

Prof. dr hab. inż. Wojciech Łużny
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. St. Staszica w Krakowie

Kraków, 18 kwietnia 2018

R E C E N Z J A

Rozprawy doktorskiej mgr Moniki BIERNAT
pt. „Self-organized polymer structures and their impact on efficiency
of organic photovoltaic devices”

Praca doktorska pani Moniki Biernat dotyczy bardzo aktualnych zagadnień z zakresu fizyki miękkiej materii i elektroniki molekularnej. To jeden z najbardziej „gorących” obszarów badawczych z pogranicza współczesnej fizyki materii skondensowanej, inżynierii materiałowej i chemii organicznej. Zarówno wszelkie zjawiska związane z samoorganizacją molekularną i supramolekularną, jak i materiały organiczne mogące być wykorzystane w elektronice molekularnej i optoelektronice molekularnej stanowią obszar intensywnie eksploatowany w ostatnich kilkunastu latach i przynoszący corocznie lawinę publikacji w najbardziej renomowanych czasopismach o zasięgu światowym. W szczególności, półprzewodniki organiczne stosowane jako materiały aktywne w przeróżnych urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych, jak ogniwa słoneczne, LED-y, sensory czy tranzystory FET przyciągają uwagę wielu wybitnych uczonych w czołowych laboratoriach na całym świecie. Uważam zatem, że tematyczny i merytoryczny zakres pracy jest bardzo ważny i ze wszech miar aktualny.

Rozprawa zredagowana jest bardzo dobrze; nienaganny język angielski, logiczny tok wywodu, staranna redakcja, bardzo czytelne ilustracje (co bywa dużym wyzwaniem dla autorów), bardzo rozsądna i szanująca czytelnika objętość rozprawy (ok. 130-tu stron) - to wszystko sprawia, że jej lektura sprawia dużo przyjemności i satysfakcji.

Głównym tematem badawczym rozprawy są organiczne ogniwa słoneczne. Jak powszechnie wiadomo, ich najważniejsze zalety to niskie koszty produkcji i elastyczność – zarówno w sensie dosłownym, jak i w obszarze kształtowania podstawowych charakterystyk elektronicznych i optycznych. Najważniejsze elementy ich struktury są oparte na półprzewodnikach organicznych, i autorka rozprawy badaniom tych właśnie materiałów poświęca pierwszą część swojej pracy, zajmując się mianowicie badaniami własności fizycznych mieszaniny polimer-fuleren używanej do wytwarzania warstwy aktywnej fotoogniwa. Druga część jest natomiast poświęcona badaniami wpływu polimerowych warstw pułapkujących światło na absorpcję światła i na wydajność konstruowanych organicznych ogniw słonecznych.

Drobnym mankamentem recenzowanej rozprawy, o którym warto wspomnieć w tym miejscu, jest stosunkowo słabe wyeksponowanie celu podjętych badań; dotyczy to zwłaszcza pierwszej części, dotyczącej badań przewodzącego kopolimeru PCDTBT i jego mieszanin z fulerenem w różnych rozpuszczalnikach. Druga część badań ma natomiast dobrze sprecyzowany cel – zbadanie wpływu polimerowych warstw pułapkujących światło na absorpcję światła i wydajność fotoogniw.

Układ treści w recenzowanej rozprawie jest typowy dla prac doktorskich z zakresu fizyki doświadczalnej: po dwustronicowym wstępie, poprzedzonym polskojęzycznym streszczeniem i spisem treści, następują kolejno rozdziały przedstawiające podstawy teoretyczne oraz metody i techniki eksperymentalne, dotyczące obu części badań opisanych powyżej. Oba te rozdziały napisane są jasno i zrozumiale, a ich lektura umożliwia czytelnikowi zapoznanie się ze złożoną tematyką, którą zajmuje się doktorantka. Nie ma wątpliwości, że autorka rozprawy zna się doskonale zarówno na teoretycznych, jak i doświadczalnych aspektach swojej dziedziny badawczej.

W rozdziale drugim, który poświęcony jest podstawom teoretycznym, autorka kolejno omawia budowę i zasady działania fotoogniw, znaczenie różnych technik „zarządzania światłem” oraz podstawy separacji faz w układach polimerowych w ujęciu teorii Flory’ego-Hugginsa.

Rozdział trzeci, doświadczalny, przedstawia kolejno: przygotowanie cienkich warstw polimerowych metodą spin-coatingu, podstawowe fakty dotyczące samoorganizacji i miękkiej litografii, techniki przygotowywania fotoogniw, podstawy mikroskopii sił atomowych (AFM) i stosowanych metod

spektroskopowych, czyli: elipsometrii, interferometrii światła białego i spektroskopii UV-Vis. Na uwagę zasługuje nowatorskie zastosowanie metody *h*-dippingu do otrzymywania porowatych struktur polimerowych z wykorzystaniem tzw. „breath figures”.

Rozdział czwarty przedstawia wyniki badań nad zjawiskami separacji fazowej w blendach polimerowo-fulerenowych i rozpoczyna się od podrozdziału 4.1, poświęconego pęcznieniu cienkich warstw polimerowych. Lektura tego podrozdziału sprawiła recenzentowi szczególnie dużo przyjemności, gdyż autorka opisuje w nim budowę i działanie specjalnie w tym celu zbudowanego zestawu eksperymentalnego, służącego - za pomocą komputerowo sterowanego układu interferometrycznego - do obserwacji zmian grubości warstwy polimeru zachodzących w kontrolowanej atmosferze par rozpuszczalnika. Po odpowiednim skalibrowaniu, układ ten znakomicie posłużył do wyznaczenia parametru Flory'ego-Hugginsa oraz parametru rozpuszczalności Hansena dla badanych układów polimerowych. Ten fragment badań prowadzonych przez doktorantkę, a oparty na „własnoręcznie” skonstruowanej aparaturze, wzbudził najwyższe uznanie recenzenta.

Doktorantka wykonała ogromną pracę nad skonstruowaniem potrójnych diagramów fazowych dla badanych mieszanin typu polimer+fuleren+rozpuszczalnik, oraz ich skorelowaniem z wynikami doświadczalnymi w obszarze separacji fazowej i samoorganizacji w tych materiałach.

Rozdział piąty stanowi najobszerniejszą część rozprawy i zawiera wyniki badań doktorantki nad wytworzeniem i zbadaniem właściwości warstw pułapkujących światło, stosowanych w fotoogniwach w celu poprawy ich wydajności. Doktorantka wykorzystwała dwa podejścia - w pierwszym zastosowano periodyczne struktury powierzchniowe (bądź na powierzchni zewnętrznej fotoogniwa, bądź dla odpowiednio zmodyfikowanej warstwy aktywnej), a w drugim technikę opartą na strukturach typu „breath figure”. Na podkreślenie w tym miejscu zasługuje nowatorska idea wykorzystania - zapewne po raz pierwszy w świecie - struktury powierzchni płyt CD i DVD jako wzorca struktury periodycznej w miękkiej litografii. Ponieważ wyniki tak otrzymane nie były jednak specjalnie zachęcające, autorka skupiła się na tej drugiej metodzie, z wyżej wymienioną nowatorską techniką otrzymywania warstw porowatych. Tu otrzymano szereg ważnych i obiecujących rezultatów, które w przyszłości mogą

przynieść znaczący postęp w konstruowaniu tanich i wydajnych fotoogniw organicznych.

Do obowiązków recenzenta należy wskazanie drobnych uchybień, których w tej pracy jest naprawdę niewiele: chyba niepotrzebne jest duplikowanie rysunków (3.2 i 5.37, a także 3.3 i 5.16). W zamian recenzent chętnie znalazłby w rozprawie wzory chemiczne przedstawiające strukturę badanych związków, ukrytych pod akronimami PCDTBT (polimer skoniugowany) oraz PCBM (pochodna fulerenu).

Pani Monika Biernat jest dobrym naukowcem, doskonale posługującym się zaawansowanymi i nowoczesnymi technikami doświadczalnymi. Potrafi dobrze zaplanować eksperyment i wnikliwie przeprowadzić analizę jego wyników. Ma też dobry dorobek naukowy; jest współautorką pięciu publikacji (z lat 2010-16) w renomowanych czasopismach o zasięgu światowym, aczkolwiek żadna z nich nie zawiera jeszcze wyników przedstawionych w doktoracie.

Reasumując, stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska pani Moniki Biernat całkowicie odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wojciech Łużny