współczynnik wypełnienia powoduje niskie wydajności? W dalszej części tekstu na tej samej stronie można przeczytać: „ <i>Wydaje się więc, że temperatura 90°C jest minimalną wartością, aby usunąć resztki rozpuszczalnika CB+2%CN,...</i> ” Uważam, że dylemat ten mogły rozstrzygnąć np. badania FTIR.
25	105	Jest napisane: „ <i>Powierzchnia warstw aktywnych PTB7-Th:fulleren została <u>przebrana</u> mikroskopią sił atomowych (AFM).</i> ” Na rys.4.2.3 (prawa strona) przedstawione są wyniki pomiarów szorstkości warstw. W tym miejscu nasuwają się pytania: z jak dużych powierzchni wyznaczone były szorstkości i jaki promień krzywizny miała igła (tip) AFM’u?
26	107-108	Zamieszczone na obu stronach rysunki mają taką samą numerację 5.2.5.
27	111	Doktorant komentując wzrost napięcia obwodu otwartego dla próbki 60IPH napisał, że „ <i>Efekt jest bardzo korzystny, ponieważ niewielki wzrost napięcia wpływa silnie na wzrost wydajności</i> ”. W tym miejscu nasuwa się pytanie, czy tak jest na pewno? Przecież wzrost napięcia obwodu otwartego spowodowany wzrostem różnicy poziomów HOMO-LUMO oznacza zawężenie zakresu widma promieniowania słonecznego, które może podlegać w fotoogniwie konwersji na energię elektryczną.
28	115/116	Doktorant komentując rysunki 4.2.10 i 4.2.11 napisał: „ <i>Wyniki unormowanych wydajności ekstrapolowano funkcją eksponentyjalną, aby odczytać lub oszacować wartości czasów degradacji T80,</i> ” Wyniki te nie były ekstrapolowane ale aproksymowane. Jak wynika z rys. 4.2.12 jedynie eksponenta wyznaczona dla fotoogniwa z IPH mogła być ekstrapolowana na zakres dłuższych czasów starzenia. W kilku innych miejscach manuskryptu doktorant również użył terminu ekstrapolacja zamiast aproksymacja.
26	122	Doktorant napisał: „ <i>...były niższe przez mniejszą absorpcję <u>promienowania słonecznego</u>...</i> ” a w ostatnim zdaniu pierwszego akapitu: „ <i>Na wysoki współczynnik wypełnienia składały się praktycznie 3 razy lepsze opory wewnątrz...</i> ”. Jak to stwierdzenie można rozumieć? Co to znaczy lepszy opór?



27	124	Jest napisane: „...dodatek fullereny znacząco poprawia opór szeregowy ogniwa”. Jak należy rozumieć <i>poprawia opór szeregowy</i> ? Dwie linie niżej jest napisane: „Napięcie obwodu nie <u>zacznie</u> się zmniejszało...”.
28	125	Na rys. 4.3.4 Doktorant przedstawił wpływ składu trójskładnikowej warstwy aktywnej PBDB-T-2F(BTP-4Cl-12:PC70BM) na parametry fotoogniwa. Porównanie i analiza przedstawianych wyników prowadzą do wniosku, że osiągnięcie najwyższej sprawności 9,2 % nie jest efektem odkrycia a następnie wykorzystania pewnych zależności lecz raczej dziełem przypadku. Nie umniejsza to bynajmniej wartości naukowej wyniku otrzymanego przez doktoranta, lecz pokazuje to jak trudnym zagadnieniem technologicznym jest wytworzenie fotoogniwa o wysokiej sprawności. Na problemy technologiczne, potwierdzając tym samym moje przypuszczenia, Doktorant zwrócił uwagę w pierwszym akapicie na stronie 140, jak również i w pierwszym akapicie na str. 147.
29	129	Doktorant zapisał: „...aby wstępnie nie przytłaczać czytelnika ilością danych. Uwzględniono skrajne stosunki akceptor1:akceptor2, czyli próbki dwuskładnikowe, ogniwo o najwyższej wydajności (1:(1:0,75)) oraz próbkę pośrednią (1:(0,5:0,75)) z podobną zawartością obu akceptorów.” Podzielałam wyrażony w tym miejscu pogląd doktoranta, że nie należy zamieszczać wszystkich wyników. Moim zdaniem należy zamieszczać najmniejszą ilość wyników, jednakże niezbędną dla udowodnienia stawianych tez.
30	130	Jest napisane: „Degradacja w pierwszych 20 dniach była delikatnie mniejsza...” Co to znaczy delikatnie mniejsza?
31	158	Jest napisane: „...domen donor:akceptory na co wskazywał najwyższy współczynnik wypleniania i opor...”. Ewidentne przekłamanie.
32	158	Podpis pod rys. 4.4.10 wydaje się być niewłaściwy. Rysunek ten przedstawia wpływy koncentracji akceptorów i donora na wydajności fotoogniwa.
33	159	Jest napisane: „...co znakomicie zgadza się z przewidywaniami oraz powietrza, że dodatek CN najskuteczniej <u>oddziałowej</u> na separacje faz donor:akceptor...”
34	160	Doktorant napisał: „W przypadku zawartości donora na dolnej powierzchni dodatek CN tylko pogarsza gradient materiału donorowego.” To zdanie jest co najmniej niezrozumiałe. Dwie linijki niżej jest napisane: „Jak widać zawartość materiału donorowego na dolnej powierzchni nie wpływa tak znacząco na wydajność, jak w przypadku segregacji akceptorów...”.
35	163	Doktorant odnosząc się do obrazów zarejestrowanych z użyciem mikroskopu optycznego z kontrastem Nomarskiego napisał: „...w przypadku



		<i>dwuskładniowej warstwy polimer:fulleren widoczne czarne defekty są prawdopodobnie agregatami pochodnych fullerenowych, natomiast widoczne jasne i ciemne koła są to obszary odpowiednio uboższe i bogatsze w akceptor fullerenowy.”</i> Również obrazy mikroskopowe z kontrastem Nomarskiego trójskładnikowych warstw aktywnych (rys.4.4.12) wykazują niejednorodności warstw. W tym miejscu nasuwają się pytania. W jaki sposób homogenizowane były roztwory używane do wytwarzania warstw aktywnych? W Sekcji 3.2 Przygotowanie fotoogniw Doktorant podał, że roztwory na warstwy aktywne były mieszane, lecz nie podał w jaki sposób. Podał również, że roztwory PEDOT:PSS były filtrowane, natomiast nie podał żadnych informacji odnośnie filtrowania roztworów na warstwy aktywne. Stąd mam pytanie; czy roztwory na warstwy aktywne były filtrowane przed ich użyciem do wytwarzania warstw?
37\6	164	Doktorant napisał: „Rys. 4.4.12 Mikroskopia optyczna z kontrastem Nomarskiego gotowych ogniw...”. Mikroskopia jest to metoda badawcza w ramach której wyróżnia się wiele technik, natomiast na rysunku pokazane są obrazy mikroskopowe.
37		Doktorant do opisu procesu starzenia fotoogniw, a konkretnie spadku ich wydajności stosuje model dwuparametrowy, wyrażony wzorem (2.7.1). Jednakże tylko w nielicznych przypadkach pokazał zastosowanie tego modelu, wyrysowując na wykresach aproksymacje funkcjami eksponencjalnymi. Jedynie na rys. 2.7.1 podał stałe zaniku wyznaczone z aproksymacji.
38	168	W podpisie rysunku 4.4.14 Doktorant napisał: „Wykresy starzenia w ciągu 100 dni ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC70BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika.” Pozwalam sobie zauważyć, że są to wykresy ilustrujące zmiany wydajności fotoogniw wraz z upływem czasu ich starzenia. Podobnie nieszczęśliwie sformułowane podpisy figurują też pod innymi rysunkami.
39	169	Jest napisane: „, że istnieją dwa równoległe procesy <u>dekoracji</u> ,...”. Podejrzewam, że tutaj powinno być użyte słowo degradacji.
40	171	Jest napisane: „Nastąpienie po 15 <u>dnach</u> zachodzi już degradacja widoczna w innych próbkach, jednak w <u>warwie</u> aktywnej nadal pozostają niewielkie ilości DIO, które reagują oraz warstwa aktywna jest już <u>mocna z degradowana</u> , ...”. W jednym zdaniu 4 błędy.
41	181	Doktorant na rys. 4.5.2 zapisał wartości szerokości przerw energetycznych dla TiO_x i ZnO , które odpowiadają materiałom w postaci objętościowej. Natomiast warstwy wytworzone z tych samych materiałów niewątpliwie mają postać polikrystaliczną i na skutek kwantowego efektu rozmiarowego szerokości ich



		przerw zabronionych są wyższe niż dla materiałów w postaci objętościowej (dużych monokryształów).
--	--	---

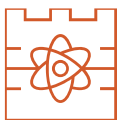
Pytania do doktoranta

Oprócz pytań przedstawionych powyżej, kieruję do Doktoranta dodatkowe pytania.

- 1) Czy Doktorant wyznaczał poziomy HOMO-LUMO używanych przez siebie materiałów donorowych i akceptorowych?
- 2) Na stronie 120 Doktorant napisał: *"Intensywność słoneczna w zakresie PC70BM jest niewielka, więc takie zwiększanie zawartości fullereny prawdopodobnie już nieznacznie tylko zwiększa ilości pochłoniętych fotonów, a więc i niewiele zwiększa generowany fotoprąd."* W tym stwierdzeniu Doktorant wiąże ilość pochłoniętych fotonów z wielkością generowanego fotoprądu. Natomiast we wcześniejszej części manuskryptu wielkość fotoprądu wiązał wyłącznie z gęstością mocy promieniowania słonecznego. Mam zatem pytanie do Doktoranta: czy projektując fotoogniwo należy uwzględniać spektralny rozkład gęstość mocy promieniowania słonecznego, czy raczej spektralny rozkład strumienia fotonów tego promieniowania?
- 3) Wytworzone fotoogniwa przechowywane były w warunkach pokojowych i nie były poddawane promieniowaniu słonecznemu. Zatem warunki przechowywania, czyli starzenia fotoogniw były odmienne od ewentualnych rzeczywistych warunków ich pracy. Jak zatem w opinii Doktoranta wyniki Jego badań będą mogły zostać wykorzystane do przewidywania długookresowej stabilności fotoogniw pracujących w warunkach rzeczywistych?
- 4) Na stronie 40 zamieszczony jest wzór (2.6.4), który jak napisano wyraża „prąd I_c płynący przez ogniwo w funkcji przyłożonego napięcia $V \dots$ ” Jednakże we wzorze tym prąd $I_c(V)$ wyrażony jest przez ten sam prąd. Mam zatem pytanie, czy ten wzór jest prawidłowy? Z jakiego źródła wzór ten został zaczerpnięty?

Ocena rozprawy i osiągnięcia Doktoranta

Rozprawa doktorska Pana mgr Wojciecha Mecha jest pracą eksperymentalną - technologiczną, której realizacja wymagała opanowania procedur technologicznych i pomiarowych. Doktorant niewątpliwie stosowne kompetencje posiadał w wyniku żmudnej pracy laboratoryjnej a postępy jakie czynił realizując pracę doktorską najlepiej ilustruje rysunek 2.2.2, na którym przedstawił przyrosty wydajności wytwarzanych przez siebie fotoogniw w trakcie realizacji pracy doktorskiej. W pracy doktorskiej przedstawiony został ogromny materiał eksperymentalny, którego wartość naukową oceniam bardzo wysoko. Interpretację otrzymanych wyników generalnie oceniam pozytywnie a swoje uwagi krytyczne i komentarze zamieściłam we wcześniejszej części tej recenzji. Pan mgr Wojciech Mech wykazał, że jest doświadczonym eksperymentatorem posiadającym kompetencje do samodzielnej pracy naukowej. Ilość materiału badawczego zamieszczona w manuskrypcie znacznie wykracza ponad zwyczajowe wymagania, jakie stawiane są pracom doktorskim.



Niestety, recenzowany manuskrypt ma poważny mankament, gdyż nie został zamieszczony w nim cel pracy doktorskiej i jej tezy. Kolejnym mankamentem manuskryptu jest duża liczba błędów literowych, błędów gramatycznych i przekłamań. Z tych przyczyn powstrzymuję się od wnioskowania o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

W podsumowaniu stwierdzam, że mając na uwadze przede wszystkim wysoką wartość naukową wyników, pomimo wymienionych powyżej uwag krytycznych, recenzowaną pracę doktorską Pana mgr Wojciecha oceniam pozytywnie.

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr Wojciecha Mecha pt. "***Procesy fizyczne warunkujące trwałość i sprawność energetyczną polimerowych ogniw słonecznych***", niezależnie od wymienionych wcześniej uwag krytycznych, stanowi samodzielne i oryginalne rozwiązanie kilku problemów naukowych, z których najważniejszym jest określenie związku pomiędzy sposobem wytworzenia fotoogniwa a jego długookresową stabilnością. Otrzymane wyniki badań zostały opublikowane w prestiżowych periodykach naukowych. W ten sposób recenzowana praca doktorska wpisuje się w rozwój organicznych komórek fotowoltaicznych. Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.).

Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej Pana mgr Wojciecha Mecha w dyscyplinie fizyka do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Warszawskiego.

E. Gondek