

Prof. dr hab. Danuta Wróbel
Instytut Fizyki
Wydział Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 22-07-2016

L. dz. 74/2016

Poznań, 13.07.2016

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Szostak

Zjawiska fotowoltaiczne w układach zawierających warstwę perfluoroftalocyaniny cynku

Tematyka badań, których wyniki Doktorantka przedstawia w rozprawie doktorskiej, obejmuje niezmiernie ważne zagadnienia istotne nie tylko dla rozwoju współczesnej optoelektroniki, ale także niezbędne dla poszukiwania coraz to nowszych i efektywniejszych układów o zdolnościach zamiany energii słonecznej/światłej na energię elektryczną. W obecnej dobie coraz większe zainteresowanie naukowców i przedsiębiorców wzbudzają materiały organiczne, które być może w niedalekiej przyszłości będą na tyle trwałe i wydajne, że będą mogły zastąpić lub co najmniej uzupełnić układy bazujące na materiale nieorganicznym. W związku ze spektakularnymi osiągnięciami w dziedzinie chemii, która stworzyła wiele nowych materiałów, Autorka pracy kładzie akcent na zbadanie procesów fotowoltaicznych z wykorzystaniem materiałów pochodzenia organicznego, które do dziś, z uwagi na ich specyfikę, nie są w pełni opracowane.

Doktorantka do swoich badań wykorzystuje przede wszystkim eksperymenty spektroskopowe, fotoelektryczne i elektryczne, wsparte opracowaniem modelu teoretycznego, które z dużym powodzeniem wykorzystuje do określania wielu najistotniejszych parametrów materiałów ważnych dla ich zastosowań we współczesnej inżynierii materiałowej. Przedstawione w rozprawie przez Doktorantkę i wymienione poniżej cele pracy i ich realizacja łączą więc w spójną całość zagadnienia z obszaru optoelektroniki/elektroniki materiałów fotoaktywnych. Toteż bez wahania można powiedzieć, że prace prowadzone przez Doktorantkę są badaniami na pograniczu fizyki, ale z dużym nachyleniem ku inżynierii materiałowej, która ostatnio odgrywa ważną rolę w rozwoju nauki i technologii. Doktorantka bardzo jasno określa cel pracy, którym jest zbadanie procesów zachodzących w układach fotowoltaicznych o odmiennej architekturze, określa procesy i ich mechanizmy.

Praca doktorska mgr inż. Justyny Szostak była wykonywana na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Jana Godlewskiego. W części wstępnej Doktorantka przedstawia motywację podjęcia badań fotoaktywnych związków organicznych, podstawy teoretyczne, opisuje stosowane modele, wprowadzając czytającego w zagadnienia będące głównym nurtem rozprawy. Przedstawia tezy i cele swojej pracy, które w sposób systematyczny, poprzez zastosowanie wybranych metod badawczych

udowadnia i w pełni realizuje. Zawarty w pracy krótki przegląd literaturowy rozwoju dziedziny będącej w polu zainteresowań Doktorantki stanowi dodatkowy walor rozprawy. Doktorantka wymienia, poprzez odpowiednie cytowania (127), liczne publikacje od klasycznych do najnowszych, ale nie przedstawia w pełni ich wyników, co w moim przekonaniu jest niezbędne do dalszej dyskusji i interpretacji wyników otrzymanych przez Doktorantkę. Dyskusja zaś osiągnięć własnych zawsze wymaga osadzenia ich na tle rezultatów innych autorów w celu wyraźnego podkreślenia elementów nowatorskich, co pozwoliłoby ocenić oryginalność pracy Doktorantki. Pomimo powyższych drobnych uwag krytycznych cała część wstępna jest dla czytelnika bardzo dobrym wprowadzeniem do lektury całości pracy.

Warte podkreślenia jest, że rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim. Autorka rozprawy, która obejmuje ponad 160 stron, zredagowała ją w formie kilku zasadniczych części. W części wstępnej praca zawiera opis teoretycznych aspektów przejętego modelu. W następnych rozdziałach zawarte są informacje o badanych materiałach i uzasadnienie ich wyboru oraz stosowanych metodach badawczych. Przedstawione wyniki doświadczalne przeanalizowano w aspekcie ich korelacji z obranym modelem teoretycznym. Pracę wieńczą podsumowanie i wnioski końcowe. Rozdziały są starannie opracowane, a każdy z nich pokazuje dobre przygotowanie i dobre rozeznanie Doktorantki w tematyce badawczej. W moim przekonaniu bardzo dobrze przedstawiony jest również rozdział (Appendix) dotyczący technik wykorzystanych do formowania warstw i charakterystyk warstw za pomocą metod mikroskopowych. Treść merytoryczną rozdziałów wzbogacają liczne przejrzyste i dobrze opracowane rysunki.

Doktorantka do swoich badań wybrała grupę następujących materiałów: polimer (winylen-fenylenowy - MEH-PPV) i pochodną perylenową (DIP), z uwagi na ich donorowy charakter, fotoaktywny barwnik, ftalocyjaninę fluorową ($F_{16}ZnPc$) oraz materiały do utworzenia warstw buforowych MoO_3 i BCP. Jak sądzę, wybór ten był bardzo trafny zarówno z uwagi na ich właściwości spektroskopowe jak i lokalizację ich poziomów HOMO i LUMO. Autorka bardzo szczegółowo i przejrzysto przedstawiła strukturę ogniwoltaicznych poprzez opis ogniw jednowarstwowych, dwuwarstwowych, typu „bulk” komórek tandemowych i DSSC, opisując ich właściwości, zalety i wady. W pracy badane materiały wykorzystane zostały do skonstruowania dziesięciu jedno- i dwuwarstwowych planarnych układów fotowoltaicznych. Ich odpowiednie właściwości i optymalna architektura pozwoliły kontrolować i określić mechanizmy generacji, pułapkowania i rekombinacji ładunków. Pozwoliły także ustalić wiele parametrów jak np.: współczynniki absorpcji, prądy zwarcia,

energetycznej, ruchliwość i drogę dyfuzji, parametry FF i inne istotne dla ogniw słonecznych. Ważne jest ustalenie wartości drogi dyfuzji ekscytonów, które zostały oszacowane dla badanych materiałów po raz pierwszy. Wskazano mechanizmy rekombinacji w zależności od stosowanego natężenia promieniowania - jedno-molekularnego jako mechanizmu dominującego, obok dwu-molekularnej rekombinacji.

Opracowany model teoretyczny i dane doświadczalne pozwoliły przeprowadzić analizę korelacji właściwości zastosowanego materiału i efektywności ogniwa fotowoltaicznego. Doktorantka przeprowadziła dyskusję wyników, jednakże wyniki ilościowe otrzymane za pomocą modelu nie zawsze w pełni są zbieżne z wynikami doświadczalnymi. Przykładem tego może być duża rozbieżność otrzymanych wartości parametrów U_{OC} , j_{SC} , i FF (str. 81). Argumentacja występującej niezgodności przedstawiona przez Autorkę nie jest jednak wyczerpująca, gdyż Autorka nie podkreśliła wystarczająco przyczyny tej rozbieżności i potraktowała ją marginalnie.

Dodatkowym atutem pracy jest wykorzystanie przez Doktorantkę badań warstw techniką mikroskopowego obrazowania topografii ich powierzchni (AFM), których wyniki uzupełniają informacje o właściwościach badanych warstw i ich grubości. Wzięto również pod uwagę wpływ obecności warstw buforowych MnO_3 i BCP, które prowadzą do ograniczenia pełnego pokrycia warstw.

Dla porządku w tym miejscu recenzji chciałabym wyartykułować moje najistotniejsze, spostrzeżenia, prosząc o wyjaśnienia podczas obrony:

1. Struktura molekularna materiału i wszystkie wskazane w pracy właściwości zarówno spektroskopowe, elektronowe i fotochemiczne bardzo istotnie determinują efektywności zamiany energii słonecznej na energię elektryczną w ogniwie. Struktura molekuł i ich właściwości fizykochemiczne określają morfologię i topografię a w konsekwencji uporządkowanie. Właściwości warstwy wspomagają lub utrudniają separację ładunku – Doktorantka nie zwróciła uwagi na ten istotny aspekt. Szkoda, że badań warstw nie uzupełniono choćby przykładowymi badaniami w świetle spolaryzowanym, które dostarczyłyby dodatkowych informacji i pozwoliłyby na głębszą interpretację dotyczącą aranżacji molekularnej barwnika w warstwie.

2. W mojej opinii zabrakło badań np. fotodegradacji, termostabilności, choćby w „zwykłych” rozpuszczalnikach w atmosferze powietrza czy helu, które mogłyby dać dopełniający obraz stabilności/niestabilności barwnika. Podobnie warto byłoby przeprowadzić badania barwnika ftalocyjaninowego w różnych rozpuszczalnikach i o różnych stężeniach. Doktorantka przedstawia na rys. 5.2. jedynie wynik dla badanego materiału w

filmie, a szkoda, bo takie badania w roztworze mogło by dostarczyć informacji o właściwościach fluorescencyjnych i zdolnościach agregacyjnych, co pozwoliłoby przedyskutować modelowanie agregatów molekularnych w oparciu np. o model Kashy. Oba procesy są istotne w badaniach ftalocyjanin jako materiał fotoaktywny w fotowoltaice. Badania fluorescencji potwierdziłyby charakter donorowy/akceptorowy badanych materiałów. Wielka szkoda, że Doktorantka nie zwróciła we wstępie uwagi na badania prowadzone przez innych autorów (np. Imahori), wskazujących zależności właściwości mechanizmów transferu energii i elektronu od otoczenia.

3. W pracy Doktorantka wskazuje, które spośród badanych ogniw charakteryzuje się najlepszymi parametrami fotowoltaicznymi, ale nie nawiązała do właściwości materiałów na poziomie struktury molekularnej, a są one najistotniejszym determinantem wszelkich właściwości każdego materiału.

4. Autorka do określenia wartości drogi dyfuzji, wykorzystuje podejście teoretyczne i oszacowuje jej wartość, która wynosi 18 ± 7 nm, a więc błąd sięga ok. 40%. Zabrakło więc komentarza, na ile taka duża rozbieżność wyniku wpływać może na pozostałe wartości innych parametrów.

I mniej znaczące uwagi:

5. W moim odczuciu zabrakło zbiorczej tabeli zawierającej wartości wyznaczonych parametrów ogniw – lista taka pozwoliłaby na szybkie porównanie i przeanalizowanie przydatności badanych ogniw do ich potencjalnych zastosowań.

6. Na liście symboli i skrótów nie znalazłam wszystkich wykorzystywanych w pracy.

Chciałam jeszcze raz podkreślić, że wyniki badań są bardzo dobrze udokumentowane wieloma starannymi rysunkami, co bez wątpienia podnosi walory pracy. Praca jest napisana bardzo starannie, a bardzo nieliczne uchybienia, które znalazłam w tekście, nie wpływają na moją ocenę. Jestem przekonana, że nie wynikają one z niewiedzy Autorki, ale tylko z przeoczenia.

Doktorantka jest współautorem kilku publikacji wydanych w bardzo dobrych i dobrych specjalistycznych czasopismach (w trzech z nich jest pierwszym z autorów) oraz wykazała dużą znajomość metod badawczych. Badania dostarczyły ogromnego materiału doświadczalnego pozwalającego scharakteryzować badany materiał molekularny, co ma istotny wpływ na rozwój tematyki, będącej przedmiotem jej rozprawy doktorskiej.

W podsumowaniu pragnę jeszcze raz zaakcentować, że praca obejmuje bardzo bogaty materiał badawczy i doświadczalny oraz pokazuje bardzo duży wkład pracy Doktorantki w jej realizację. Obok walorów poznawczych wyniki pracy mogą znaleźć wspomniane

zastosowania praktyczne. W mojej opinii praca doktorska spełnia wymogi stawiane przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, toteż przedkładam wniosek do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, by zechciała pracę mgr inż. Justyny Szostak przyjąć do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję do Rady Wydziału o wyróżnienie pracy.

Dziękuję