

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
DLA RADY NAUKOWEJ
INSTYTUTU METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. Aleksandra Krupkowskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**Tytuł rozprawy: Elaboration and characterization of plasmonic nanostructures
for photovoltaic applications
(Opracowanie i charakteryzacja plazmonicznych nanostruktur
do zastosowań w fotowoltaice)**

Autor rozprawy: mgr inż. Zbigniew STAROWICZ

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Zbigniewa Starowicza, dotyczy opracowania i charakteryzacji struktur plazmonicznych, które mogą być zastosowane w ogniwach fotowoltaicznych. Rozprawa ta była realizowana w ramach interdyscyplinarnych studiów doktoranckich z językiem wykładowym angielskim, zatem została napisana również w języku angielskim.

Autor sformułował następującą tezę:

„Through the control of parameters of the preparation methods and obtained microstructure, it is possible to steer the plasmonic properties therefore increase the photovoltaic cell efficiency”

„Przez kontrolę parametrów metod wytwarzania oraz parametrów otrzymanej mikrostruktury możliwe jest sterowanie właściwościami plazmonicznymi, a zatem zwiększenie wydajności fotowoltaicznego ogniwa” (po przetłumaczeniu).

Do udowodnienia tezy rozprawy doktorant przeprowadził szereg symulacji komputerowych przy użyciu znanych programów obliczeniowych oraz prac eksperymentalnych, które zostały szczegółowo opisane w rozprawie.

Praca doktorska mgr. inż. Zbigniewa Starowicza ma charakter teoretyczno-doświadczalny. Składa się ona z 8 rozdziałów oraz bibliografii. Praca zaczyna się od zwięzłego wstępu, po czym w czterech następnym rozdziałach przedstawione są podstawowe wiadomości z zakresu fotowoltaiki, plazmoniki, oraz aktualnego stanu wiedzy dotyczącej metod wytwarzania struktur plazmonicznych. Autor przeprowadził charakteryzację poszczególnych metod wytwarzania nanostruktur plazmonicznych z wyróżnieniem metody „top down” i „bottom up”.

Po tym obszernym wprowadzeniu (liczącym 34 strony), w rozdziale piątym, podany został cel i zakres pracy oraz została zdefiniowana teza.

W rozdziale 6 Doktorant przedstawił metodykę badawczą opisującą technologię przygotowania próbek (osadzanie fotochemiczne, metodę wytwarzania nanocząstek srebra w postaci wysp, oraz metodę opartą na roztworach koloidalnych). Szczególna uwaga została poświęcona symulacjom komputerowym struktur plazmonicznych z wykorzystaniem zaawansowanego programu FDTD Solution firmy Lumerical.

W rozdziale 7 Doktorant przedstawił uzyskane wyniki i ich dyskusję. Rozdział ten dzieli się na trzy podrozdziały, z których każdy dotyczy innej metody wytwarzania struktur plazmonicznych. W pierwszym podrozdziale opisana jest metoda wytwarzania nanocząstek srebra metodą fotochemiczną na podłożach krzemowych na których osadzono katalityczne warstwy TiO_2 metodą zol-żel. W drugim podrozdziale autor przedstawił metodę wytwarzania nanocząstek srebra w postaci wysp powstających w wyniku wygrzewania cienkich warstw srebra. Z kolei w trzecim podrozdziale doktorant opisuje struktury plazmoniczne, w których nanocząstki metali nanoszone są z roztworów koloidalnych na powierzchni przedniej ogniwa.

W rozdziale 8 zawarto podsumowanie wyników pracy.
Rozprawa liczy 112 stron, w tym 6 stron stanowi literatura.

2. Czy autor rozwiązał postawiony problem i czy użył do tego właściwych metod?

Dla zrealizowania założonego celu pracy i udowodnienia tezy Doktorant przeanalizował szereg problemów badawczych, które wyszczególniono na str. 43 rozprawy. Zostały one podzielone na cztery etapy: wytworzenie nanostruktur plazmonicznych, ich charakteryzację, modelowanie komputerowe, oraz eksperymentalną weryfikację opracowanych modeli.

Autor wykazał, że istnieje możliwość poprawy parametrów ogniwa słonecznego, dzięki zastosowaniu struktur plazmonicznych.

Słuszność tezy potwierdzają rozważania teoretyczne oparte na obliczeniach numerycznych i badania eksperymentalne opisane w rozdziale 7 rozprawy.

Autor rozwiązał postawione zadania, użył właściwych metod badawczych, a przyjęte założenia są merytorycznie uzasadnione.

3. Czy tematyka rozprawy jest aktualna lub dostatecznie ważna?

Wyniki badań przedstawione przez Autora rozprawy są wartościowe przede wszystkim z poznawczego punktu widzenia. Praca ma duże znaczenie praktyczne w dobie wytwarzania ogniw słonecznych o jak najwyższych parametrach, a możliwa była do wykonania w znanym nie tylko w kraju, ale i na świecie Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Tematyka rozprawy jest aktualna i wnosi nowe elementy udoskonalenia ogniw każdego rodzaju, zarówno krzemowych, organicznych, czy hybrydowych.

Opisane w pracy modele opracowane zostały głównie na potrzeby ogniw słonecznych. Niemniej jednak, mają one charakter uniwersalny i można je stosować dla innych rodzajów przyrządów optoelektronicznych w celu zwiększenia absorpcji światła. Problem ten jest niezwykle istotny zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia.

Uważam, że recenzowana rozprawa jest ważnym, autorskim opracowaniem, zawierającym szereg istotnych aspektów naukowych, które mgr inż. Zbigniew Starowicz uwzględnił w trakcie realizacji kolejnych etapów pracy.

4. Na czym polega oryginalny dorobek autora i jakie jest jego znaczenie poznawcze lub przydatność praktyczna dla nauki bądź techniki?

Do najważniejszych oryginalnych osiągnięć autora uznaję:

1. opracowanie modeli struktur plazmonicznych najbardziej efektywnych w zastosowaniu do ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem zaawansowanego programu numerycznego FDTD,
2. wytworzenie nanocząstek srebra z wykorzystaniem metody fotochemicznej oraz zaproponowanie modelu wyjaśniającego mechanizm powstawania nanocząstek,
3. wytworzenie nanocząstek w postaci wysp powstających w wyniku wygrzewania cienkich warstw metalu osadzonych próżniowo na podłożu krzemowym i szklanym,
4. opracowanie metody nanoszenia nanocząstek srebra z roztworów koloidalnych z wykorzystaniem metody „layer by layer” opartej na wykorzystaniu oddziaływania elektrostatycznego,
5. zoptymalizowanie otrzymywanych struktur plazmonicznych pod kątem uzyskania największego wzrostu sprawności ogniw słonecznych.

Należy podkreślić, że Autor wykonał mnóstwo badań niezbędnych do opisanie uzyskanych wyników.

Zważywszy na znaczną złożoność problematyki, uważam, że dalsze prace w tej dziedzinie powinny być kontynuowane. Wynikami tej pracy powinni zainteresować się badacze zajmujący się technologią i modelowaniem ogniw fotowoltaicznych.

5. Czy rozprawa świadczy o dostatecznej wiedzy autora i znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej, której dotyczy?

Załączony wykaz cytowanej literatury obejmuje 91 pozycji (w tym 2 współautorstwa Doktoranta). Analiza źródeł, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, została przeprowadzona właściwie. Autor przedstawił wnioski wynikające z aktualnego stanu wiedzy i na ich podstawie sformułował cel i tezy rozprawy (str. 43).

Dorobek publikacyjny Doktoranta zaprezentowany w wykazie literatury dotyczy zakresu tematycznego rozprawy. Prace Doktoranta zostały opublikowane w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej tj. *Plasmonics* i *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Nie jest to imponująca liczba publikacji doktoranta, jednakże w wartościowych czasopismach.

6. Jakie są wady i słabe strony rozprawy?

Pewien niedosyt wiąże się z faktem, że obliczenia numeryczne zostały przeprowadzone dla ogniw krzemowych o grubości tylko 0.5 μm podczas gdy rzeczywiste ogniwa cienkowarstwowe krzemowe mają grubość co najmniej kilkadziesiąt mikrometrów a zwykłe ogniwa ok. 180 μm . Myślę, że powinno się przeprowadzić obliczenia dla struktur o większej grubości. Co prawda Doktorant uzasadnia w pracy, że przeprowadzenie tych obliczeń wiązałoby się z trudnościami natury obliczeniowej (pojemność pamięci RAM, szybkość obliczeń itd.), ale te argumenty w pełni mnie nie przekonują.

Zachęcałbym jednak do podjęcia tego wysiłku w przyszłości, gdyż podjęty przez mgr inż. Z. Starowicza temat ma bardzo duże znaczenie praktyczne przy udoskonaleniu wytwarzanych ogniw słonecznych.

Wnioski podane przez Autora pracy w rozdziale ósmym są niezwykle szczegółowe. Zdaniem recenzenta można je było zamieścić na końcu każdego rozdziału, natomiast we wnioskach końcowych przedstawić jedynie najważniejsze osiągnięcia Doktoranta.

Szczegółowe uwagi do pracy:

Str.13. "The p-n junction is the space charge region formed at the contact of the n and the p type semiconductors". P-N złącze to nie tylko obszar ładunku przestrzennego ale również obszary n i p.

Str.13. "The electric field produces the force that oppose the further charges diffusion creating so called space charge region depleted from carriers". To nie pole elektryczne wytwarza obszar ładunku zubożonego ale na odwrót, obszar ładunku zubożonego kreuje pole elektryczne.

Str.13. "To the photovoltaic to occur the charge carriers have to be separated by a potential barrier before they recombine". (Zdanie niepoprawne językowo).

Str. 15. "Minority carrier lifetime corresponds with the value of minority carrier lifetime". (Niepoprawny zapis).

Str. 18. "electric field E, magnetic field H, electric displacement D and magnetic induction B". They are further related by polarisation P and magnetisation M." (Wszystkie te wielkości są wektorami i powinny być pogrubione, tak jak we wzorach 2.7 – 2.12).

Str. 19. "It is related to complex relative dielectric function or complex relative permittivity (2.14) by the equation 2.15 and all are the functions of light frequency". ((2.14) powinno być po dielectric function).

Str. 28 wzór (3.16), **k** nie powinno być pogrubione gdyż jest to skalar.

Str. 29. "An important parameter is of ratio of scattering to extinction cross section known as radiative efficency" (Zdanie niepoprawnie zapisane).

Str. 29 "For example this value for 150nm silver dipole resonance sphere approaches unity". (brak referencji).

Str. 57 Nieczytelne opisy rysunków. Ponadto powinna być jednakowa skala na osi odciętych dla rysunków 7.1.2 od a do e.

Str. 60 Rysunek 7.1.5 brak skali na osi rzędnych.

Str. 74 Rysunek 7.2.3 Nieczytelne opisy rysunków.

Str. 83 Opis rys. 7.3.6 Na osi odciętych powinno być Surface coverage a nie Wavelength.

Str. 111 W wykazie literatury są tylko dwie publikacje Doktoranta. Czyżby Autor dysertacji nie opublikował więcej prac dotyczącej tej tematyki?

Jestem przekonany, że powyższe wątpliwości zostaną wyjaśnione w trakcie publicznej obrony rozprawy. Do uwag szczegółowych proszę się nie odnosić. Podnoszę je jedynie z obowiązku recenzenta

7. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr. inż. Zbigniewa Starowicza pt. „*Elaboration and characterization of plasmonic nanostructures for photovoltaic applications*”, spełnia wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich w aktualnie obowiązującej Ustawie z dn. 14 marca 2003r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) **i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.**