

Wpłynęło dnia 13.07.2016r.

Dr hab. Agnieszka Iwan, prof. IEL  
Instytut Elektrotechniki  
Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu,  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

L. dz. 23/AFT. MS/5N/2016

Wrocław 08.07.2016

Zał.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Szostak  
pt.: „Photovoltaic phenomena in devices with perfluorozincphthalocyanine layer”**

wykonanej na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej  
pod kierunkiem  
prof. dr hab. Jana Godlewskiego oraz dr inż. Ryszarda Signerskiego, jako promotora  
pomocniczego.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Justyny Szostak dotyczy analizy właściwości fotowoltaicznych układów zawierających warstwę perfluoroftalocyjaniny cynku, w zależności od architektury ogniwa, intensywności naświetlenia oraz grubości warstwy. Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim i obejmuje 173 strony (w tym 13 stron zajmuje dodatek), zilustrowana jest 84 rysunkami. Spis literatury zawiera 127 pozycji literaturowych.

Fotowoltaika polimerowa i organiczna zajmuje obecnie szczególne miejsce w rozwoju technologii odnawialnych źródeł energii (OZE). Należy podkreślić iż w ciągu ostatnich kilku lat odnotowano duży wzrost wartości sprawności ogniwa (*power conversion efficiency*, PCE) od 5,15% do 8,3% w roku 2010, do 12% w roku 2012 oraz 13,2% w roku 2016. Fotowoltaika organiczna obejmuje zarówno polimerowe ogniwa słoneczne jak i ogniwa oparte na związkach małowartościowych oraz ogniwa barwnikowe (tzw. DSSC). Według dostępnych w literaturze danych, niektóre z nich wykazują maksymalną wydajność PCE na poziomie 15%. W 2014 roku pojawiły się także doniesienia o możliwości wytworzenia wydajnych i tanich ogniw słonecznych na bazie perowskitów.

Wśród współczesnych trendów w fotowoltaice polimerowej prowadzone są obecnie intensywne prace nad: (i) syntezą nowych materiałów organicznych (polimery, kopolimery i związki małowartościowe) o charakterze donorowym lub donorowo-akceptorowym (ii) syntezą nowych materiałów o charakterze akceptorowym w celu zastąpienia używanych obszernie pochodnych fulerenu tj. PCBM czy PC71BM (iii) modyfikacją architektury ogniwa. Ten kierunek obejmuje prace poświęcone modyfikacji polimerowych ogniw fotowoltaicznych objętościowych (*bulk heterojunction*, BHJ) i obejmujących konstrukcje ogniw odwróconych (*invert solar cells*), tandemowych, a nawet potrójnych (*ternary solar cells*) oraz modyfikację metod wytwarzania poszczególnych warstw w ogniwie. Ponadto modyfikacja architektury ogniwa obejmuje także prace nad zastąpieniem ogniw na podłożach sztywnych (szkło) polimerowymi ogniwami fotowoltaicznymi na podłożach elastycznych. Coraz więcej prac poświęconych jest zwiększeniu trwałości ogniw poprzez udoskonalanie metod ich enkapsulacji oraz poszukiwaniu nowych materiałów nieorganicznych dla zastosowań w fotowoltaice polimerowej obejmujące modyfikację anody, i katody w ogniwie. Szczególnie popularne i mam nadzieję, że z czasem efektywne prace w tym kierunku poświęcone są zastosowaniu modyfikowanego chemicznie grafenu, jako elektrod (jednej lub obu), zastąpieniu anody z ITO np. ZnO, czy też wprowadzaniu nanocząstek do konstrukcji

polimerowego ogniwa fotowoltaicznego. Należy też uwzględnić prace związane z poszukiwaniem atrakcyjnych materiałów, jako warstw buforujących anodę i katodę w ogniwie oraz zastosowaniem różnych metod pomiarowych np. spektroskopii impedancyjnej, luminescencji czasowo rozdzielczej czy też teoretycznych symulacji w celu interpretacji procesów zachodzących w polimerowym ogniwie fotowoltaicznym. Należy stwierdzić, że tych ostatnich prac jest niezbyt wiele, co prawdopodobnie można wytłumaczyć mnogością stosowanych materiałów ich kombinacjami jak też złożonością fizyko-chemicznych procesów przebiegających w układach fotowoltaicznych.

Można, zatem stwierdzić, że tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej, mieści się w zakresie współczesnych trendów w badaniach nad rozwojem OZE w kraju i na świecie, a cele pracy są jak najbardziej aktualne.

Praca doktorska składa się z 8 rozdziałów i dodatku: rozdział 1: streszczenie pracy, zatytułowane *Motivation and aim of the study* (3 strony), rozdziały 2, 3, 4: części literaturowej obejmującej wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej (sumarycznie 56 stron), rozdział 5: części eksperymentalnej obejmującej opis zastosowanych materiałów, sposób konstrukcji organicznych ogniw słonecznych oraz opis stosowanej metody badawczej do charakterystyki J-U skonstruowanych ogniw słonecznych. Omówienie wyników badań i ich interpretacja zostały przedstawione w rozdziałach 6 i 7 (74 strony). Pracę zamyka dwustronicowe podsumowanie. Do rozprawy doktorskiej dołączony został również wykaz używanych skrótów oraz dodatek opisujący metody zastosowane do wytwarzania warstw, oraz ich charakterystykę za pomocą techniki AFM, pomiar grubości przy zastosowaniu profilometru oraz badania absorpcyjne w zakresie UV-VIS dla MEH-PPV.

Wszystkie rozdziały kończą się krótkim i jasnym podsumowaniem, otrzymanych wyników lub teoretycznych rozważań, co znacznie ułatwia czytanie pracy, przejście do kolejnych rozdziałów i bez wątpienia jest zaletą recenzowanej pracy

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Szostak było zbadanie czy komercyjnie dostępny związek organiczny perfluoroftalocyjanina cynku, szeroko badany w ogniwach barwnikowych będzie mógł znaleźć zastosowanie w organicznych ogniwach słonecznych, jako materiał o charakterze akceptorowym. W celu realizacji postawionych zamierzeń Doktorantka wytworzyła 10 typów organicznych ogniw słonecznych o różnej architekturze zawierających perfluoroftalocyjaninę cynku umiejscowioną w ogniwie w różnym miejscu.

Drugim celem pracy doktorskiej było zaproponowanie modelu teoretycznego wyjaśniającego efekt fotowoltaiczny w skonstruowanych układach. W oparciu o równania dryf-dyfuzji swobodnych nośników ładunku i przy zastosowaniu przybliżenia stałego pola Doktorantka zaproponowała równania opisujące charakterystyki prądowo-napięciowe zarówno dla oświetlonych jak i nieoświetlonych skonstruowanych ogniw fotowoltaicznych.

Należy podkreślić, że przeprowadzona przez Doktorantkę szczegółowa analiza właściwości fotowoltaicznych dla ogniw o różnej architekturze wraz z ich teoretycznym dopasowaniem wnosi nowe, interesujące spojrzenie na zagadnienia dotyczące zarówno efektu fotowoltaicznego w materiałach organicznych jak i roli perfluoroftalocyjaniny cynku w ogniwie słonecznym.

Dyskusja otrzymanych wyników badań eksperymentalnych nie budzi zastrzeżeń. Doktorantka zaproponowała prawidłową metodologię badań dotyczącą konstrukcji i charakterystyki ogniw słonecznych. Przedstawiona metodologia badań stanowi logiczną i konsekwentną próbę wykazania, w kolejnych etapach badań, słuszności założeń i osiągnięcie podstawowych celów, jakimi było wykazanie możliwości zastosowania perfluoroftalocyjaniny cynku w ogniwach słonecznych warstwowych. Przedstawione wyniki

badan i wnioski będące rezultatem realizacji poszczególnych zadań wzbogacają wiedzę na temat proponowanych rozwiązań oraz wykazują zalety i wady proponowanego akceptora.

Poniżej ustosunkuję się do opisu badań i ich interpretacji przedstawionych w rozdziałach 6 i 7. Rozdział 6 dotyczy analizy efektu fotowoltaicznego w układach typu ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/Ag, ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag oraz CuI/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag. Doktorantka zatytułowała ten rozdział *Photovoltaic phenomenon in single layer cells with the F<sub>16</sub>ZnPc layer*, ale sformułowanie *single layer cells* używane przy opisie tego typu ogniw, nie jest całkiem poprawne, gdyż ogniwa ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag oraz ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag są ogniwami dwuwarstwowymi. Ta część pracy doktorskiej ma charakter typowo naukowy, a otrzymane wartości parametrów elektrycznych w tym sprawność skonstruowanych ogniw jest bardzo mała. Doktorantka podsumowuje ten rozdział jak i całą pracę stwierdzeniem, iż najlepsze sprawności uzyskano dla ogniwa o architekturze CuI/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag, dla którego wartość otrzymanej sprawności wynosiła 0,2% przy naświetlaniu  $\lambda = 650$  nm. Dla porównania analogiczne ogniwo z anodą ITO o architekturze ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag wykazywało bardzo słaby efekt fotowoltaiczny (PCE =  $2,3 \times 10^{-4}\%$ ).

Należy podkreślić, iż Doktorantka wykazała się pomysłowością w projektowaniu architektury ogniw słonecznych z F<sub>16</sub>ZnPc, a otrzymana wartość 0,2% jest wartością zbliżoną do podanej w literaturze (*Solar Energy*, 2012, 86, 1683) dla ogniwa ITO/MoO<sub>3</sub>/ZnPc:C60/BCP/Al (PCE = 0,32%), ale niezawierającego warstwy MoO<sub>3</sub> oraz C60, co czyni zaproponowane ogniwo tańszym.

Doktorantka proponuje teoretyczne dopasowania (model SEC i CFA) dla krzywych J-U w zależności od natężenia oświetlenia (światło białe:  $I = 20$  lub  $100$  mW/cm<sup>2</sup> oraz dla  $\lambda = 650$  nm:  $I = 10^{15}$  fotonów/(cm<sup>2</sup>s)), wyciągając właściwe wnioski odnośnie mechanizmów generacji i rekombinacji nośników ładunku w badanych układach. Pewne zastrzeżenia budzi pytanie czy przy tak małych sprawnościach dla skonstruowanych ogniw zaproponowany model teoretyczny nie jest obciążony zbyt dużym błędem. Uwaga ta dotyczy także wyników badań przedstawionych w rozdziale 7. Pewien niedosyt budzi fakt, iż przeprowadzona przez Doktorantkę dogłębna analiza procesów zachodzących w skonstruowanych ogniwach nie zaowocowała zaproponowaniem ogniwa o lepszych parametrach elektrycznych.

Nie znalazłam również informacji, dlaczego skupiono się na układach warstwowych, jakie zalety widziała Doktorantka w porównaniu z ogniwami objętościowymi (BHJ), obecnie bardzo szeroko badanymi. Aczkolwiek należy podkreślić, iż w części literaturowej doktorantka wspomina o różnych typach organicznych ogniw słonecznych.

Niewątpliwie, wartościową częścią pracy jest zbadanie wpływu zarówno rodzaju anody (ITO, CuI) jak i obecności warstwy buforującej katodę, którą jest naparowana warstwa BCP, na parametry elektryczne skonstruowanych ogniw.

Ponadto, na podkreślenie zasługuje fakt wyznaczenia, nieznaną dotąd długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwie perfluorocyjaniny cynku równej  $18 \pm 7$  nm, co czyni niniejszą pracę oryginalną i nowatorską.

Niestety nie zgadzam się z konkluzją w podrozdziale 6.3. podsumowującą, iż ogniwo CuI/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag wykazało relatywnie wysokie wartości J<sub>sc</sub>, U<sub>oc</sub>, FF i PCE. Wartości te (FF = 0,42, U<sub>oc</sub> = 0,39V, J<sub>sc</sub> = 3,7  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, PCE = 0,2%) są niewielkie w porównaniu z danymi literaturowymi, co nie czyni F<sub>16</sub>ZnPc perspektywnym materiałem dla fotowoltaiki. Chyba, że Doktorantka sformułowanie „relatywnie wysokie” użyła w odniesieniu do wyników otrzymanych w ramach realizacji pracy doktorskiej i nie odnosiła się do danych literaturowych.

Naturalną konsekwencją badań przedstawionych i zanalizowanych w rozdziale 6 są badania zamieszczone w rozdziale 7 dotyczące analizy efektu fotowoltaicznego w układach bardziej złożonych typu ITO/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/Ag, ITO/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag, ITO/MoO<sub>3</sub>/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/Ag, ITO/MoO<sub>3</sub>/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag, ITO/MoO<sub>3</sub>/DIP/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag oraz CuI/MoO<sub>3</sub>/DIP/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag. Aczkolwiek, nie zgadzam się ze sformułowaniem, iż są to ogniwa dwuwarstwowe, którym jest tylko ogniwo typu ITO/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/Ag.

Doktorantka wykazała się przy planowaniu architektury ogniów fotowoltaicznych również niezbędną wiedzą odnośnie wpływu rodzaju związku organicznego, jego uporządkowania w warstwie, masy molowej na parametry elektryczne konstruowanych ogniów proponując, jako warstwę o charakterze donorowym polimer komercyjny MEH-PPV jak i związek małowcząsteczkowy o symbolu DIP.

Dla materiałów zarówno organicznych jak i metali zastosowanych w konstrukcji ogniów zamieszczono diagramy energetyczne, z podaniem wartości poziomów HOMO-LUMO materiałów oraz pracy wyjścia elektrod.

Doktorantka wybór polimeru MEH-PPV jako materiału o charakterze donorowym w ogniwie argumentuje intensywną absorpcją związku z maksimum przy 500 nm. Aczkolwiek, jak wynika z doniesień literaturowych polimer ten nie jest uznawany za najefektywniejszy materiał w ogniwach słonecznych. Szkoda, iż Doktorantka nie skonstruowała ogniwa z polimerem komercyjnym szeroko badanym jakim jest P3HT lub PTB7, dla których poziomy HOMO-LUMO są odpowiednio przy -5,13, -3,25 eV oraz -5,2 i - 3,3 eV. Brak jest w pracy odniesienia się do ogniwa referencyjnego, którym mogłoby być ogniwo zawierające zamiast F<sub>16</sub>ZnPc jako akceptor fuleren lub jego pochodną (PCBM) lub ogniwo typu ITO/MEH-PPV/BCP/Ag. Np. Yang i współpracownicy w pracy *Macromolecules* 2004, 37, 2151 dla ogniwa ITO/MEH-PPV/BBL (poli(benzimidazobenzofenantrolina)/Al otrzymali sprawność 0,8%.

Doktorantka, jako warstwę transportującą dziury w ogniwie (warstwę buforującą anodę) zaproponowała MoO<sub>3</sub>, aczkolwiek nie tłumaczy, na jakiej zasadzie zachodzi transport nośników ładunków uwzględniając bardzo zbliżone (praktycznie takie same) poziomy HOMO w MoO<sub>3</sub> i MEH-PPV. Wiadomym jest fakt, iż w MoO<sub>3</sub> tworzy się tzw. „gap-states” [*J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6844–6856]. Korzystne było by porównanie otrzymanych parametrów elektrycznych dla ogniów z warstwą MoO<sub>3</sub> z ogniwami zawierającymi warstwę PEDOT:PSS, typowo używaną w fotowoltaice organicznej, aczkolwiek wykazującą liczne wady, ale również wielokrotnie efektywniejszą niż warstwa MoO<sub>3</sub> w ogniwach, i nie wymagającą drogich technik próżniowych do jej wytworzenia. Np. Colladet, Sariciftci i współprac. w pracy *Macromolecules* 2007, 40, 65 dla ogniwa ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/LiF/Al otrzymali sprawność 1,60%.

Wartościową częścią pracy są wykonane charakterystyki J-U i spektralne ogniów w zależności od grubości warstwy MEH-PPV.

Niestety, pomimo udanych i celowych modyfikacji architektury ogniwa, otrzymane wartości parametrów fotowoltaicznych przedstawione w rozdziale 7 są bardzo małe. Najlepsze wartości Doktorantka otrzymała dla ogniwa ITO/MoO<sub>3</sub>/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag z 30 nm warstwą MEH-PPV (FF = 0,33, U<sub>oc</sub> = 0,31V, J<sub>sc</sub> = 0,79 μA/cm<sup>2</sup>, PCE = 0,026%). Ogniwa bez warstwy BCP lub bez warstwy MoO<sub>3</sub> (ale z BCP) wykazywały sprawność około dwukrotnie niższą (0,014%-0,016%). Zaś ogniwo ITO/MEH-PPV/F<sub>16</sub>ZnPc/Ag wykazało sprawność 0,007%.

Godnym podkreślenia jest fakt, iż dla wszystkich skonstruowanych ogniów wyznaczone zostały oprócz typowych parametrów charakteryzujących ogniwo tj. gęstość prądu zwarcia, napięcie obwodu otwartego także współczynnik idealności diody oraz opór szeregowy i

równoległy ogniwa. W oparciu o dwa zastosowane modele teoretyczne Doktorantka przedstawiła własną interpretację spadku oporu równoległego ogniwa obserwowanego na skutek oświetlenia próbki. Doktorantka we wnioskach podsumowujących rozdział 7 stwierdza, iż żaden z zaproponowanych modeli nie jest odpowiedni do analizy charakterystyk J-U dla ogniwa z warstwą DIP/F<sub>16</sub>ZnPc prawdopodobnie z powodu nie-omowego charakteru elektrody przedniej oraz wyraźnego fotoprzewodnictwa badanej struktury. Ponadto Doktorantka na stronie 143 stwierdza, iż powodem bardzo słabego efektu fotowoltaicznego w ogniwie z warstwą DIP/F<sub>16</sub>ZnPc jest nie odpowiednio dobrana anoda, aczkolwiek nie proponuje nowej anody w zastępstwie ITO czy CuI.

Należy podkreślić, iż praca jest napisana dobrym komunikatywnym językiem angielskim. Pod względem edytorskim jest przygotowana bardzo starannie. Zauważone drobne błędy edytorskie, które podaję poniżej, nie ujmują jakości niniejszej pracy:

W języku angielskim napięcie oznacza się literą V, dlatego na osi odciętych na wszystkich wykresach zamiast U powinno być Voltage lub V. Natomiast na osi rzędnych J<sub>sc</sub> czyli *short circuit current density*, zwyczajowo pisane dużą literą.

Na stronie 69 nie jest wyjaśnione, co oznacza skrót PGO.

Proszę o wyjaśnienie różnicy między rysunkami 6.12 i 6.13.

Podsumowując, pomimo wyrażonych powyżej zastrzeżeń uważam, że Pani mgr. inż. Justyna Szostak przedstawiła interesującą, tematycznie zwartą i logiczną w formie pracę, w której teoria potwierdza i dopełnia eksperyment i wnioski z której na pewno będą cenne dla rozwoju badań nad problematyką fotowoltaiczną. Moje uwagi, które nasunęły mi się w trakcie czytania rozprawy nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. Doktorantka jest współautorką 2 publikacji naukowych w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej (Chem. Phys., oraz Phys. Status Solidi A), 2 prac o zasięgu krajowym (Prace Instytutu Elektrotechniki) oraz wystąpien konferencyjnych.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Justyny Szostak pt.: *Photovoltaic phenomena in devices with perfluorozincphthalocyanine layer* spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu, na jakość i zakres dysertacji wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o wyróżnienie jej pracy doktorskiej.

A. Wan