

2017 -05- 0 4

Warszawa, 27.04.2017

Prof. dr hab. Małgorzata Igalson

Wydział Fizyki

Politechnika Warszawska

Recenzja pracy doktorskiej mgr Sylwii Grankowskiej-Ciechanowicz

Praca doktorska p. mgr Grankowskiej-Ciechanowicz nt "Charge transfer process in active layer of organic solar cells" wykonana pod kierunkiem prof. Marii Kamińskiej (promotor) i dr Agnieszki Wołoś (promotor pomocniczy) na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego dotyczy tematyki będącej w centrum zainteresowania wielu laboratoriów na świecie. Ogniwa oparte o organiczne materiały półprzewodnikowe to jeden z szybko rozwijających się obszarów badań w dziedzinie fotowoltaiki. Można je wytworzyć wykorzystując bezpróżniowe, łatwe i tanie technologie, jednak ich wydajność mimo wielu lat badań pozostaje wciąż na względnie niskim poziomie. Wyjątek stanowią ogniwa na bazie perowskitów, ale problemem jak dotąd jest bardzo niska trwałość tych struktur. Tym niemniej ciągle istnieją podstawy do twierdzenia, że uda się wytworzyć ogniwa, które jednocześnie są tanie w produkcji i mają wysoką wydajność, a badania podstawowe są niezbędnym elementem do osiągnięcia tego celu.

Dysertacja jest napisana w języku angielskim i składa się z 6 rozdziałów poprzedzonych listą używanych w niej skrótów. We wstępie zawarto omówienie podstaw działania ogniw słonecznych, ich własności i wypływających z nich konsekwencji dotyczących ich architektury. W krótkim podrozdziale sformułowany jest następnie cel pracy, który Autorka określiła jako pogłębione zrozumienie wybranych materiałów i wpływu ich własności na działanie ogniw słonecznych a w szczególności zbadanie mechanizmu separacji i transportu foto-generowanych ładunków. Dalej Autorka omawia podstawowe własności i wydajność konwersji fotowoltaicznej ogniw zbudowanych w oparciu o polimery sprzężone, a także perowskity.

Kolejny rozdział, "Materials", poświęcony jest pogłębionej informacji o materiałach i przygotowaniu (z udziałem Autorki) próbek badanych w tej pracy. Metody eksperymentalne w niej wykorzystywane są szczegółowo omówione w następnym rozdziale "Methods". Opisano układy pomiarowe do pomiarów absorpcji, fotoluminescencji a także szczegółowo opisano podstawy fizyczne i metodę pomiaru elektronowego rezonansu paramagnetycznego wraz ze stosowanym w pracy układem pomiarowym. Wreszcie omówiono sposób wyznaczania podstawowych parametrów fotowoltaicznych ogniw i ich wydajności z charakterystyk prądowo napięciowych, a także spektralną wydajność kwantową. W tej części zawarty jest również krótki opis teoretycznych badań najważniejszych parametrów struktury energetycznej badanych związków metoda DFT ze szczególnym uwzględnieniem wartości przerwy energetycznej między pasmami HOMO i LUMO. Autorka umieściła te wyniki w swojej dysertacji jak rozumiem jako punkt odniesienia do swoich eksperymentalnych danych.

Rozdział "Results" już jest poświęcony przedstawianiu wyników eksperymentalnych uzyskanych w tej pracy poczynając od optycznych (widma absorpcji i fotoluminescencji)

poprzez czasowo rozdzielczą fotoluminescencję, paramagnetyczny rezonans elektronowy i kończąc prezentacją parametrów fotowoltaicznych ogniw słonecznych wytworzonych na bazie badanych materiałów.

Badanie widm absorpcji i fotoluminescencji badanych polimerów pozwoliły na wyznaczenie energii relaksacji wynoszącej ok. 0.3 eV w przypadku większości związków. Stwierdzono m.in. że chemiczna modyfikacja (protonacja) zmienia widmo absorpcji przesuwając jej krawędź w stronę niższych energii, ale jednocześnie zmniejsza wartość współczynnika absorpcji. Przeprowadzono także pomiary kinetyk zaniku fotoluminescencji (TRPL) w polimerach i porównano wyniki z przebiegami uzyskanymi w mieszaninach polimerów z pochodnymi fullereny PC₆₁BM. Takie dane dostarczają istotnych informacji o mechanizmie rozdzielania par e-h i transferu swobodnych nośników do donora i akceptora elektronów. Trzeba tu dodać, że wyniki badań metodą TRPL były przez kandydatkę przedstawione w formie ustnej prezentacji na 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion w Kioto, co stanowi bardzo prestiżowe osiągnięcie świadczące o ich oryginalności. W dysertacji Autorka zawarła dyskusję tych wyników, w której wyodrębnia te mieszaniny polimeru z PCBM w których separacja nośników i ich transfer do materiałów przewodzących dziury bądź elektrony zachodziły najbardziej efektywnie. Analiza porównawcza widm TRPL w polimerach, PC₆₁BM oraz w ich mieszaninach doprowadziła Autorkę także do wniosków dotyczących nieciągłości pasm na heteronterjesie. W niektórych przypadkach Autorka podejrzewa istnienie niezidentyfikowanych barier które wywierają niekorzystny wpływ na transport nośników. Hipoteza ta może mogłaby być potwierdzona lub odrzucona, gdyby pod kątem obecności barier ograniczających transport przeanalizowano także charakterystyki prądowo napięciowe odpowiednich ogniw.

Część dyskusji zawartej w tym rozdziale dotyczy mechanizmu rekombinacji (geminate vs non-geminate). Tu Autorka używa czasem określeń "direct" vs "indirect", którego bym radziła unikać, żeby nie sugerować związków z prostymi i skośnymi przejściami optycznymi. Z analizy kinetyk otrzymano czasy rekombinacji i wkład procesu jednego i drugiego rodzaju do całości sygnału. Autorka nie tłumaczy jednak dlaczego zmniejszenie wkładu rekombinacji niebezpośredniej, szczególnie dramatyczne w przypadku referencyjnego polimeru P3HT świadczy o efektywniejszej separacji nośników - wydaje się, że powinno być na odwrót. W pozostałych związkach nie zaobserwowano tak wyraźnej różnicy.

Najciekawsze wyniki moim zdaniem to badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz porównanie widm EPR uzyskanych przy ciągłym oświetleniu próbki i po ciemku. Ta część jest zresztą najbardziej rozbudowana, zawiera badania polimerów w postaci proszków, cienkich warstw oraz mieszanin polimerów i związków akceptorowych (PC₆₁BM). Wykonane zostały pomiary zależności spektrów od mocy mikrofal, i od temperatury a także dopasowania pozwalające na wyodrębnienie poszczególnych składowych sygnału. Wbrew przewidywaniom, w większości próbek polimerów w postaci proszków zaobserwowano sygnał EPR bez oświetlenia, a zmiany pod wpływem oświetlenia ujawniały się rzadko i tylko w bardzo niskich temperaturach. Autorka przypisuje te spektra polaronom pozytywnym (dziura i jej otoczenie) i wiąże z defektami występującymi w badanych materiałach.

Metoda EPR ze stosowaniem ciągłego podświetlenia stwarza atrakcyjną możliwość wglądu w efektywność mechanizmu CT i separacji ładunków w mieszaninach polimerów z PC₆₁BM. W pracy szczegółowo przeanalizowano widma referencyjnych mieszanin zawierających oprócz pochodnej fullereny związek P3HT i PCDTBT i otrzymano wyniki zgodne z danymi literaturowymi. Oryginalną wartością pracy są pomiary i analiza spektrów EPR z podświetleniem dla mieszanin 10 polimerów z pochodnymi fullereny. Oprócz czynnika g dla dodatnich i ujemnych polaronów określono m.in. czasy relaksacji spin-sieć i wyciągnięto

wnioski dotyczące efektywności separacji elektronów i dziur potwierdzające w dużej mierze wyniki pomiarów TRPL. Dalej następuje rozdział poświęcony charakteryzacji ogniw słonecznych wytworzonych na bazie badanych polimerów metodą I-V i pomiarów zewnętrznej wydajności kwantowej. Wskazują one, że badane polimery typu PAZ wykazują słabszą wydajność kwantową niż referencyjne związki.

Niewielki rozdział poświęcono także wstępnym badaniom optycznym (absorpcja, PL i TRPL oraz rozkład spektralny fotoprądu) dla perowskitów, demonstrując, że tu również z sukcesem można zastosować podobne jak w przypadku polimerowych związków metody badawcze.

W końcowej dyskusji m.in. krawędzie absorpcji porównano z przewidywaniami teoretycznymi stwierdzając dobrą zgodność w większości przypadków. Podkreślono też, które wyniki mają charakter oryginalny. Trochę zabrakło mi w tym miejscu całościowego zebrania informacji uzyskanych dla poszczególnych związków z próbą ilościowej oceny efektywności CT na tle pomiarów wydajności kwantowej i sprawności ogniw. Takie podsumowanie jeszcze lepiej uzasadniałoby sformułowany w tym rozdziale ważny wynik tej pracy: zademonstrowanie, że wybrany przez Autorkę zestaw technik eksperymentalnych zastosowany do samych związków organicznych o charakterze donorowym i akceptorowym, a następnie do ich mieszanin, pozwala przewidzieć ich przydatność do zastosowań fotowoltaicznych bez konieczności wytwarzania i optymalizacji ogniwa słonecznego.

Moja zasadnicza uwaga do pracy nie dotyczy jej merytorycznej zawartości, ale układu. Czytając rozdział "Results" recenzent natyka się na trudność w ocenie wagi otrzymanych rezultatów, gdyż brakuje poprzedzającego ten rozdział opisu stanu wiedzy nt. badanych związków i ogniw w momencie przystępowania do pracy, tzw "state of the art". Opis ten powinien w szczególności zawierać przegląd literaturowy badań z wykorzystaniem podobnej kombinacji metod eksperymentalnych. Co prawda w podsumowaniu Autorka zawarła nieco informacji wyjaśniających, które z wykonanych przez nią badań mają oryginalny charakter, ale bardziej czytelnie byłoby gdyby literaturowe wyniki były przedstawione na początku i dyskusja była prowadzona "na tle" tego co już wiemy o takich samych czy podobnych związkach. Brakuje mi także bardziej wnikliwego odniesienia się do problemu stabilności badanych materiałów i ogniw. Niestabilność w czasie została zademonstrowana dla perowskitów, a dla związków polimerowych Autorka ograniczyła się do stwierdzenia że są one stabilne w stosunku do innych materiałów organicznych. Ciekawa jestem czy rzeczywiście powtarzanie pomiarów (w szczególności dotyczy to mieszanin PAZ z PCBM) po jakimś czasie daje taki sam wynik, czy też można zaobserwować zmiany np. w widmach TRPL.

Moje uwagi krytyczne nie zmieniają ogólnej oceny pracy, którą uważam za bardzo dobrą. Praca napisana jest w sposób klarowny, redakcja jest bardzo staranna - udało mi się dostrzec bardzo nieliczne błędy korektorskie. Zawiera kompetentną analizę wyników eksperymentalnych. Autorka zademonstrowała swoją głęboką znajomość przedmiotu i metodyki prowadzonych badań. W sumie uważam, że cel, który sobie postawiła, został w pełni zrealizowany. Podsumowując więc stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie kandydatki do publicznej obrony.

