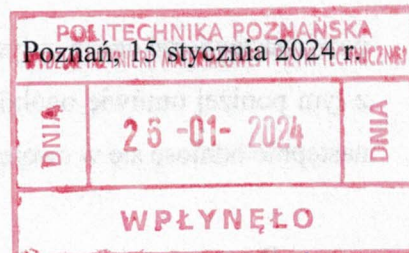




Prof. dr hab. Marcin Ziółek  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań



### Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Shyantana Dasgupty

W dniu 27 listopada 2023 r. otrzymałem z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej zaproszenie i dokumentację (w tym rozprawę w wersji papierowej) do sporządzenia recenzji rozprawy doktorskiej mgr. Shyantana Dasgupty. Praca została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Aliny Dudkowiak z Politechniki Poznańskiej, natomiast promotorem pomocniczym był dr Konrad Wojciechowski z Fundacji Saule Research Institute we Wrocławiu. Z posiadanych przeze mnie informacji wynika, że doktorant był zatrudniony w ramach projektu First Team, którego kierownikiem był dr Konrad Wojciechowski, i większość swojej pracy eksperymentalnej wykonywał w grupie badawczej Saule, natomiast szkołę doktorską i formalne kwestie związane z przewodem doktorskim realizował na Politechnice Poznańskiej pod opieką prof. Aliny Dudkowiak. Przedstawiona do recenzji rozprawa została napisana w języku angielskim, jej tytuł brzmi „Enhancement of structural stability and operational reliability of perovskite solar cells” i została przygotowana w formie cyklu pięciu publikacji wieloautorskich.

Zgodnie z art. 187 ust. 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, opinia recenzenta powinna zawierać ocenę: (i) czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora, (ii) czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz (iii) czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Dodatkowo, jeśli rozprawę doktorską stanowi samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej, recenzja



powinna zawierać ocenę indywidualnego wkładu kandydata w powstanie tej pracy. W związku z tym poniżej omówię ogólnie zawartość rozprawy doktorskiej mgr. Shyantana Dasgupty, a następnie odniosę się w swojej ocenie do powyższych punktów.

Recenzowana rozprawa doktorska opiera się na cyklu pięciu współautorskich publikacji, w których mgr Dasgupta jest pierwszym lub drugim współautorem. Liczba współautorów waha się od 5 do 16 (średnia: 10 współautorów). Wspólną tematyką cyklu prac są fotoogniwa perowskitowe, w szczególności ich badanie i modyfikacje pod kątem zwiększenia stabilności oraz poprawy niektórych parametrów wpływających na wydajność fotoogniw. W prawie wszystkich przypadkach badane ogniwa są wykonane w tzw. konfiguracji odwrotnej (p-i-n), w której od strony przezroczystej elektrody znajduje się warstwa transportująca dziury, a od strony elektrody metalowej – warstwa transportująca elektrony, zgodnie z tematyką rozwijaną w firmie Saule Technologies i powiązanej z nią grupie badawczej. Jest to zdecydowanie tematyka bardzo istotna z punktu widzenia aktualnych trendów zarówno w nauce, jak i w nowoczesnych technologiach. Badania nad materiałami i fotoogniwami perowskitowymi są jednocześnie, moim zdaniem, wciąż mało popularne w Polsce, dlatego powstawanie tego typu prac doktorskich i rozwijanie takich kierunków badań w grupach naukowych w naszym kraju należy ocenić jednoznacznie pozytywnie. Prace z cyklu z rozprawy zostały opublikowane w dobrych lub bardzo dobrych czasopismach. Są to, w kolejności ich umieszczenia w rozprawie (w nawiasie podaję ich parametry bibliograficzne: współczynnik wpływu IF oraz centyle wg. bazy Scopus): Energy Technology (IF=3.8; 80 centyli), Energies (IF=3.2; 85 centyli), Journal of Materials Chemistry A (IF=11.9; 97 centyli), ACS Applied Energy Materials (IF=6.4; 89 centyli) oraz Energy and Environmental Materials (IF=15; 99 centyli).

Układ pracy doktorskiej jest następujący. Po streszczeniu, spisie skrótów i rysunków znajduje się kilkunastokrotny wstęp (Chapter 1), w którym przedstawione są argumenty przemawiające za koniecznością rozwoju ekologicznych, nieemisyjnych źródeł energii, w



szczegółności fotowoltaiki. Następnie w pracy znajdują się dwa dość obszerne rozdziały (Chapter 2 i Chapter 3) poświęcone teoretycznemu wstępowi do tematyki rozprawy. Zawierają one takie zagadnienia jak ogólny opis półprzewodników (w szczególności zachodzących w nich procesów rekombinacji ładunku), opis podstaw działania fotoogniwi i właściwości światła słonecznego, opis materiałów perowskitowych wykorzystywanych w fotowoltaice, przedstawienie konstrukcji fotoogniwi perowskitowych oraz omówienie istotnych parametrów wpływających na wydajność tego typu urządzeń. Kolejny rozdział (Chapter 4) zawiera wstęp do każdej z pięciu publikacji włączonych do rozprawy i jej krótkie streszczenie. Ostatni rozdział (Chapter 5) zawiera krótkie podsumowanie i komentarz na temat możliwej przyszłości rozwoju fotoogniwi perowskitowych. Po nim umieszczone są teksty wspomnianych pięciu publikacji (tylko część główna, bez dodatkowych materiałów uzupełniających). Pierwsza publikacja dotyczy wpływu dodatków na wytwarzanie warstwy perowskitu z bardzo czystego jodku metyloamonowego. Druga publikacja poświęcona jest nowej metodzie badania starzenia się ogniwi perowskitowych i powiązanego z tym rozkładu materiału perowskitowego w oparciu o spektroskopię w bliskiej podczerwieni. Trzecia praca prezentuje nowe materiały do transportu elektronów, które potencjalnie mogą zastąpić standardowe fullereny (lub ich pochodną – PCBM) wykorzystywane w ogniwach perowskitowych w konfiguracji p-i-n. W czwartej publikacji badany jest efekt dodania cienkiej, dwuwymiarowej warstwy perowskitu (znajdującej się przy kontakcie z warstwą transportującą dziury) na poprawę wydajności i stabilności fotoogniwa. Wreszcie, piąta publikacja proponuje nową metodę osłaniania (*encapsulation*) ogniwi perowskitowych wytworzonych na elastycznych podłożach, która skutkuje bardzo dobrą stabilnością układu spełniającą przemysłowe standardy starzeniowe. Na końcu zamieszczone są oświadczenia doktoranta i pozostałych współautorów na temat ich udziału w powstaniu każdej z publikacji.

Jeśli chodzi o punkt (i) wspomnianych na początku kryteriów oceny rozprawy doktorskiej, to uważam, że **przygotowana rozprawa potwierdza dużą wiedzę teoretyczną**



**mgr. Shyantana Dasgupty w dziedzinie prowadzonych przez niego badań.** Świadczy o tym napisany obszerny wstęp teoretyczny w rozdziałach 2-4, który zawiera rozmaite aspekty związane z fotoogniwami perowskitowymi oraz motywacjami do powstania poszczególnych pięciu publikacji. Poparty jest także dużą liczbą cytowanych źródeł (ponad 220), chociaż niektóre z cytowań zawierają braki utrudniające lub nawet uniemożliwiające ich identyfikację (np. referencje 5, 11, 19, 28, 34, 52, 76, 101, 173, 175-179, 199, 200, 218). Dla mnie drobnym minusem tej części jest wrażenie, że poszczególne podrozdziały napisane są jako zupełnie niezależne i niepowiązane części; wydaje się, że można było pokusić się w kilku miejscach o odniesienie do zagadnień prezentowanych w poprzednich podrozdziałach, aby uzyskać efekt większej płynności i spójności.

O ile wstęp teoretyczny jest wystarczająco obszerny, o tyle brakuje mi w rozprawie dostatecznego opisu wykorzystywanych przez doktoranta metod wytwarzania fotoogniw (w tym używanych urządzeń) oraz technik pomiarowych służących do ich charakteryzacji. Wprawdzie wiele z nich wykorzystywanych w rozprawie należy do dość standardowych metod stosowanych w fotowoltaice i inżynierii materiałowej, niemniej rozprawa doktorska jest właściwym miejscem, aby opisać je trochę szerzej niż znajduje się to w części eksperymentalnej (lub metodologicznej) każdej publikacji z cyklu. Uważam, że taki opis powinien zawsze znajdować się w rozprawach doktorskich, nawet jeśli rozprawa oparta jest o cykl publikacji. Po pierwsze, w publikacjach część dotycząca metodologii jest zazwyczaj bardzo skrótowa, a nieraz przeniesiona prawie w całości do materiałów uzupełniających (np. w publikacjach 4 i 5 w recenzowanej rozprawie). Otrzymana przeze mnie papierowa wersja rozprawy nie zawiera tych dodatkowych materiałów (*supporting information*), więc wiele szczegółów i parametrów metod pomiarowych jest formalnie niedostępnych dla recenzenta. Po drugie, umieszczenie takich informacji w rozprawie doktorskiej, wraz z pewnymi szczegółami dotyczącymi metodologii przygotowania próbek, ma znaczny walor dydaktyczny i może pomóc zainteresowanym przyszłym czytelnikom (szczególnie magistrantom i doktorantom) w łatwiejszym powtórzeniu przygotowania podobnych próbek i wykonaniu analogicznych



pomiarów. Wydaje mi się, że mgr Shyantana Dasgupta posiada znaczne doświadczenie w konstruowaniu wydajnych fotoogniw perowskitowych, którym mógłby się szerzej podzielić. Świadczy o tym chociażby podrozdział 3.7.2 rozprawy, w którym autor podaje bardzo interesujące szczegóły dotyczące metody aplikacji przeciwrozpuszczalnika (tzw. *antisolvent method*). Szkoda, że takich fragmentów nie ma więcej w rozprawie. Wreszcie, po trzecie, opis metod eksperymentalnych w rozprawach doktorskich opartych o cykl publikacji wieloautorskich pozwala lepiej wyodrębnić wkład własny doktoranta, z którym akurat w przypadku tej rozprawy są pewne trudności (odniosę się do nich bardziej szczegółowo poniżej).

Punkt (ii) ustawowych kryteriów oceny rozprawy doktorskiej dotyczy oceny umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez doktoranta i w przypadku rozprawy opartej o cykl prac wieloautorskich musi być powiązany z oceną wkładu własnego autora rozprawy w poszczególne publikacje. W przypadku recenzowanej rozprawy podstawą takiej oceny są oświadczenia samego doktoranta oraz pozostałych współautorów umieszczone na końcu rozprawy. Jak wynika z oświadczeń mgr. Dasgupty, w każdej z prac jego udział polegał na konstruowaniu fotoogniw perowskitowych oraz na ich charakterystyce, w tym również charakterystyce samych warstw perowskitowych. Dodatkowo, w publikacjach pierwszej i czwartej planował eksperymenty i pisał manuskrypt, a w pracy piątej współuczestniczył w projektowaniu eksperymentów i pisaniu manuskryptu (dzieląc te zadania zapewne z pierwszym autorem, Taimoorem Ahmadem). W tematyce badań nad fotoogniwami perowskitowymi umiejętność prawidłowego wytworzenia ogniwa (który jest dość skomplikowanym procesem) i zbadanie jego parametrów jest kluczowe. W związku z tym nie ulega dla mnie wątpliwości, że udział doktoranta w każdej z prac z cyklu jego rozprawy był bardzo istotny, o czym zresztą świadczą jego wysokie pozycje na liście współautorów (pierwsza lub druga). **Dlatego też, moim zdaniem, w swojej rozprawie doktorskiej autor wykazał się wystarczającymi umiejętnościami, aby pozytywnie ocenić jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**



Niemniej jednak określenie, czy powyższe kryterium zostało spełnione przez doktoranta w sposób wystarczający, czy też wyróżniający albo nawet wybitny, jest trudne do określenia przez recenzenta ze względu na lakoniczność oświadczeń i brak dodatkowych informacji w komentarzach do publikacji. Samo określenie „charakterystyki fotoogniw”, których wykonanie deklaruje doktorant, jest bardzo szerokie i może zarówno odnosić się do podstawowego wyznaczenia parametrów fotowoltaicznych na podstawie zmierzonych krzywych prądowo-napięciowych, jak też dotyczyć bardziej zaawansowanych metod, które są wykorzystywane w publikacjach z cyklu rozprawy, jak np. pomiarów widm wydajności kwantowej (EQE), metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), obrazowania powierzchni za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) i elektronowej (SEM), stacjonarnej i czasowo-rozdzielcza emisji czy elektroluminescencji. Zamieszczony we wstępie opis każdej publikacji także nie pomaga w dokładnym wyodrębnieniu wkładu mgr. Shyantana Dasgupty, gdyż autor przedstawia motywacje i najważniejsze wnioski dotyczące całej publikacji, a nie części związanej ze swoimi badaniami. Sposób udziału doktoranta w przygotowaniu fotoogniw i warstw czasami również nie jest dostatecznie jasny. W pracach trzeciej i czwartej wkład w przygotowanie ogniw deklaruje również Wiktor Żuraw. Jak się domyślam, wykonywał on te zadania jako magistrant przy pomocy mgr. Dasgupty. Wspomina o tym doktorant przy deklaracji o swoim udziale (ale tylko w pracy trzeciej): „*My contribution was... guiding my master student, Witkor Żuraw in the fabrication routes...*”, choć określenie „mój student” jest trochę mylące, gdyż formalnie opiekę musiał sprawować ktoś ze stopniem doktora. W pracy piątej taki sam udział w przygotowaniu fotoogniw i eksperymentów deklarują doktorant i pierwszy autor, Taimoor Ahmad. Z kolei, w pracy drugiej pierwszy autor, Marek Gąsiorowski deklaruje ogólnie swój udział jako: „*Measurement, Method of Measurement*”, z czego nie sposób wywnioskować, które pomiary wykonywał sam mgr Dasgupta. Wreszcie, stopień udziału doktoranta w pisaniu manuskryptów jest także trudny do określenia, gdyż chociażby w publikacji pierwszej, czwartej i piątej pisanie manuskryptu deklaruje również promotor pomocniczy, dr Konrad Wojciechowski.



Jeśli chodzi o ostatni punkt (iii) kryteriów oceny rozprawy, to **zdecydowanie uważam, że praca doktorska mgr. Shyantana Dasgupty stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.** Świadczy o tym chociażby fakt, że każda z pięciu publikacji wchodzących w skład rozprawy podlegała recenzji i została zaakceptowana w uznanych czasopismach naukowych. Każda też wnosi istotny wkład w dalszy rozwój fotoogniw perowskitowych, który na tym etapie polega na dość mozolnym optymalizowaniu wielu szczegółowych parametrów i niuansów inżynierskich. Wyodrębniony wkład doktoranta dotyczący przynajmniej przygotowania i podstawowej charakterystyki fotoogniw był kluczowy do rozwiązania problemu naukowego w każdej publikacji. Chciałbym szczególnie wyróżnić publikację pierwszą i czwartą, w których zresztą mgr. Dasgupta jest pierwszym współautorem. Pierwsza publikacja odkrywa problem zastosowania pewnych nieznanych dodatków lub stabilizatorów w komercyjnych komponentach powszechnie stosowanych w wytwarzanych fotoogniwach perowskitowych (w tym przypadku jodku metyloamonowego jako jednego z prekursorów w tworzeniu warstwy perowskitowej). Dopiero zsyntezowanie nowego, czystego materiału i jego optymalizacja przy użyciu ściśle określonych dodatków prowadzi do poprawy jakości warstwy perowskitowej i w efekcie wzrostu wydajności całego układu. Wydaje mi się, że tego typu „niespodzianki” mogą dotyczyć jeszcze wielu komercyjnych komponentów używanych do wytwarzania fotoogniw. Z kolei publikacja czwarta wpisuje się w rozwijany w ostatnich latach trend dodawania niskowymiarowych struktur perowskitowych (dwu lub kwazi-dwu wymiarowych) do typowych struktur trójwymiarowych w celu poprawy stabilizacji i właściwości transportowych całej warstwy. Takie niskowymiarowe struktury powstają przez dodanie dużych (*bulky*) kationów organicznych, które nie są w stanie utworzyć typowej struktury perowskitowej razem z halogenkami i kationem ołowiu. W przypadku tej publikacji dodanie jodku fluorofenetyloamonowego na styku pomiędzy warstwą perowskitową a warstwą transportującą dziury zaowocowało poprawą wydajności i trwałości fotoogniwa. Wreszcie, piąta praca z cyklu rozprawy dotycząca procedury „izolacji” fotoogniw na giętkich podłożach od wpływu tlenu i



wilgoci też jest z pewnością bardzo ważna z punktu widzenia technologicznego, została zresztą przyjęta do druku w czasopiśmie o najwyższych wskaźnikach bibliometrycznych z całego cyklu.

Na zakończenie, przedstawię kilka moich uwag, pytań i sugestii, co do których chciałbym, aby doktorant odniósł się podczas obrony swojej rozprawy:

1. Jakie były dokładnie metody pomiarowe, które autor osobiście używał do charakterystyki fotoogniów (najlepiej z omówieniem przy każdej z nich przykładowego wyniku)? Za pomocą jakich urządzeń doktorant wytwarzał warstwy perowskitowe oraz całe fotoogniwa?
2. Jaka była typowa statystyka próbek do pomiarów podstawowych parametrów fotowoltaicznych (ile fotoogniów było uśrednianych), dla których w publikacjach podawane są błędy pomiarowe (Voc, Jsc, FF, PCE)? Czy w pozostałych pomiarach wykorzystywanych do charakterystyki fotoogniów i warstw (np. AFM, luminescencja, testy starzeniowe) badanych było kilka próbek? Jeśli tak, to jakie były niepewności tych pomiarów, a jeśli nie, to jakie były kryteria doboru najlepszej próbki do badań?
3. Czy w wynikach przedstawionych w publikacji pierwszej i czwartej można rozważać ewentualny wpływ zastosowanych różnych modyfikacji warstwy perowskitowej na jej grubość oraz absorpcję światła w materiale aktywnym?

**Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Shyantana Dasgupty zatytułowana „Enhancement of structural stability and operational reliability of perovskite solar cells” spełnia wszystkie ustawowe kryteria warunkujące nadanie stopnia doktora, w związku z czym rekomenduję dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Marcin Ziótek