



Warszawa, dnia 10. kwietnia 2017 r.

Prof. dr hab. Grzegorz Karczewski
Instytut Fizyki
Polska Akademia Nauk
Warszawa

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI
WPŁYNĘŁO

2017 -04- 12 *ABielu.*

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Sylwii Anny Grankowskiej-Ciechanowicz
pod tytułem
"Charge Transfer Process in Active Layer of Organic Solar Cells"

Rozprawa doktorska mgr Sylwii Grankowskiej-Ciechanowicz napisana jest w języku angielskim, składa się z sześciu rozdziałów oraz bardzo obszernej bibliografii (132 pozycje). W rozdziale pierwszym autorka definiuje przedmiot i cel rozprawy. Celem tym było zbadanie procesów kreacji ekscytonów, następnie ich dysocjacji na swobodne nośniki ładunku oraz separacji przestrzennej tych nośników na powierzchniach pomiędzy materiałem donorowym i akceptorowym w warstwach aktywnych fotoogniw organicznych. Realizacja tych zadań wiązała się z przeprowadzeniem wszechstronnych badań materiałowych różnych półprzewodników organicznych pod kątem ich zastosowań w komórkach słonecznych. Ponieważ daleko mi do biegłości, z którą autorka posługuje się nazwami chemicznymi badanych materiałów, a nie chcę popełnić jakiego błędu, w swojej recenzji będę starał się unikać szczegółowych nazw chemicznych pozostając przy określeniach ogólnych, jak polimery, pochodne fulerenu, półprzewodniki organiczne, etc. Zatem, materiałami donorowymi w badaniach mgr Grankowskiej-Ciechanowicz były różne polimery, natomiast materiałem akceptorowym były, przede wszystkim, pochodne fulerenu PC₆₁BM i PC₇₁BM. W rozdziale pierwszym autorka przedstawia również ogólną charakterystykę półprzewodników organicznych i perowskitów oraz przedstawia zasady działania komórek słonecznych zbudowanych z tych obu grup materiałowych.

Rozdział drugi pracy doktorskiej mgr Grankowskiej-Ciechanowicz poświęcony jest szczegółowej charakteryzacji badanych materiałów, takich jak P3HT, PCDTBT, PC₆₁BM, PC₇₁BM, etc. Na wstępie autorka opisuje historię rozwoju i obecny stan badań nad polimerowymi i perowskitowymi komórkami słonecznymi. Szczególnie interesująca jest osta-

nia część tego rozdziału opisująca metodykę przygotowania próbek do pomiarów oraz proces wytwarzania komórek słonecznych.

W rozdziale trzecim autorka opisuje metody badawcze, którymi się posługiwała. Są to takie techniki jak: fotoluminescencja, fotoluminescencja rozdzielona czasowo, elektronowy rezonans spinowy (ESR), elektronowy rezonans spinowy pod oświetleniem (LESR), pomiary elektryczne (charakterystyki I-V) oraz pomiary prądu indukowanego światłem. Autorka przedstawia też założenia i metody zastosowanych obliczeń teoretycznych, które przeprowadzone zostały na Politechnice Wrocławskiej. Informacje zebrane i przedstawione w pierwszych trzech rozdziałach pokazują, że doktorantka bardzo starannie przygotowała się do postawionych przed nią zadań i dogłębnie poznała literaturę przedmiotu.

Rozdział czwarty stanowi niewątpliwie kluczową część rozprawy doktorskiej mgr Grankowskiej-Ciechanowicz ponieważ zawiera obszerny opis uzyskanych przez autorkę wyników eksperymentalnych. Opis wyników eksperymentalnych poprzedzony jest krótkim przedstawieniem i dyskusją wyników obliczeń teoretycznych przeprowadzonych przez dr hab. J. Wojtkiewicza z Politechniki Wrocławskiej. Opis wyników doświadczalnych podzielony został na trzy części. W części pierwszej autorka przedstawia wyniki badań polimerów, pod kątem ich zastosowania jako materiałów donorowych w komórkach słonecznych. Badane były zatem widma absorpcji optycznej, luminescencji, ESR oraz LESR. W części drugiej przedmiotem badań były mieszaniny polimeru z pochodnymi fulerenu, a więc z materiałami, który mogą warstwę aktywną organicznych komórek słonecznych. Autorka badała proces przekazu ładunku od materiału donorowego do akceptorowego. Badania te prowadzone były metodą luminescencji rozdzielonej w czasie oraz elektronowym rezonansem spinowym pod oświetleniem (LESR). Autorka ustaliła, że w niektórych przypadkach następuje bardzo efektywne wygaszanie fotoluminescencji, co świadczy o efektywnym przekazie ładunku. Na tej podstawie autorka wytypowała kombinacje materiałowe najlepiej nadające się do zastosowań w komórkach słonecznych takie, jak P3HT/PC61BM czy PCDTBT/PC61BM, a wyeliminowała inne, jak np. 25Thcardo/PC61BM. Ponieważ w wyniku indukowanego optyczne przekazu ładunku powstają naładowane cząstki o spinie $\frac{1}{2}$ autorka zastosowała metodę spinowego rezonansu elektronowego pod oświetleniem do scharakteryzowania tych cząstek. Najważniejszą obserwacją wydaje się stwierdzenie, że w tych kombinacjach materiałów, w których najefektywniej wygaszana jest fotoluminescencja sygnały indukowanego optycznie spinowego rezonansu elektronowego są najlepiej obserwowalne, co potwierdza, że w tych przypadkach separacja i transfer ładunku są najbardziej efektywne. Trzecia część badań

eksperymentalnych opisanych w rozprawie mgr Grankowskiej-Ciechanowicz dotyczy gotowych urządzeń – komórek słonecznych wykonanych na bazie mieszaniny polimerów i PCBM. Autorka przeprowadziła typowe pomiary, jakie się robi na takich urządzeniach w celu ich charakteryzacji. Są to: pomiary charakterystyk I-V w ciemności i pod oświetleniem oraz pomiary widm prądu indukowanego światłem. Z pomiarów tych autorka wyznaczyła oporności szeregową i równoległą badanych złączy oraz spektra zewnętrznej wydajności kwantowej. Ostatnie strony rozdziału czwartego poświęcone są przedstawieniu wyników otrzymanych na perowskitach. Jest to interesujący przykład wykorzystania metodyki badań opracowanej przez autorkę do badań materiałów organicznych do innego typu materiałów (tu: perowskitów).

Reasumując, prace technologiczne i badawcze opisane w rozprawie doktorskiej mgr Sylwii Anny Grankowskiej-Ciechanowicz przyniosły szereg wartościowych i bardzo ciekawych rezultatów. Autorka zasługuje na szczególne uznanie, a jej rozprawa na szczególną uwagę, ponieważ jest to jedna nielicznych (a może w ogóle pierwsza) rozprawa, która w tak drobiazgowy sposób opisuje badania mające na celu charakteryzację materiałów do wytwarzania organicznych komórek słonecznych. Najważniejsze osiągnięcia badawcze autorki można podsumować następująco:

1. Opracowanie i zoptymalizowanie metod wytwarzania komórek słonecznych na bazie polimerów i pochodnych fulereny,
2. Opracowanie metodyki badawczej opartej na technikach TRPL oraz LRSR pozwalającej na wyselekcjonowanie optymalnych kombinacji materiałowych do zastosowań w komórkach słonecznych,
3. Przeprowadzenie bardzo starannych i systematycznych pomiarów wielu różnych materiałów pod kątem ich zastosowań do wytwarzania komórek słonecznych.

Nie czuję się na tyle biegły w języku angielskim, żeby podjąć się oceny poprawności językowej rozprawy. Mogę jednak z całą odpowiedzialnością stwierdzić, że rozprawę czyta się na ogół dobrze, napisana jest jasno i zrozumiale. Jak wspomniałem powyżej, pewne trudności sprawiało mi zrozumienie i rozróżnienie nazw chemicznych używanych przez autorkę. Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę i prosić o wyjaśnienie kilku kwestii, które budzą moje wątpliwości bądź są niejasne:

1. Uważam, że sporym mankamentem tej pracy jest brak wyznaczenia bezwzględnej wydajności badanych komórek słonecznych. Brak symulatora słońca nie jest najlepszą wymówką, bo takie symulatory dostępne są w Warszawie (IF PAN), we Wrocławiu (Politechnika) i prawdopodobnie w kilku innych miejscach w Polsce. Rozprawa bardzo

by zyskała, gdyby zmierzone podane zostały wydajności badanych komórek słonecznych pod oświetleniem 1 sun.

2. Autorka używa pojęć „negative/positive polaron” wymiennie z „hole/electron”. Czy jest jakieś głębsze uzasadnienie tego nazewnictwa?
3. Przyrządy elektroniczne czy optoelektroniczne powstające w laboratoriach nie są doskonałe a ich parametry charakteryzują się dużym rozrzutem spowodowanym różnymi czynnikami, głównie technologicznymi. Jaki jest ten rozrzut w przypadku oporności i wydajności komórek robionych z tych samych materiałów?
4. Aktywnym obszarem badanych komórek słonecznych była warstwa mieszaniny polimeru z pochodną fluorenu. Wydaje się, że taka mieszanina może być morfologicznie bardzo różna – różny może być stosunek składników, różne wielkości poszczególnych „ziaren”, różna ich gęstość. Jakie znaczenie mają tego typu parametry na transfer ładunku i parametry komórek słonecznych?
5. Wyniki elektronowego rezonansu spinowego są opisane w sposób bardzo fenomenologiczny. W pomiarach bez oświetlenia autorka widzi i opisuje jakieś aktywne spiny, których tam być nie powinno. Czy można by zidentyfikować mikroskopowe pochodzenie tych spinów?

Mimo wymienionych wyżej drobnych niedociągnięć, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Sylwii Anny Grankowskiej Ciechanowicz zawiera wiele nowych, bardzo wartościowych wyników naukowych. Stanowi ona istotny wkład w rozwój technologii organicznych komórek słonecznych. W swoich zasadniczych częściach dotyczy zagadnień ambitnych i będących obecnie centrum zainteresowania specjalistów na świecie. Oceniam pracę doktorską mgr Grankowskiej Ciechowicz wysoko.

Trzeba również zwrócić uwagę na spory dorobek publikacyjny autorki. współautorką 7 publikacji i ponad 10 prezentacji konferencyjnych. Według Web of Sciences jej prace cytowane były ponad 30 razy (27 bez samocytowań)

Reasumując stwierdzam, rozprawa spełnia wymagania Ustawy o stopniach i obrony i wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Fizyki UW o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Grzegorz Karczewski