

Dr hab. inż. Katarzyna Siuzdak

Gdańsk, 07.05.2018

Zakład Fizycznych Aspektów Ekoenergii

Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej

Instytut Maszyn Przepływowych im. R. Szewalskiego

Polskiej Akademii Nauk

Recenzja

Rozprawy doktorskiej magister Moniki Biernat pt.

„Self-organized polymer structures

and their impact on efficiency of organic photovoltaic cells”

Przedstawiona do recenzji rozprawa wykonana została pod kierunkiem dr hab. Jakuba Rysza oraz przedłożona Radzie Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego celem uzyskania stopnia doktora.

Praca doktorska Pani Moniki Biernat dotyczy właściwości fizycznych mieszaniny polimer-fuleren, wpływu właściwości warstw polimerowych pułapkujących światło na wydajność ogniwa organicznego jak i wykorzystania techniki metody poziomego rozciągania roztworu do tworzenia struktur porowatych po zewnętrznej stronie ogniwa i weryfikacji wpływu takich struktur na charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa.

Tematyka tej pracy jest poświęcona kilku kwestiom szczególnie ważnych z punktu widzenia organicznych ogniw fotowoltaicznych, które w ostatnich dwóch dekadach są intensywnie rozwijane. Są one uznawane za urządzenia, które mogą nie tyle zastąpić powszechnie stosowane ogniwa krzemowe ale zostać zastosowane w takich miejscach, w których ogniwa krzemowe nie mogą być wykorzystane ze względu na swoją wagę, sztywność czy brak przezroczystości. Preparatyka i modyfikacja poszczególnych warstw ogniwa organicznego stanowi bardzo ważną część współcześnie prowadzonych prac badawczych mających na celu poprawienie sprawności czy stabilności pracy urządzenia, co mogłoby doprowadzić do powszechnego wykorzystania tego typu urządzeń. Wybór obiektu badań recenzent uważa za trafny. Co prawda, ukazało się wiele artykułów opisujących różne aspekty modyfikacji ogniwa organicznego, ale proces ten wciąż jest udoskonalany i istnieje jeszcze wiele możliwych podejść by wydajność takiego ogniwa poprawić. Ponadto, bardzo rzadkie są publikacje poświęcone tzw. „puchnięciu” warstw polimerowych i wpływie ich morfologii na wydajność ogniwa.

Praca została napisana w języku angielskim i liczy 147 stron, składa się z sześciu rozdziałów i spisu cytowanej literatury. Do pracy dołączono streszczenie w języku polskim. W pracy nie ma spisu tabel i rysunków, jak również spisu skrótów oraz symboli, co niestety czasem utrudnia sprawne odnalezienie znaczenia wprowadzonych skrótów/symboli. Praca napisana jest w pierwszej osobie liczby mnogiej (ang. *we*), co nie pozwala jasno stwierdzić jakie prace eksperymentalne czy interpretacje przeprowadziła Doktorantka samodzielnie, a jakie były wykonane przez osoby trzecie lub w ścisłej współpracy. W związku z powyższym poprosiłam o adekwatne oświadczenie o wkładzie Doktorantki, które otrzymałam 20.04.2018 pocztą elektroniczną od promotora dr hab. Jakuba Rysza.

Układ rozprawy nieco odbiega od układu klasycznego ze sztywnym podziałem na dwie części: teoretyczną i doświadczalną, bo warunki prowadzenia eksperymentów znajdują się zarówno w rozdziale 2, jak 4 i 5, a teoria i informacje dotyczące aktualnego stanu wiedzy przytoczono w rozdziałach: 1, 4 i 5. W zamysle doktorantki było pewnie podzielenie dysertacji na części, które odpowiadałyby różnym podejściom (m.in. zastosowanie struktury periodycznej, warstw pułapkujących światło) mającym jeden cel – zwiększenie wydajności ogniwa. Jest to jak najbardziej zrozumiałe, ponieważ warunki wytwarzania ogniwa różnią się w zależności od zaproponowanego podejścia.

Część teoretyczna dotyczy zagadnień szczególnie istotnych z punktu widzenia tematyki rozprawy. Na początku przedstawiono historię, zasadę działania, konstrukcję organicznych ogniw fotowoltaicznych. Doktorantka opisała charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa oraz krótko streściła różne sposoby pozwalające na zwiększenie absorpcji światła przez urządzenie, m.in. poprzez nałożenie na zewnętrzną warstwę ogniwa struktur antyrefleksyjnych. Kolejne podrozdziały zostały poświęcone separacji fazowej, gdzie przywołano teorię Flory-Hugginsa i diagramy fazowe. Rozdział 3 został poświęcony preparatyce warstw i organicznych ogniw fotowoltaicznych. Doktorantka opisała techniki pozwalające na otrzymanie cienkich warstw, m.in. technikę rozwijania wirowego (ang. *spin-coating*) i poziomego rozciągania z roztworu (ang. *horizontal dipping*). Pewny niepokój budzi sposób pomiaru grubości warstw przy użyciu AFM, ponieważ Doktorantka pisze, że warstwy zostały zarysowane, co mogło doprowadzić również do zarysowania podłoża i przeszacowania grubości warstwy. Czy w jakiś sposób Doktorantka zweryfikowała, czy to podejście nie mogłoby przypadkiem zafałszować wyniku z obrazu AFM?

Dalej opisane są techniki litograficzne oraz sposób wytwarzania organicznych ogniw fotowoltaicznych, sposób w jaki badano morfologię warstw oraz dokonano charakterystyki optoelektronicznej. W rozdziale 4 Doktorantka skupiła się na zjawisku tzw. „puchnięcia” warstw polimerowych. Pani Monika Biernat omówiła m.in. morfologię warstw na podstawie obrazów AFM oraz diagramy fazowe mieszanin wykorzystywanych następnie do wytwarzania warstw aktywnych ogniwa. Rozdział 5 został poświęcony warstwom, które mają za zadanie zwiększyć pochłanianie światła przez ogniwo fotowoltaiczne. Zostały one wytworzone z użyciem komercyjnie dostępnych płyt CD, DVD i Blu-ray. Doktorantka wykazała, że warstwy pułapkujące światło zastosowane jako najbardziej zewnętrzna powłoka urządzenia, mogą prowadzić do zwiększenia prądu zwarcia o 5-6 %.

Podsumowując, Doktorantka zaproponowała różne sposoby na to jak doprowadzić do poprawy wydajności fotokonwersji organicznego ogniwa fotowoltaicznego. Niestety w niektórych przypadkach, efekt nie był zadowalający, ale dla zewnętrznych struktur

28

pułapkujących światło wyniki były o wiele bardziej obiecujące. W pełni zgadzam się z ostatnim akapitem podsumowania, że w rozprawie podjęto wiele aspektów pracy ogniwa organicznego, zarówno związanych z badaniami podstawowymi dotyczącymi mieszanin: polimer-fuleren jak i aplikacyjnymi – poświęconymi warstwom wpływającym na pochłanianie światła padającego na urządzenie.

Mimo mojego uznania dla pracy wykonanej przez Panią Monikę Biernat, mam pewne uwagi merytoryczne i zapytania, które poniżej wymieniam:

- 1) W części eksperymentalnej nie podano dla wszystkich materiałów dostawców ani nie opisano do końca precyzyjnie wszystkich użytych odczynników, np. o ile dla podłoża ITO podano nazwę dostawcy, od którego zakupiono podłoża, grubość warstwy ITO i jej oporność, to dla odczynnika pEDOT:PSS nie podano nazwy dostawcy, jego stężenia w rozpuszczalniku, co uniemożliwiłoby wybór odpowiedniego odczynnika celem powtórzenia eksperymentu. Ponadto, na stronie 74 (rozdział 5.1.1) wspomniano o tym, że roztwór pEDOT:PSS filtrowano przed nanoszeniem na podłoża, a w rozdziale 3.3 (str. 38) nie uwzględniono tego etapu – czy zatem nie zawsze filtrowano roztwór czy po prostu opis w rozdziale 3.3 jest bardziej ogólny?
- 2) W trakcie przygotowywania warstw z wykorzystaniem techniki spin-coatingu ważna jest też ilość roztworu nanoszona na podłoża, czego nie podano zarówno w przypadku pEDOT:PSS, jak i roztworu PCDTBT. Podobnie jest z nazwą używanego sprzętu, tzn. czasem w opisie preparatyki jest on podawany, a niekiedy ta informacja jest pomijana.
- 3) Czy obróbka termiczna stosowana po napyleniu aluminiowego kontaktu była optymalizowana co do czasu i temperatury, tak że ostatecznie wybrano warunki przetrzymywania gotowych ogniw w temperaturze 150°C przez 15 minut?
- 4) Brak wzorów strukturalnych związków użytych do wytworzenia ogniwa, tzn. PC₇₀BM, P3HT, PCDTBT, itd. Uważam, że podanie takich wzorów byłoby pomocne, szczególnie gdy chemiczna struktura tych związków jest porównywana (np. na str. 63, porównanie między APFO-3 i PCDTBT).
- 5) Na rys. 4.5 przedstawiono zależność współczynnika załamania światła n oraz współczynnika ekstynkcji k od długości fali. Jak opisano, na str. 54 widoczne są dwa szerokie pasma, ale w przypadku przebiegu zmian n od długości fali w zakresie ok. 580-600 nm osiągnięte jest pewne plateau. Z czego taki kształt wynika?
- 6) Na str. 74 podano warunki w jakich dokonano pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa, tzn. promieniowanie wynosiło 500 W/cm² – było o połowę mniejsze od tego, które powinno zostać zastosowane ze względu na zmniejszenie efektu degradacji. Nie podano jednak czym ten efekt się przejawiał, czy urządzenie wcale nie działało, czy po jakimś czasie jego oświetlenia wydajność nagle spadała? Z drugiej strony jednak na stronie 124, przedstawiono w formie tabelarycznej wyniki dla ogniwa organicznego, dla którego charakterystyka I-V została zmierzona podczas oświetlenia światłem o natężeniu 1000 W/m² o czym nie wspomniano w części eksperymentalnej 5.2.3. Recenzent zwraca na to uwagę, ponieważ chcąc porównać wyniki do tych znanych z literatury konieczne jest zastosowanie standardowych warunków pomiarowych, tzn. symulator słoneczny wyposażony w filtr AM1.5 powinien emitować promieniowanie odpowiadające widmu słonecznemu o natężeniu 1000 W/cm².

K8

7) Na str. 86 podano, że symulator był wyposażony w filtr AM1.5G, ale wcześniej na str. 74 takiej informacji nie było. Czy w przypadku pomiarów ogniwa ze strukturyzowaną warstwą aktywną filtra AM1.5G nie montowano czy po prostu tej informacji Doktorantka nie ujęła w opisie warunków prowadzenia pomiaru?

8) Z treści doktoratu wynika, że wykres 5.10 oraz tabela 5.1 (str. 83) odnoszą się do tego samego ogniwa. Jednak porównując podpisy pod rysunkiem 5.10 i tabelą 5.1, można raczej uważać inaczej, skoro raz periodyczność struktury wynosi ok. 800 a raz ok. 850 nm. Wyniki w tabeli odpowiadają temu, co obrazuje charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa – zatem jaka była ostatecznie periodyczność struktury?

9) Na str. 120 wskazano jakie są grubości warstwy, której obraz został przedstawiony na rys. 5.42, zmierzone w jej środku i na brzegach. Jednak nie wskazano czy ta grubość była zmierzona na początku czy na końcu próbki i czy ta grubość jest stała skoro, jak można zaobserwować wielkość i głębokość porów zmienia się wraz z szybkością rozwijania warstwy, tzn. z odległością od początku tworzenia się warstwy?

10) Pewien niedosyt pozostawia podejście do wyboru matrycy do wytworzenia warstwy aktywnej o periodycznej mikrostrukturze. Kierowano się wyłącznie właściwościami optycznymi warstwy, tzn. wybrano strukturę o periodyczności 813 nm mimo, że wartość absorpcji dla warstwy aktywnej wytworzonej z wykorzystaniem matrycy o periodyczności 345 leży w zakresie błędu pomiarowego dla matrycy 813 nm. Czy celem sprawdzenia, iż właściwości optyczne warstwy aktywnej w największym stopniu determinują parametry elektryczne ogniwa, w tym wydajność fotokonwersji, wykonano również ogniwa, w których warstwa aktywna była wytworzona z użyciem innych matryc (CD, Blu-ray)? Może oprócz właściwości optycznych, kluczową okazałaby się powierzchnia styku między warstwą aktywną a elektrodą, co ma znaczenie w zbieraniu ładunku elektrycznego? Idąc tym rozumowaniem, warto by było przeprowadzić np. analizę zależności względnego prądu zwarcia od względnej powierzchni granicy faz: elektroda/warstwa aktywna (co przedstawiono m.in. na rys. 5 w pracy D. Cheyns i in. Nanotechnology 19 (2008) 424016).

Ocena strony redakcyjnej i językowej pracy

Praca zredagowana jest dobrze, a wykresy i schematy przedstawiają uzyskane wyniki w bardzo przejrzysty i estetyczny sposób. Jednakże Doktorantka nie ustrzegła się przed pewnymi błędami, które może nie utrudniają zrozumienia treści, ale zwracają uwagę recenzenta, a zdarza się, że wzbudzają konsternację. Są to m.in.:

- opis pod rysunkiem 5.35 (str. 112) wskazuje, że wykres składa się z części A) i B) i miał dotyczyć wpływu średnicy i głębokości porów na gęstość prądu zwarcia, a faktycznie wykres nie składa się z 2 części A i B oraz przedstawia raczej wpływ zawartości wody w roztworze na zmianę gęstości prądu zwarcia co można wnioskować z opisu osi;

- brak konsekwencji w skrócie dla fulerenu: czasem jest PCBM (np. opis boku diagramu 4.10) a czasem PCB₇₀M (w podpisie rys. 4.10 i w większości treści rozprawy) czy nawet PCPBM (str. 127); konsekwencja w tym skrócie jest o tyle ważna, że pojawiają się związki PCB₆₀M i PCB₇₀M – zatem skrót PCBM może być mylący;

- w spisie publikacji: czasem podawane są pełne tytuły nazw czasopism, a czasem w wersji skróconej (np. [4], [16], [109], [155]), nie zawsze wymieniono wszystkich autorów publikacji

(np. w odnośniku [21], [35]), czasem inicjały autorów podane są małymi literami (np. w odnośniku [42], [46], [87], [145], [183], [186]);

- rys. 5.37 jest prawie taki sam jak rys. 3.2 z niemal identycznym podpisem, a rys. 5.16 jest taki sam jak rys. 3.3 i podpisy pod nimi są tożsame – wystarczyłoby zatem wprowadzenie jednego rysunku w części teoretycznej, a w dalszej części doktoratu odwoływanie się do niego;

- niejednokrotnie rysunki znajdują się wcześniej w treści niż pojawia się do nich opis (np. rys. 3.4 jest na górze strony 35, a dopiero pośrodku strony 36 w treści rozprawy znajduje się odniesienie do tego rysunku), a czasem rysunki pojawiają się w innym rozdziale niż rozdział, w którym pojawia się ich opis, np. ma to miejsce w przypadku rys. 2.13, który znajduje się w rozdziale 2.3.3, a opis odnoszący się do tego rysunku jest w rozdziale 2.3.4; odniesienie do rys. 4.6 jest w rozdziale 4.1.2, a rysunek 4.6 znajduje się w rozdziale 4.1.3;

- dla niektórych rysunków zastosowano inną czcionkę w opisie osi oraz wartości na obu osiach (np. rys. 3.8, 5.32, 5.33) w porównaniu do pozostałych wykresów;

- oznaczenie w wyrażeniu ułamka objętościowego polimeru (ang. *volume polymer fraction*) jest czasem podane jako d_0 (m.in. opis osi rys. 4.6), a niekiedy jako d_0 (np. str. 55);

- używanie formy skrótowej, która nie powinna być stosowana w oficjalnym języku naukowym, np. „weren't” na str. 64, „didn't” na str. 77, „doesn't” na str. 80, „doesn't” na str. 95;

- na stronie 64, pojawia się nazwa odczynnika: „dichlorobenzene”, a uprzednio wspomiano o „o-dichlorobenzene”, zatem w takiej skróconej nazwie nie wiadomo czy podstawniki Cl są w konformacji: orto, meta czy para;

- spora liczba literówek (m.in. w słowie „sped” na str. 75) – nie chcę tu wyliczać ich ilości ale jedynie sygnalizuję, że są, co jest zupełnie normalne przy tak obszernej pracy;

- podawanie skróconej nazwy metody w nawiasie zaraz za jej pełną nazwą kilka razy na przestrzeni 2-3 stron, np. technika SAMIM na stronach od 74 do 77 – Doktorantka mogłaby się ustrzec przed takim kilkukrotnym wprowadzaniem tego skrótu gdyby w pracy był sporządzony spis skrótów i symboli;

- w większości rysunków Doktorantka poprawnie stosuje kropkę jako oddzielenie jedności od miejsca dziesiętnego, ale bywa, że pojawia się przecinek (adekwatnie do notacji polskiej, a nie angielskiej, zgodnie z którą przygotowana jest dysertacja), np. na rys. 5.42.

Powyższe uwagi zostały dość szczegółowo wyliczone, ponieważ wnikliwie przestudiowałam nie tylko zawartość merytoryczną pracy, ale również sposób prezentacji wyników. Chciałabym też podkreślić, że uwagi te nie obniżają wartości naukowej złożonej pracy, ale mają na celu zwrócenie uwagi Doktorantce, by na przyszłość dołożyła jak najwyższej staranności w prezentowaniu wyników swojej pracy badawczej czy to w formie publikacji, posteru, jak i prezentacji ustnej.

Podsumowanie

Recenzowana praca doktorska, wpisuje się w aktualny nurt badań poświęconych preparatyce organicznych ogniw fotowoltaicznych jak i ich charakterystyce. Przedstawione badania, dotyczące analizy rozdziału faz składników mieszaniny użytej następnie do

wytworzenia warstwy aktywnej, zbadanie wpływu obecności warstw pułapkujących światło na wydajność ogniwa czy opracowanie metody tworzenia wzorów kondensacyjnych z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych matryc (płyty DVD, CD) zawierają wiele elementów nowości naukowej. W części teoretycznej pracy Doktorantka poruszyła wiele zagadnień, zarówno dotyczących samych ogniw organicznych ze szczególnym uwzględnieniem propagacji światła w różnych częściach urządzenia, separacji faz, jak i technik wykorzystanych do wykonania warstw/ogniwa i ich charakterystyki. Zgodnie z oświadczeniem, Doktorantka samodzielnie posługiwała się różnymi technikami (m.in. AFM, spektroskopia UV-vis, preparatyka litograficzna), a także potrafiła zanalizować wyniki badań własnych i tych uzyskanych przez dr Jakuba Haberko, co świadczy o jej dojrzałości naukowej.

Jako osoba, która swego czasu też zajmowała się wytwarzaniem organicznych ogniw fotowoltaicznych zdaję sobie sprawę jak czasochłonna i wymagająca cierpliwości jest ich preparatyka i tym bardziej podziwiam trud prac eksperymentalnych podjętych przez Panią Monikę Biernat. Chciałabym również podkreślić, że Doktorantka była zaangażowana w realizację dwóch projektów Opus kierowanych przez dr hab. Jakuba Rysza. Wyniki swoich prac Doktorantka prezentowała na konferencjach krajowych, jak i zagranicznych oraz jest współautorką 3 publikacji z listy JCR, a kolejne 2, bezpośrednio związane z tematyką dysertacji, są aktualnie w przygotowaniu.

Zgodnie z powyższym, uważam, że przedstawiona praca doktorska Pani Moniki Biernat spełnia wymagania ustawy o tytule i stopniach naukowych. Uważam również, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje, że Pani Monika Biernat posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie naukowej i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Po wnikliwym przestudiowaniu przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej Pani Moniki Biernat uważam, że zasługuje ona na stopień doktora.

Wnoszę, zatem o dopuszczenie Doktorantki do dalszych stadiów przewodu doktorskiego, a tym samym o przyjęcie jej rozprawy doktorskiej, gdyż spełnia ona wymagania określone w art. 13 ustawy o tytule i stopniach.

Kotaryna Jurasz