

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Stefaniuk-Grams

Wyznaczenie korelacji pomiędzy parametrami elektrycznymi organicznych ogniw fotowoltaicznych a kwantowa wydajnością fotogeneracji i transportem nośników ładunku

Praca doktorska Pani mgr inż. **Anny Stefaniuk-Grams** była wykonywana na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w Katerze Fizyki Molekularnej pod kierunkiem Pana Dr. hab. inż. Jarosława Junga.

Obecne kierunki badawcze z wykorzystaniem materiałów organicznych w ogniwach fotowoltaicznych, zapoczątkowane z końcem 20. stulecia przez Grätzela, zyskują coraz większe zainteresowanie zespołów badawczych i stanowią kontynuację prac w poszukiwaniu wydajnych materiałów, które spełniałyby oczekiwane właściwości i byłyby zdolne do wydajnego przetwarzania energii słonecznej na energię elektryczną. Takiego zadania podjęła się Doktorantka, badając nowo zsyntezowane pochodne aromatycznych naftalenobisimidów (NBI) i pochodną fulerenu PC60BM oraz odmiennych strukturalnie polimerów przewodzących. Autorka stosuje wiele metod badawczych: podstawowe badania spektroskopowe, badania morfologii cienkich warstw, pomiary potencjałów, badania prądowo-napięciowe, badania charakterystyk ogniwa fotowoltaicznego.

Tematyka badań, których wyniki Doktorantka przedstawia w swojej rozprawie jest niezmiernie interesujące nie tylko dlatego, że Autorka podjęła się zbadania wielu materiałów organicznych niskocząsteczkowych związków ale i również, co warte jest podkreślenia, zbadala szeroki zakres właściwości tych materiałów i określiła kwantowe wydajności fotogeneracji i transportu nośników ładunku, procesów odpowiedzialnych np. za separację i rekombinację ładunków oraz poziomy HOMO-LUMO, odgrywających istotną rolę w generowaniu fotoprądu. Przedstawione przez Doktorantkę i wymienione wyżej cele pracy i ich realizacja łączą więc w spójną całość zagadnienia z dziedziny fizyki i inżynierii materiałowej – są więc badaniami interdyscyplinarnymi, które ostatnio odgrywają niepoślednią rolę w rozwoju nauki.

Dysertacja naukowa składa się pięciu rozdziałów. W rozdziale *I. Wprowadzenie* Autorka opisuje szeroko potrzebę badań związków organicznych dla fotowoltaiki. Drugi rozdział - *II. Część literaturowa* zaopatrzona jest w bardzo obszerny i dobrze skonstruowany pod względem metodologicznym i merytorycznym wstęp. Czytający zapoznaje się z wieloma podstawowymi zagadnieniami doświadczalnymi i modelami teoretycznymi związanymi z badaniami materiałów nieorganicznych i organicznych i dotychczasowymi osiągnięciami badań materiałów molekularnych,

będących obiektem zainteresowań Doktorantki. A materiały te przyszłościowo mogłyby spełnić oczekiwania w zakresie technologii wytwarzania molekularnych ogniw słonecznych. Jednakże w tym miejscu chciałabym zauważyć, że rozdział ten w moim przekonaniu jest zbyt obszerny i zawiera, poza najistotniejszymi informacjami koniecznymi do śledzenia wyników badań będących przedmiotem zainteresowań Doktorantki, również fragmenty z opisem na poziomie akademickim (np. paragrafy 5.3, 6.3. wiązania σ i π , prawo Lamberta-Beera, powszechnie znany schemat Jabłońskiego). Poza tą drobną uwagą chciałabym podkreślić, że rozdział ten jest napisany bardzo przejrzysto, poszczególne podparagrafy dobrze wyważone, uzasadnione i świadczą o doskonałym przygotowaniu Doktorantki do pracy badawczej. Są bardzo dobrym wprowadzeniem do dalszej części pracy i dostarczają obszernego przeglądu literaturowego (łącznie 213 pozycji literaturowych od cytatów klasycznych sprzed kilkudziesięciu/kilku lat do pozycji najnowszych).

Celem pracy doktorskiej było przede wszystkim określenie mechanizmu (mechanizmów) procesu fotogeneracji nośników ładunku w ogniwach słonecznych, zdefiniowanie istotnych właściwości optoelektrycznych, wpływu warunków zewnętrznych na właściwości, których znajomość jest niezbędna do pełnego zrealizowania zamiaru określenia korelacji parametrów organicznych fotoogniw i fotogeneracji oraz transportu nośników ładunków. W swoich badaniach Doktorantka skoncentrowała się przede wszystkim na dwóch niskomolekularnych materiałach z grupy naftalenobisimidów (NBI-s-Bu i NBI-4-n-OHePh), które różnią się strukturalnie podstawnikami przyłączonymi do atomów azotu. Różnią się one obecnością pierścienia benzenowego i długością łańcucha C_nH_m . Odmienność struktur molekularnych związków imidowych potwierdziły wyniki badań absorpcyjnych warstw. Wielką szkodą jest, że Autorka nie przedyskutowała w podsumowaniu/wnioskach, dlaczego struktura podstawników może odmiennie wpływać na właściwości – to właśnie struktura molekularna determinuje wszelkie właściwości: mechaniczne, elektryczne, spektroskopowe i inne, co w konsekwencji wpływa na wszelkie zachodzące mechanizmy i parametry. Nieznaczna różnica nawet w długości łańcucha C_nH_m w strukturze molekularnej nie oznacza tych samych lub podobnych właściwości w relacji z inną molekułą. Dyskusja tego zagadnienia tym bardziej byłaby zasadna, gdyż badania były wykonywane w Katedrze Fizyki Molekularnej.

Zbadanie wydajności fotogeneracji i ruchliwości nośników, które są najistotniejszymi zjawiskami określającymi przydatność badanych materiałów do komórek fotowoltaicznych, były zasadniczymi celami realizacji pracy doktorskiej. Wybrane metody badawcze, szeroko opisane w II części - literaturowej, wskazują na bardzo dobre rozeznanie Doktorantki w możliwości wykorzystania wielu metod zarówno spektroskopowych jak i typowo elektrycznych oraz współczesnej mikroskopii. Doktorantka w swoich rozważaniach dotyczących poprawności wykonywanych badań z wykorzystaniem wielu metod eksperymentalnych i teoretycznych wykazała się dużą odpowiedzialnością. W swoich badaniach brała pod uwagę wpływ efektów (np. m.in. załączania/wyłączania światła, pułapkowania, rekombinacji ładunków, modelowania charakterystyk prądowo-napięciowych) na wyznaczenie wielkości parametrów związanych z

transportem nośników ładunku. Również wskazała na brak sukcesów otrzymywania warstw metodą próżniową lub z wykorzystaniem roztworów dla NBI.

W swojej pracy badawczej Doktorantka używała wielu odmiennych technik eksperymentalnych, które obejmują następujące badania: prądów przejściowych i zaników potencjału powierzchniowego indukowanych impulsem świetlnym, ruchliwości ładunku i czasu jego przelotu, gęstości stanów, wydajności fotogeneracji nośników ładunku oraz modelowanie charakterystyk prądowo-napięciowych. Oprócz wymienionych metod doświadczalnych Doktorantka wykorzystuje mikroskopię sił atomowych do obrazowania morfologii cienkich warstw, która stanowi dodatkowy atut i doskonale uzupełnia badania doświadczalne. Doktorantka w dyskusji wyników powołuje się również na wyniki swoich badań otrzymanych za pomocą metody spektroskopowej. Wykorzystanie wielu metod świadczy o wszechstronnym podejściu Doktorantki do rozwiązywania problemów badawczych i jednocześnie pokazuje Jej dobre rozeznanie w metodach doświadczalnych. Dobór materiału badawczego (cienkie warstwy pochodnych związków amidowych i polimerów) charakteryzujący się różnorodnością struktury molekularnej, pozwolił Doktorantce na pokazanie jak odmiennymi parametrami różnią się te materiały, jak wyselekcjonować najlepsze z nich, z jednoczesnym wskazaniem drogi ich dalszego wykorzystania w ogólnie pojętej optoelektronice (np. układy fotowoltaiczne, sensory). W ten sposób badania pokazały możliwość znalezienia korelacji pomiędzy właściwościami elektrycznymi organicznych ogniw fotowoltaicznych a wydajnością fotogeneracji i transportu nośników – co było głównym motywem podjęcia się tych badań. Pomiarów fotoprzewodnictwa wykonano metodą kserograficzną, która dostarcza informacji o dynamice zaniku potencjału, o wydajności fotogeneracji, rekombinacji i transporcie nośników ładunku w badanym materiale.

Doktorantka określiła po raz pierwszy właściwości nowo syntezowanych materiałów, jakimi są naftalenobisimidy (NBI-s-Bu i NBI-4-n-OHePh, otrzymane we współpracy z panią prof. Małgorzatą Zagórką), czym dała istotny wkład do wiedzy na temat wpływu struktur tego organicznego materiału na właściwości elektrooptyczne. Skoncentrowała się także na zbadaniu tych związków i ich mieszanin. Również celem badań była analiza fotoprzewodnictwa w cienkich warstwach mieszanin fulerenu C₆₀ modyfikowanego estrem kwasu masłowego (PCBM) z niewielką domieszką polimerów PMMA i P3HT. Zaproponowano diagram energetyczny zjawiska fotogeneracji w PCMB.

Zaniki fotoindukowanych potencjałów powierzchniowych zmierzono w funkcji liczby absorbowanych kwantów, długości fali światła i natężenia pola elektrycznego. Wydajność kwantową fotogeneracji nośników ładunku w badanych układach wyznaczono na podstawie wyników badań szybkości zaników potencjałów powierzchniowych, rejestrowanych w chwili oświetlania powierzchni próbek, także wyznaczono wydajność kwantową fotogeneracji oraz parametry odpowiedzialne za transport nośników ładunku. Ta różnorodność wyników badań wykonanych wieloma metodami wymienionymi powyżej w odmiennych warunkach eksperymentalnych (rodzaj rozpuszczalnika, temperatura, materiał

elektrod, stężenie, wytwarzanie cienkich warstw, obecność polimerów) pozwoliła na pełną analizę właściwości elektrycznych i optycznych badanych materiałów.

Praca jest wyjątkowo starannie zredagowana, przejrzyste są opisy rozwiązywanych problemów, a wyniki badań i ich dyskusja są bardzo dobrze udokumentowane wieloma niezwykle starannie wypracowanymi rysunkami, obrazami, precyzyjnymi wykresami i tabelami. W moim przekonaniu na pochwałę zasługuje również fakt, że każdy rozdział części doświadczalnej zaopatrzony jest w krótki opis wprowadzający, co bardzo istotnie pomaga czytającemu śledzenie wyników i dyskusji.

Jednakże opis dyskusji wyników badań skłania mnie do wyrażenia kilka komentarzy, wątpliwości i zastrzeżeń.

1. Wyniki spektrofotometrycznych badań absorpcyjnych (rys. 46) warstw charakteryzowały się dość szerokim pasmem w obszarze 300-400 nm. W tym miejscu zabrakło przedstawienia lub opisanie widma porównawczego NBI w rozpuszczalniku lub zbadania widma metodą in-situ absorpcji warstwy Langmuira. Warto byłoby również zbadać, na ile występowanie szerokiego pasma jest spowodowane silnym oddziaływaniem molekuł. Można by w przyszłości zainteresować się obliczeniami kwantowo-mechanicznymi NBI, których struktury wskazałyby na możliwość wykorzystania podobnych związków w urządzeniach fotowoltaicznych - zaoszczędziłoby to czas prac badawczych i byłoby bardziej ekologiczne i ekonomiczne.

2. Doktorantka komentuje bardzo skrótowo analizę porównawczą wydajności fotogeneracji nośników ładunku w PCMB *versus* NBI, a ten proces jest jednym z ważniejszych w przedstawionej pracy.

3. Do wytwarzania cienkich warstw korzystano z metody wirowania lub odparowywania. W tym miejscu moje pytanie – czy stosowana metoda powolnego odparowania pod kopułą pozwoliła rzeczywiście utworzyć warstwę homogeniczną?

4. To pytanie odnosi się do powyższego pyt. 3. i do rysunków 72, 73, 76, 79 zdjęć warstw - czy nie byłoby korzystne wyznaczenie parametru chropowatości, który dałby pełniejszy obraz morfologii warstwy zamiast określenia „warstwy drobniejsze” lub „maksymalna wysokość struktur”.

5. Zbyt skromny komentarz nt. morfologii warstw.

6. Tworzenie nanocienkich warstw jest metodą bardzo subtelną i wymaga spełnienia wielu reżimów. Czy metoda zmywania części naniesionej warstwy nasączonym patyczkiem jest wystarczająco precyzyjna?

7. Dość niezręczne wydaje się, w takim dziele jak praca doktorska, odesłanie przez Autorkę czytającego dysertację do innego tekstu - publikacji 87 autorstwa Doktorantki (str. 103).

Dla porządku pragnę przedstawić moje uwagi dotyczące strony redakcyjnej pracy. Edytorska część pracy jest napisana prawie bez zarzutów, co nie zawsze ma miejsce podczas opracowania tego typu rozpraw. Jednakże jako recenzent chciałabym uzupełnić powyższą moją wypowiedź jedynie drobnymi uwagami.

1. Brakuje cytowań prac źródłowych np. w Tabeli 3.
2. W moim przekonaniu brakuje spisu symboli i skrótów używanych w tekście pracy.
3. W niektórych opisach wzorów matematycznych symbole/skróty są określone literami.
4. Autorka miejscami używa nieodpowiednich związków frazeologicznych i żargonowych sformułowań jak na przykład „odwrotna polaryzacja” – str. 110, „było ono absorbowane niemal w całości” – str. 141, „skoki krzywych” – str.111, „puste w środku” str.112, „dolna” „górna” elektroda – np. str. 102, 149.

Jednakże te drobne uchybienia edytorskie absolutnie nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej.

W podsumowaniu pragnę jeszcze raz podkreślić, że praca zawiera bardzo obszerny opis zagadnień ściśle związanych z realizacją zaplanowanego celu pracy. Wykorzystanie do badań pochodnej fulerenu i nowo zsyntezowanego materiału organicznego jakim są związki naftalenobisimidów podnosi znacząco walory dysertacji, a wielorakość metod badawczych eksperymentalnych i teoretycznych pozwoliła w pełni scharakteryzować analizowane układy i zrealizować postawione cele badawcze. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka potrafi przeprowadzić staranną dyskusję i zwraca również uwagę na pewne trudności interpretacyjne, co świadczy o dojrzałości młodego naukowca.

Czytając rozprawę zauważam, że Doktorantka włożyła ogrom pracy w jej realizację, zaproponowała ciekawą tematykę i wybrała wiele metod badawczych dla określenia najistotniejszych właściwości badanego materiału oraz opisanie procesów i ich mechanizmów odpowiedzialnych za efekty fotowoltaiczne. Rozprawa stanowi więc istotny wkład w wiedzę o układach organicznych i ich potencjalnego praktycznego zastosowania.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i przedkładam wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, by zechciała pracę doktorską Pani mgr inż. Anny Stefaniuk-Grams przyjąć do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

