

Dr hab. Ewa Gondek
Katedra Fizyki Materiałów
Wydział Fizyki, Matematyki i Informatyki
Politechnika Krakowska
ul. Podchorążych 1
30-086 Kraków
e-mail: egondek@pk.edu.pl

Kraków 2019-09-05

*Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego
pt. „Engineering of interfaces in hybrid-organic electronic devices”*

1) Informacje ogólne

Recenzowana praca doktorska Pana magistra Pawła Dąbczyńskiego została zrealizowana w Instytucie Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem Pana dra hab. Jakuba Rysza.

Recenzja przygotowana została na zlecenie Dziekana Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego Pani prof. dr hab. Ewy Gutowskiej-Nowak, na podstawie dostarczonego wydruku manuskryptu doktoratu. Manuskrypt pracy doktorskiej został napisany w języku angielskim.

2) Tematyka rozprawy doktorskiej

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej jest ściśle związana z zagadnieniami elektroniki organicznej, bardzo intensywnie rozwijanej w ostatnim czasie na całym świecie zarówno w ośrodkach uniwersyteckich, jak i w ośrodkach badawczych czołowych koncernów elektronicznych. Tematyka badawcza będąca przedmiotem dysertacji dotyczy modyfikacji właściwości fizycznych powierzchni wybranych organicznych komponentów struktur elektronicznych, przewodności oraz formowania heterozłącza objętościowego donor/akceptor z wykorzystaniem zjawiska interdyfuzji inicjowanej parami rozpuszczalnika. W mojej opinii tematyka rozprawy doktorskiej jest aktualna i istotna dla rozwoju elektroniki organicznej.

3) Tezy pracy doktorskiej

Pan mgr Paweł Dąbczyński w swej rozprawie doktorskiej sformułował cztery tezy (strona 10 manuskryptu), z których każda odnosi się do jednego z wymienionych poniżej zagadnień.

***Pierwsza teza** mówi o możliwości modyfikacji powierzchniowej energii swobodnej i pracy wyjścia warstw PEDOT:PSS, poprzez adsorpcję na ich powierzchni samoorganizujących się monowarstw (Self-Assembled Monolayers) tworzących warstwę dipolową, co ma prowadzić do poprawy właściwości komórek fotowoltaicznych.*

***Druga teza** pracy mówi o możliwości adsorpcji nanocząstek ZnSe:Mn stabilizowanych 2-aminoethanethiol'em na powierzchni warstwy ITO, powodując zmianę pracy wyjścia elektrody transparentnej i jednocześnie zmieniając właściwości transportu ładunku elektrycznego.*

***Trzecia teza** zakłada, że uformowanie kompleksów metali bloku d na powierzchni układu dwuwarstwowego P4VP/P3HT może spowodować powstanie dipolowego pola elektrycznego, które wnikając do obszaru półprzewodnika spowoduje wzrost jego przewodności.*

***Czwarta teza** pracy stwierdza możliwość wzajemnej dyfuzji donora/akceptora podczas wygrzewania w parach rozpuszczalnika a proces ten może być kontrolowany poprzez czas wygrzewania i dobór rozpuszczalnika.*

4) Struktura i zawartość pracy

Recenzowana dysertacja liczy 145 stron i jest podzielona na 9 Rozdziałów. Wstęp i Podsumowanie nie są numerowane. Na początku manuskryptu zamieszczono w kolejności: oświadczenie doktoranta o oryginalności pracy i jego autorstwie prezentowanych wyników, podziękowania, wykaz głównych symboli, wykaz głównych skrótów, tezy pracy doktorskiej, streszczenia manuskryptu w językach angielskim i polskim. Natomiast po Podsumowaniu zamieszczona została lista rysunków, lista publikacji doktoranta i lista zgłoszeń patentowych, których jest on współautorem. Ostatnią pozycją manuskryptu jest lista grantów, które były źródłem finansowania doktoratu.

W strukturze manuskryptu można wyróżnić dwie zasadnicze części. Na pierwszą z nich składają się Wprowadzenie i Rozdziały od 1 do 4, które są efektem badań literaturowych doktoranta i które stanowią wprowadzenie do zasadniczej, drugiej części manuskryptu obejmującej Rozdziały od 5 do 9, prezentujących dokonania naukowe doktoranta. W manuskrypcie zamieszczono 72 rysunki, z których 22 zamieszczono w pierwszych czterech wprowadzających Rozdziałach a pozostałe 50 rysunków zamieszczono w rozdziałach 5 do 9.

Rozdział 1 manuskryptu stanowi uzasadnienie dla przyjętych tez doktoratu. W rozdziale tym doktorant przedstawia kolejno podstawy fizyczne działania komórek fotowoltaicznych i charakteryzujące je parametry, opisuje zjawisko zakrzywienia pasm w złączu metal/półprzewodnik i wskazuje na możliwość jego modyfikacji poprzez wprowadzenie pomiędzy metal i półprzewodnik warstwy dipolowej, czym uzasadnia sformułowanie pierwszej tezy swej pracy doktorskiej. Dalsza część tego rozdziału poświęcona jest zjawisku kwantowego efektu rozmiarowego, swobodnej energii powierzchniowej, morfologii warstw aktywnych komórek fotowoltaicznych, termodynamicznej separacji faz w dwuskładnikowych blendach polimerowych, pęcznieniu układów polimerowych i zjawisku dyfuzji indukowanej temperaturowo oraz podstawom działania tranzystora polowego. Wymienione efekty są istotne z punktu widzenia projektowania organicznych struktur fotowoltaicznych, organicznych źródeł światła i tranzystorów polowych, jak również i technologii ich wytwarzania.

W Rozdziale 2 dysertacji doktorant przedstawia podstawowe informacje na temat materiałów polimerowych, węglowych i nieorganicznych, jakich użył w badaniach eksperymentalnych. Natomiast w Rozdziale 3 przedstawia elementarny opis metod spin-coating i dip-coating wytwarzania cienkich warstw z fazy ciekłej oraz fizyczną metodę naparowania próżniowego PVD (physical vapor deposition).

Rozdział 4 manuskryptu poświęcony jest eksperymentalnym metodom badania składu chemicznego próbek i morfologii ich powierzchni. Szczegółowo opisana została metoda spektroskopii jonów wtórnych SIMS (second ion mass spectroscopy), z uwzględnieniem jej specyfiki i możliwości charakteryzacji badanych materiałów. Na wysokim poziomie ogólności przedstawiono podstawy mikroskopii sił atomowych AFM, metody XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), metody UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) oraz metod XAS (X-ray absorption spectroscopy) i PEEM (photoemission electron microscopy).

Rozdział 5 otwiera prezentację własnych wyników doktoranta i poświęcony jest modyfikacji fizycznych właściwości warstw PEDOT:PSS z użyciem organosilanowych samoorganizujących się molekuł 3FS. Na kolejnych stronach tego rozdziału przedstawiane są procedury przygotowania próbek, zastosowane techniki pomiarowe oraz uzyskane wyniki badań nad modyfikacją powierzchni poprzez wytworzenie na niej warstwy 3FS o jednorodnej grubości i gradientowej warstwy 3FS, której grubość zmieniała się wzdłuż próbki. Swobodna energia powierzchniowa dla wytworzonych struktur wyznaczana była poprzez pomiar kąta zwilżania gliceryny i diiodometanu, natomiast prace wyjścia wyznaczane były metodą UPS. Otrzymano niemonotoniczną zależność pracy wyjścia od powierzchniowej koncentracji jonów

fluoru, tj. powierzchniowej koncentracji cząsteczek 3FS na powierzchni PEDOT:PSS. Metodą SIMS zbadano wpływ zmniejszenia energii powierzchniowej w zmodyfikowanych warstwach PEDOT:PSS na morfologię osadzonych na nich warstw P3BT/PBrS. W ramach tego zadania badawczego doktorant wytworzył komórki fotowoltaiczne z modyfikowanymi warstwami PEDOT:PSS oraz komórki fotowoltaiczne, w których warstwy te nie były modyfikowane. Porównanie parametrów wytworzonych komórek (rysunek 37) nie wykazało, aby modyfikacja powierzchni warstwy PEDOT:PSS miała wpływ na ich sprawność (efficiency), prąd zwarcia (short-circuit current) i współczynnik wypełnienia (fill factor).

Rozdział 6 poświęcony jest prezentacji zagadnienia modyfikacji pracy wyjścia elektrody transparentnej bazującej na ITO poprzez związanie na jej powierzchni nanocząstek selenku cynku domieszkowanych manganem (ZnSe:Mn). Wytworzone struktury zbadano metodą SIMS. Badania wykazały, że kolejne procesy technologiczne tj. nakładanie kolejnych warstw na zmodyfikowane elektrody ITO nie powoduje wypłukiwania osadzonych wcześniej nanocząstek. Dla zmodyfikowanych elektrod ITO/ZnSe:Mn wyznaczono transmisję optyczną oraz prace wyjścia dla różnych powierzchniowych koncentracji atomów cynku. Doktorant podjął również próbę wyznaczenia szerokości optycznej przerwy zabronionej dla ZnSe:Mn. Zmodyfikowane elektrody ITO/ZnSe:Mn przetestowane zostały w ogniwach o architekturze odwróconej z zastosowaniem warstwy aktywnych PCBM i R-P3HT.

Rozdział 7 przedstawia wyniki badań Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego nad oddziaływaniem halogenków kobaltu CoBr_2 i CoCl_2 na Poly(4-vinylpyridine), akronim P4VP. Warstwy P4VP osadzone uprzednio na podłożach krzemowych zanurzone były w roztworach halogenków w acetonitrylu i suszone. Po osuszeniu warstw morfologię ich powierzchni zbadano metodą AFM a skład chemiczny metodami XPS i SIMS. Zarejestrowane widma XPS poddane zostały dekonwolucji z wykorzystaniem komercyjnego oprogramowania PHI MultiPak software, co umożliwiło identyfikację wiązań chemicznych i następnie ocenę ilościową chemicznego składu ich powierzchni. Badania SIMS z profilowaniem głębokościowym pozwoliły wyznaczyć koncentracje odpowiednio bromku i chlorku kobaltu w głąb warstwy P4VP.

Rozdział 8 poświęcony jest prezentacji wyników badań wpływu obecności centrów metali bloku d na powierzchni warstwy półprzewodnika organicznego na jego właściwości elektryczne. W rozdziale tym przedstawiane są badania coraz to bardziej złożonych struktur, w których przybywała kolejna warstwa. W badaniach wykorzystano opisane w Rozdziale 7 modyfikowane halogenkami kobaltu warstwy P4VP, jako warstwy izolacyjne na regioregularnym poli(3-heksylofotiofenie) (R-P3HT). Wykonane zostały struktury elektroniczne, w których osadzone na podłożu szklanym paski ITO pełniły rolę elektrod i które pokrywane były niemodyfikowanym P4VP i P4VP poddanym modyfikacji bromkami odpowiednio kobaltu i cynku. Dla takich struktur wyznaczając charakterystyki prądowo-napięciowe określano ich właściwości przewodzące. Stwierdzono, że pojedyncza warstwa P4VP po utworzeniu kompleksu pirydyna-metal-brom ($\text{Br}_2\text{X}(\text{py})_2$) zachowuje swój izolujący charakter (Fig.51). Kolejne badania wykazały, że lepsze właściwości przewodzące wykazywały struktury złożone z warstw P4VP modyfikowanych bromkiem kobaltu i pokrytych warstwami P4VP, które poprawiają się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Wykonane zostały również struktury zawierające warstwy P3HT, na których kolejno nałożono warstwy P4VP odpowiednio czyste i modyfikowane bromkami kobaltu i cynku. Pomiar metodą spektroskopii impedancyjnej wykazały, że w warstwach P4VP zarówno czystych, jak i modyfikowanych bromkiem kobaltu występuje pojedynczy mechanizm przewodzenia.

Badania AFM struktur ITO/R-P3HT/P4VP pokazały, że sieciowanie polimeru P4VP spowodowane bromkami cynku i kobaltu zachodzi na powierzchni warstwy (profile SIMS) i powoduje jej pofałdowanie. Stwierdzono, że kompleksy kobaltu i cynku powstają na swobodnej powierzchni warstwy P4VP. Doktorant chcąc wyjaśnić różnice

w przewodnościach badanych struktur optymalizował struktury molekularne z zastosowaniem półempirycznych algorytmów chemii kwantowej. Postawił hipotezę, że poprawa przewodności warstw wierzchnich w strukturze ITO/R-P3HT/P4VP zarówno, gdy nie są one modyfikowane, jak i gdy są modyfikowane jest efektem obecności momentów dipolowych pierścieni pirydynowych. W wyniku przeprowadzonej analizy teoretycznej doktorant wyznaczył wektory momentów dipolowych kompleksów pirydynowych $\text{Br}_2\text{Co}(\text{Py})_2$. Uporządkowanie tych kompleksów w warstwie powierzchniowej powoduje powstanie pola elektrycznego w warstwie wewnętrznej i przez to poprawę jej przewodność, nawet o dwa rzędy wielkości. Badania elektryczne pokazały, że modyfikacja P4VP za pomocą centrów kobaltu Co, powoduje spadek ich rezystancji.

Rozdział 9 poświęcony jest zagadnieniu dyfuzji pochodnych fullereny C60 z interfazy do skoniugowanego polimeru w obecności par rozpuszczalnika. Na podłoża z elektrodami ITO naniesione zostały warstwy ZnO, które następnie pokryto kolejno warstwami R-P3HT i PCBM a na koniec naniesiono elektrody srebrne. Badano struktury ITO/ZnO/R-P3HT/PCBM/Ag przed i po naniesieniu elektrod. Przed naniesieniem elektrod struktury poddawano działaniu par rozpuszczalników a następnie badane metodą SIMS z profilowaniem. Stwierdzono, że oddziaływanie par rozpuszczalników powoduje rozmywanie granic pomiędzy warstwami, co świadczy o wzajemnej dyfuzji materiałów. Stwierdzono również, że wygrzewanie struktur w parach rozpuszczalników powoduje, że efekt ten jest silniejszy. Ostatecznie doktorant wykazał, że wygrzewanie komórki fotowoltaicznej ITO/ZnO/R-P3HT/PCBM w parach chloroformu może znacząco poprawić jej parametry, co jest efektem wytworzenia w tym procesie heterozłącza objętościowego.

5) Oryginalność rozprawy i dorobek doktoranta

Manuskrypt pracy doktorskiej Pana mgr Pawła Dąbczyńskiego zawiera wartościowe i oryginalne wyniki badań eksperymentalnych - technologicznych, dotyczących modyfikacji właściwości fizycznych interfaz w strukturach elektroniki organicznej.

Doktorant zainspirowany doniesieniami literaturowymi podjął badania nad modyfikacją fizycznych właściwości warstw PEDOT:PSS poprzez osadzanie na ich powierzchniach samoorganizujących się molekuł. Wykazał, że takie molekuły na powierzchni warstw PEDOT:PSS mogą zmieniać ich pracę wyjścia, jak również i swobodną energię powierzchniową, co ma wpływ na morfologię kolejnej osadzonej warstwy.

Poprzez osadzanie na elektrodach ITO warstw nanocząsteczkowych ZnSe:Mn doktorant wykazał, że dla tak otrzymanych elektrod można zmniejszyć pracę wyjścia z $4,32\text{eV}$ dla ITO do $4,14\text{eV}$ dla dwuwarstw ITO/ZnSe:Mn.

Pan mgr Paweł Dąbczyński w swej pracy doktorskiej, badając oddziaływania halogenków metali na właściwości poli(4-winylopirydyny) P4VP wykazał, że w wyniku tego oddziaływania następuje sieciowanie P4VP, co prowadzi do znacznych zmian w morfologii jego powierzchni, jak również i właściwości elektrycznych. Stosując nowy materiał P4VP- CoBr_2 w strukturze tranzystora polowego wykazał, że obecność kompleksów metali bloku d na powierzchni części izolującej dwuwarstwowej struktury półprzewodnik/izolator wpływa na przewodnictwo półprzewodnika. W ten sposób na powierzchni półprzewodnika wytwarzana jest warstwa dipolowa, z której pole elektryczne wnika do warstwy półprzewodnikowej modyfikując jej właściwości elektryczne.

Przeprowadzone eksperymenty oddziaływania par rozpuszczalników organicznych na struktury dwuwarstwowe R-P3HT/PCBM wykazały występowanie w ich obecności zjawiska wzajemnej dyfuzji składników warstw, w wyniku którego powstaje heterostruktura objętościowa. Wytworzone w ten sposób heterostruktury objętościowe zostały pozytywnie zweryfikowane w strukturach komórek fotowoltaicznych.

Wyniki badań Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego przedstawione w doktoracie zostały już częściowo opublikowane w dwóch wysoko punktowanych periodykach naukowych, co potwierdza ich wysoką wartość naukową. W jednym z tych artykułów doktorant jest głównym autorem. Pan mgr Paweł Dąbczyński jest ponadto współautorem 11-tu innych artykułów w prestiżowych periodykach naukowych. Jest również współautorem 6-ciu zgłoszeń patentowych, których ocenę przeprowadzi odpowiedni Urząd Patentowy.

Biorąc pod uwagę powyższe, wysoko oceniam wyniki naukowe recenzowanej rozprawy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego oraz Jego dorobek publikacyjny.

6) Ocena struktury i poziomu edytorskiego

W strukturze recenzowanej pracy można, jak już wcześniej napisałam, wyróżnić dwie zasadnicze części, jednakże pierwsza z nich w mojej opinii nie spełnia należycie swojej roli. Jest to mój najpoważniejszy zarzut w tym kryterium oceny manuskryptu. Doktorant na samym wstępie manuskryptu podaje tezy pracy, których uzasadnienia można się dopiero domyśleć z uważnej lektury pierwszej części manuskryptu. Czytelnik po przeczytaniu Introduction zapoznaje się na bardzo wysokim poziomie ogólności z kilkoma informacjami z zakresu elektroniki organicznej, jednakże nie posiada na tym etapie lektury manuskryptu nawet bardzo mglistego obrazu całej pracy doktorskiej.

Oceniając każdy rozdział manuskryptu z osobna nie można mieć do nich większych zastrzeżeń, jednakże patrząc na całość manuskryptu zastrzeżenia się pojawiają. Niektóre z Rozdziałów poprzedzone są wstępem (Chapter 1, 5, 6, 7, 8, 9) a pozostałe są go pozbawione. Do zamieszczonych Introduction też mam niestety zastrzeżenia. Przykładowo: Introduction do rozdziału 5-tego zawiera wiele informacji na temat możliwości lepszego dopasowania parametrów warstw składowych fotoogniwa, jednakże doktorant nie odnosi się w nim do tego, czego dotyczy ten rozdział i co zawiera. Zatem czemu służy ten Introduction? Podobnie jest w przypadku pozostałych rozdziałów. Doktorant powinien w nich, tj. w Introduction przedstawić aktualny stany wiedzy odnośnie zagadnienia, którego dotyczy Rozdział, zdefiniować problemy, które będą w nim przedstawiane i podać czytelnikowi, czego może się spodziewać z jego lektury.

Doktorant niestety w wielu miejscach manuskryptu nie pamiętał, co pisał wcześniej. Przykładowo: na stronie 25, w 9-tej linii od dołu napisał: „Physics of the photocurrent generation in such a system was described in the introduction”. Niestety w Introduction na temat generacji fotoprądu niczego nie można znaleźć. W Introduction (strona 15) na początku trzeciego akapitu jest napisane: „The second problem...”, natomiast wcześniej nie wspomniano o pierwszym problemie. Manuskrypt pracy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego obfituje w wiele powtórzeń. W Rozdziale 5 na stronie 56 podane zostały modele urządzeń używanych w badaniach SIMS i XPS. Te same informacje są podane w Rozdziałach 7 (str.89), 8 (str.100) i 9 (str.122). Doktorant w tych miejscach manuskryptu nie odnosi się do Rozdziału 4, w którym opisywał te metody pomiarowe. W opisie przygotowania próbek powtarzane są procedury przygotowania podłoży, strony 55, 79, 100 i 122. Wielokrotnych powtórzeń tych samych informacji na temat stosowanego sprzętu pomiarowego można było uniknąć podając w Rozdziale 4 nazwy i wersje urządzeń, z których doktorant korzystał, uzupełniając je o opisy modów pracy.

Doktorant niestety ze szkodą dla jakości manuskryptu nie przestrzega zasady, że rysunek powinien znajdować się możliwie najbliżej tego fragmentu tekstu, w którym jest on po raz pierwszy przywoływany. Przykład. Na stronie 101 przywoływane są rysunki 60 B i D, podczas gdy znajdują się one dopiero na stronie 111. Na stronie 124 przywoływane są rysunki 67 b i 67 c, które znajdują się dwie strony dalej. Strona 91 manuskryptu poświęcona jest opisowi wyników XPS, pokazanych na rysunku 47, który zawiera 12 fragmentów widm XPS tj. 12 różnych rysunków. Jednakże doktorant w tekście nie odwołuje się do konkretnych rysunków

(jednego z dwunastu), lecz 4-rorotnie odwołuje się do rysunku 47, pozostawiając czytelnikowi odszukanie na nim właściwego widma.

Wiele moich uwag, które nasunęło mi się w trakcie lektury recenzowanego manuskryptu dotyczy jakości rysunków i wykresów. Doktorant nie założył żadnego formatu rysunków i wykresów, którego przestrzegalby podczas przygotowywania swojej pracy doktorskiej. Podstawowym kryterium oceny jakości rysunków i wykresów w wielu wydawnictwach jest ich czytelność, którą osiągamy stosując w opisach rysunków i wykresów czcionki wielkości porównywalnej z wielkością czcionki podstawowego tekstu. Przykłady. – Zwiększona czcionka na rysunku 1 poprawiłaby jego czytelność. Rysunek 4 nie zawiera zbyt wiele szczegółów, stąd jego zmniejszenie poprawiłoby wrażenia estetyczne i nie powodowało nieuzasadnionego zwiększania objętości manuskryptu. Ta sama uwaga dotyczy rysunków 6, 8, 15 i 18. Na rysunku 9 schemat tranzystora polowego dominuje, opisy są wykonane zbyt małą czcionką a wykres charakterystyk tranzystora mógłby być większy, co nie wpłynęłoby na zwiększenie miejsca zajmowanego przez ten rysunek. Rysunek 16 zajmuje dużo miejsca, głównie puste miejsce. Rysunek 22 jest nieczytelny, niewłaściwie dobrane kolory (mała czarna czcionka na tle niebieskiego zupełnie nieczytelna) i niewłaściwe proporcje elementów składowych. Aby pokazać zasadę działania urządzenia można, a czasami nawet należy schemat przedstawić bez zachowania proporcji pomiędzy poszczególnymi elementami składowymi. Na rysunku 36 czcionki opisujące wartości na poszczególnych osiach oraz nazwę osi rzędnych są istotnie większe od stosowanych na wcześniejszych wykresach. Ponadto oś odciętych nie ma nazwy. Na rysunku 37 wielkości czcionki w nazwach osi rzędnych i odciętych istotnie się różnią a wykresy b) i c) to ten sam wykres. Na rysunku 39 są różne wielkości nazw osi. Rysunek 40 mało czytelny, można było go powiększyć bez powiększania miejsca, które zajmuje. Rysunki 41 i 42 na stronie 81 mają różne formaty. Na rysunku 46 są nieczytelne skale wysokości. Rysunki 48 i 49 na stronie 94 są nieczytelne ze względu na bardzo małą czcionkę opisów osi. Zwiększenie tych rysunków o $\frac{1}{4}$ spowodowałoby wypełnienie wolnego miejsca i poprawiło ich czytelność. Na rysunkach 51, 53, 62, 67 i 71 wielkości czcionek w nazwach osi są wielokrotnie większe od zasadniczego tekstu manuskryptu. Ze względu na zbyt duże zmniejszenie poszczególnych obrazów AFM przedstawianych na rysunku 63 są one zupełnie nieczytelne. Niekonsekwencja doktoranta w stosowaniu jednego formatu dotyczy również zapisu symboli wielkości fizycznych, co widoczne jest w zestawieniu najważniejszych wielkości na stronie 8. We wzorze (21) gdzie ϕ_b występujące trzykrotnie, to dwukrotnie zapisane jest kursywą a raz zapisane prostą czcionką. We wzorze (26) E_B jest zapisane kursywą, ale w legendzie już prostą czcionką. Dokładnie tak samo jest w przypadku wielkości I_T ze wzoru (28). Wzór (29) zawiera dwa wiersze, pierwszy wiersz jest napisany czcionką prostą a drugi kursywą.

Powyższe uwagi krytyczne, dotyczące rysunków i wykresów nie odnoszą się do wszystkich zamieszczonych w manuskrypcie. Są w nim również rysunki i wykresy, których graficzną jakość można uznać za wzorcową. Takimi są np. rysunki 2, 3, 24, 27, 28, 29, 31, 32, 34, 47, 50 i 52. Nasuwa się zatem pytanie, jak to się stało, że w jednym manuskrypcie zamieszczono tak bardzo różniące się jakością edytorską rysunki?

7) Bibliografia, jej dobór i wykorzystanie

Zamieszczona bibliografia w pracy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego liczy 184 pozycje a jej rozmieszczenie jest nietypowe. Pierwsze 54 pozycje bibliograficzne zamieszczone zostały po Rozdziale 4-tym (str. 48-52), natomiast pozostałe pozycje bibliograficzne po każdym następnym z rozdziałów; po 5-tym 38 pozycji (str. 73-76;), po 6-tym 20 pozycji (str. 85-87), po 7-mym 15 pozycji (str. 96-97), po 8-mym 35 pozycji (str. 116-119;) i po 9-tym 23 pozycje (str. 131-132). Jedna pozycja bibliograficzna jest cytowanych w dwóch miejscach.

Dobór pozycji bibliograficznych oceniam, jako odpowiedni a ich wykorzystanie właściwe.

Niestety wiele pozycji bibliograficznych zawiera niepełne dane. W Rozdziale 4 są to pozycje 4 (brak autora lub redaktora), 5 (brak stron i wszystkich współautorów), 6 (brak wszystkich współautorów), 12 (nie wiadomo, co to jest za praca), 17, 18, 20, 22, 23 (brak współautorów), 25, 30, 34 (nie wiadomo, co to są za prace), 35, 36, 40, 41, 43, 45 (nie podano wszystkich współautorów), 48 (brak stron), 50 (brak współautorów), 54 (podane tylko inicjały autora a poza tym nie wiadomo, co to za praca).

W Rozdziale 5 doktorant zmienił format zapisu pozycji bibliograficznych w stosunku do wcześniejszego, jaki był po Rozdziale 4, natomiast w Bibliografii po kolejnych rozdziałach powrócił do formatu zapisu Bibliografii z Rozdziału 4.

W pozycjach bibliograficznych 3, 5, 6, 11, 14 i 19 z Rozdziału 6 nie zamieszczono wszystkich współautorów. Podobnie w Rozdziale 7 w pozycjach bibliograficznych 4, 6, 7 i 13.

W Rozdziale 8 w pozycjach bibliograficznych 3, 8, 10, 13, 16, 17, 17, 18, 20, 21, 22, 24, 25, 27, 29 i 30 podano tylko pierwszego autora. Jak wynika z danych zamieszczonych na stronie 142 Pan mgr Paweł Dąbczyński jest drugim współautorem pracy 20, czego z Bibliografii nie widać. W pozycji bibliograficznej 31 nie podano autora ani współautora. Ponadto w tym rozdziale kolejność cytowania pewnych pozycji nie pokrywa się z ich kolejnością w Bibliografii. W Bibliografii zamieszczonej w Rozdziale 9, w pozycjach 13 i 16 nie podano stron.

8. Pozostałe uwagi

- W tekście manuskryptu brak komentarzy do rysunków 24 i 25.
- Na stronie 61, w trzecim wierszu od góry jest odwołanie do rysunku 3C. Prawdopodobnie chodzi o rysunek 26C.
- W rozdziale 5 doktorant używa pojęć „Homogenous modification” i „Heterogeneous modification”, gdzie w obu przypadkach chodzi o modyfikację warstw PEDOT:PSS poprzez osadzanie na nich tych samych cząstek 3FS. Z tekstu manuskryptu wynika, że warstwy 3FS osadzone w fazy gazowej są jednorodny, czyli homogeniczne a warstwy osadzone z roztworu są niejednorodny, zatem niehomogeniczne (inhomogeneous) a nie heterogeniczne. Termin „heterogeneous” jest tutaj niewłaściwy.
- Na rysunku 37 pokazano wpływ modyfikacji warstwy PEDOT:PSS samoorganizującymi się cząstkami 3FS na parametry komórek fotowoltaicznych. Uwzględniając słupki błędów można powiedzieć, że wpływu tego nie ma. Można stąd wyciągnąć wniosek, że fundamentalnym zagadnieniem dla osiągnięcia wysokich sprawności komórek fotowoltaicznych jest odpowiedni dobór materiałów na warstwę aktywną oraz optyczna optymalizacja struktury fotowoltaicznej.

9. Pytania do doktoranta

- W wielu miejscach manuskryptu podkreślone jest znaczenie warstw buforowych w komórkach fotowoltaicznych z elektrycznego punktu widzenia a przecież komórki fotowoltaiczne są również strukturami optycznymi. Nasuwa się zatem pytanie, na które nie ma odpowiedzi w manuskrypcie: Jaką rolę z optycznego punktu widzenia odgrywają warstwy buforowe?
- Rysunek 34 na stronie 70 aczkolwiek został powyżej wskazany, jako bardzo dobry graficznie, to jednak budzi pewien niedosyt ze względu na zbyt duże obszary obrazowania (zbyt małe powiększenia). Mam zatem pytanie do doktoranta, czy dysponuje wynikami obrazującymi mniejsze obszary? Jeśli tak, to oczekuję, że przedstawione zostaną one podczas obrony doktoratu.
- Na rysunku 35 nie wykazano obecności indu w obszarze ITO. Czy było to zamierzone działanie?

- Na rysunku 39 na osi rzędnych przedstawiono „unormowaną intensywność” (Normalized intensity). W jaki sposób ta intensywność była normowana?
- Na rysunku 41 przedstawiono charakterystyki transmisyjne struktur podłoże/ITO oraz struktur podłoże/ITO z naniesionymi warstwami nanocząstek ZnSe:Mn powstałymi odpowiednio po pięciu i piętnastu minutach moczenia w roztworach ZnSe:Mn. Charakterystyki te przedstawione w zakresie spektralnym 400-1000nm są na końcach tego zakresu mocno zaszumione. Natomiast na rysunku 44 przedstawiono zależność intensywności (Intensity) od energii fotonu w zakresie, który odpowiada zakresowi spektralnemu od 275 nm do 413 nm. Rodzą się stąd pytania: i) jaka była grubość warstwy ITO, ii) dlaczego przedstawiona na rysunku 44 charakterystyka, z której doktorant wyznaczył optyczną przerwę zabronioną dla ZnSe:Mn jest tak gładka, skoro na podstawie widma transmisyjnego pokazanego na rysunku 41 można oczekiwać, że w tym zakresie spektralnym będzie ona bardzo zaszumiona? iii) jaką procedurę zastosował doktorant do wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej ZnSe:Mn, jakie są podstawy teoretyczne tej metody i dlaczego nie skorzystał ze wzoru Tauc'a?

10. Merytoryczna ocena pracy

Postawione w pracy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego hipotezy, zastosowane metody technologiczne i metody badawcze uważam za uzasadnione. Zgłoszone powyżej uwagi mają przede wszystkim charakter edytorski i nie mają wpływu na moją ocenę wartości naukowej otrzymanych wyników w ramach doktoratu i ich interpretacji. Stąd manuskrypt pracy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego oceniam, jako merytorycznie poprawny.

11. Ocena końcowa pracy doktorskiej

Po dogłębnym przestudiowaniu przedłożonego do recenzji manuskryptu pracy doktorskiej Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego stwierdzam, że założone tezy rozprawy doktorskiej zostały udowodnione. Stwierdzam również, że rozprawa doktorska Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego pomimo wielu krytycznych uwag spełnia wymogi ustawowe, w których mowa o oryginalnym rozwiązaniu problemu naukowego, ogólnej wiedzy kandydata w dyscyplinie naukowej oraz umiejętności prowadzenia pracy naukowej. Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pana mgra Pawła Dąbczyńskiego do publicznej obrony jego pracy doktorskiej.

Ewa Gonszcy