



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Beata Łuszczczyńska  
Katedra Fizyki Molekularnej  
Politechnika Łódzka  
90-924 Łódź  
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 19. 07. 2024

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr inż. Agnieszki Pająk**

**pt: „Analiza wybranych właściwości  $\pi$ -skoniugowanych związków pod kątem możliwości ich wykorzystania w nieorganiczno-organicznych ogniwach fotowoltaicznych”**

wykonanej pod kierunkiem: prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak i dr hab. Marka Lipińskiego, prof. IMIM PAN oraz dr inż.. Sonii Kotowicz-promotora pomocniczego, w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Agnieszki Pająk dotyczy syntezy i analizy wybranych grup związków małowymiarowych zawierających wiązania  $\pi$ -sprężone oraz oceny wpływu określonych elementów ich struktury na ich właściwości termiczne, emisyjne oraz zdolność do absorpcji światła. Potencjalne zastosowanie badanych związków w formie warstw transportujących dziury, w urządzeniach optoelektronicznych zostało zweryfikowane w strukturach perowskitowych ogniw fotowoltaicznych poprzez wyznaczenie ich użytkowych parametrów pracy.

Perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne są bardzo intensywnie badane, optymalizacja ich struktury doprowadziła w ostatnich latach do wzrostu ich



ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź, budynek A27  
tel. +48 42 631-32-05, +48 42 631-32-18, w3k31@adm.p.lodz.pl  
Adres do korespondencji:  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



wydajności powyżej 25% oraz poprawę ich stabilności. Mimo to nie osiągnęły one jeszcze parametrów rynkowych, którymi mogłyby konkurować z ogniwami krzemowymi. Dlatego tematyka badań Doktorantki jak najbardziej wpisuje się w aktualny trend badań nad materiałami, których zastosowanie w strukturach ogniw perowskitowych poprawiłoby stabilność i osiągi tych urządzeń.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Agnieszki Pająk ma układ klasyczny. Praca liczy, wraz ze spisem cytowanej literatury oraz spisem rysunków i tabel, 232 strony. Rozprawa zawiera 5 głównych rozdziałów (nie uwzględniając bibliografii). W pierwszym rozdziale Autorka przedstawiła jasno sformułowany cel swojej pracy i jej zakres. Drugi rozdział został poświęcony przeglądowi literatury, dotyczącej czterech grup wybranych półprzewodników, stanowiących obiekty badań Doktorantki. Kolejny rozdział budowy i zasady działania perowskitowych ogniw fotowoltaicznych oraz dyskusje aktualnych problemów ograniczających ich wydajność i czas życia. Trzeci rozdział pracy stanowi część badawcza licząca 96 stron, która prezentuje wyniki badań własnych Autorki wraz z ich dyskusją. W czwartym rozdziale mgr inż. Agnieszka Pająk zaprezentowała metody eksperymentalne użyte w swojej pracy, opis metod syntezy i charakterystykę badanych materiałów, a także sposób przygotowania cienkich warstw do badań optycznych oraz sposób wytwarzania ogniw perowskitowych. Rozprawę zamyka rozdział piąty stanowiący podsumowanie uzyskanych wyników i wnioski, po czym następują: spis literatury, rysunków oraz tabel. Ostatnia część rozprawy stanowi prezentację dorobku naukowego Doktorantki, który obejmuje: publikacje, prezentacje konferencyjne i wyróżnienia. Ogólnie bardzo dobrze oceniam rozprawę od strony redakcyjnej; struktura rozprawy została bardzo dobrze przemyślana, a tekst jest napisany bardzo ładnym, płynnym językiem.

Część literaturowa rozprawy prezentuje kolejno związki sprzężone stosowane w optoelektronice, które są przedmiotem badań Doktorantki. Każdy z podrozdziałów opisujący wybraną grupę półprzewodników organicznych: naftalimidów i azometinoimidów, azometin, oksetanów i pochodnych fluorenu i karbazolu, kończy się podsumowaniem prezentującym motywację Doktorantki do podjęcia badań nad daną grupą związków. Swoje motywacje Doktorantka doprecyzowuje w kontekście istniejącej wiedzy w zakresie właściwości

fizykochemicznych danych materiałów oraz braku systematycznych badań dotyczących ich właściwości optycznych i zdolności do transportu nośników ładunku, co pozwoliłoby na ocenę możliwości ich zastosowania w organicznych lub organiczno-nieorganicznych urządzeniach optoelektronicznych.

Część literaturowa rozprawy zasługuje na bardzo wysoką ocenę, ponieważ Autorka dokonała wyczerpującego przeglądu literaturowego, obejmującego dwieście siedemdziesiąt dwie pozycje literaturowe i wykazała się szeroką i krytyczną wiedzą dotyczącą właściwości materiałów stosowanych w strukturach perowskitowych ogniw fotowoltaicznych oraz potrzeby badań pozwalających na weryfikację ich użyteczności do zastosowań w optoelektronice,

Rozdział trzeci zatytułowany „Część badawcza” zawiera cztery główne podrozdziały, dedykowane odpowiednio: azometinoimidom (3.1), azometinom (3.2), oksetanom (3.3) i pochodnym fluorenu i karbazolu (3.4). Podrozdział 3.1 prezentuje syntezę, właściwości termiczne, elektrochemiczne i optyczne dwóch niesymetrycznych (AZHNI-1, AZHNI-2) i trzech symetrycznych (AZDNI-1, AZDNI-2, AZDNI-3) azometinoimidów. Uzyskane materiały charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Materiały te wykazują absorpcje światła w zakresie widzialnym, a zastosowanie pochodnych: AZHNI-1, AZDNI-1, AZDNI-3 w strukturach perowskitowych ogniw fotowoltaicznych powodowało poszerzenie widma absorpcji takich struktur w stosunku do układów bez dodatkowej warstwy organicznej pomiędzy warstwą aktywną ogniwa a metaliczną elektrodą, co może przyczyniać się do bardziej efektywnej fotogeneracji nośników ładunku w warstwie aktywnej ogniwa. Tabela nr 19 przedstawia wartości parametrów uzyskanych dla ogniw fotowoltaicznych zawierających w swojej strukturze międzywarstwy wytworzone z kolejno testowanych azometoimidów. Uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi dla ogniwa wzorcowego (referencyjnego) o strukturze: FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Au. Trzeba zauważyć, że uzyskane ogniwo wzorcowe charakteryzuje się bardzo niską wydajnością oraz niskim współczynnikiem wypełnienia, co może być powodowane, jak zauważyła Doktorantka, brakiem hermetyzacji urządzeń i brakiem kontroli warunków otoczenia (wilgotności i poziomem tlenu) w czasie wytwarzania urządzeń. Brakuje mi tutaj do oceny jakości ogniw fotowoltaicznych prezentacji krzywych prądowo-napięciowych zarejestrowanych z pomiarów ogniw fotowoltaicznych.

Szczególnie gdy uzyskane parametry ogniw są tak niskie, należałoby sprawdzić czy wytworzone urządzenia miały charakterystyki  $I-V$  o charakterze diodowym. W grupie badanych azometinoimidów, istotne polepszenie wydajności ogniw fotowoltaicznych uzyskano przez zastosowanie warstwy organicznej na bazie AZDNI-3 zawierającym trifenyloaminowy.

Kolejny podrozdział (3.2) dotyczy syntezy i badań właściwości optoelektronicznych pięciu symetrycznych i niesymetrycznych azometin. Doktorantka zbadała właściwości emisyjne tych związków, jednak ich wydajności fotoluminescencji mierzone dla roztworów nie przekraczały 2,5 %. Otrzymane azometiny zostały także przebadane w strukturach perowskitowych ogniw fotowoltaicznych. Analizując parametry ogniw fotowoltaicznych, najlepszą wydajność uzyskano w przypadku ogniw zawierających w swojej strukturze azometinę symetryczną AZDT-3, z podstawnikiem trifenyloaminowym, co Doktorantka przypisała efektowi poszerzenia widma absorpcji struktury FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/AZDT-3 odpowiadającej temu urządzeniu. Przydałby się, tutaj również komentarz Autorki, czy lepsza wydajność ogniw z AZDT-3 mogła być powodowana większą ruchliwością nośników ładunku w warstwie AZDT-3 w porównaniu do innych pochodnych AZDT lub/i lepszym dopasowaniem poziomu HOMO do pracy wyjścia złotej elektrody i czy grubość takiej warstwy ma znaczenie?

Kolejną grupą związków, którą została zsyntezowana przez Doktorantkę były oksetany, które nie były testowane w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych, choć pojawiały się doniesienia literaturowe na temat ich zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Przedmiotem badań Doktorantki były trzy związki małowcząsteczkowe z ugrupowaniem oksetanowym. Autorka również dla tej grupy związków wykonała systematyczne pozwalające na ocenę stabilności termicznej tych materiałów oraz właściwości emisyjne w roztworach jak i w ciele stałym. Materiały posłużyły również do wytworzenia warstw organicznych, które były testowane w strukturach perowskitowych ogniw fotowoltaicznych. Najlepsze parametry ogniw uzyskano dla struktur zawierających w swojej budowie warstwę OX-2 z podstawnikiem trifenyloaminowym. Mam tutaj pytanie do Doktorantki dotyczące osiągnięć ogniw referencyjnych (wzorcowych) zaprezentowanych w Tabelach nr 32 i 33, których

wydajność wynosząca około 1% jest znacznie wyższa niż w poprzednich zestawieniach np. w Tabelach nr 25, 26, 27, czym jest powodowana ta różnica i do których osiągnięć ogniwo referencyjnych powinny być porównywane wyniki uzyskane dla ogniwo z testowanymi warstwami organicznymi?

Ostatnią grupą badanych przez Doktorantkę związków były pochodne fluorenu (FL-1, FL-2) oraz karbazolu (KA-1). Należy tutaj nadmienić, że uzyskane przez panią mgr inż. Agnieszkę Pająk wyniki dotyczące właściwości emisyjnych tych związków, dostarczają także cenne informacje dla technologii OLED, w której materiały zawierające ugrupowania fluorenowe oraz karbazolowe są często stosowane zarówno w formie warstw emisyjnych jak również w formie warstw transportujących dziury. W strukturach perowskitowych ogniwo fotowoltaicznych najlepiej sprawdziły się związki: FL-1 z podstawnikiem fenylowym.

Ostatni rozdział (rozdział piąty) prezentuje podsumowanie i wnioski, gdzie Doktorantka w przejrzysty sposób podsumowuje wyniki swoich badań. Ta część rozprawy stanowi również zebranie najistotniejszych danych pozwalających na szybką weryfikację i ocenę potencjalnego zastosowania badanych materiałów w różnego typu półprzewodnikowych urządzeniach elektronicznych, nie tylko w ogniwoch fotowoltaicznych ale również diodach elektroluminescencyjnych lub nawet w tranzystorach z efektem polowym.

W podsumowaniu mojej recenzji chcę podkreślić, że pani mgr inż. Agnieszka Pająk wykonała ogrom prac eksperymentalnych dla łącznie 21 związków, dobierając odpowiednio zakres swoich badań i techniki badawcze, tak aby zgromadzić niezbędne dane, pozwalające na ocenę użyteczności badanych materiałów dla elektroniki organicznej oraz nieorganiczno-organicznej, uwzględniając także aspekty technologiczne związane ze sposobem nanoszenia warstw oraz fakt, że hydrofilowy lub hydrofobowy charakter warstwy ma wpływ na jej jakość, a co za tym idzie właściwości elektryczne, a także stanowi ważny czynnik przy wywarzaniu struktur wielowarstwowych metodami roztworowymi.

Chciałabym podkreślić, że moje nieliczne uwagi krytyczne zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w niczym nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny pracy doktorskiej pani mgr inż. Agnieszki Pająk. Stwierdzam, że rozprawa pani mgr inż. Agnieszki Pająk pt.: „Analiza wybranych właściwości  $\pi$ -

skoniugowanych związków pod kątem możliwości ich wykorzystania w nieorganiczno-organicznym ogniwach fotowoltaicznych” spełnia wymogi formalne stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ust. 1 i 2 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. oraz wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie pani mgr inż. Agnieszki Pająk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej rozprawy, wartość naukową przeprowadzonych badań w zakresie syntezy i charakteryzacji właściwości fizyko-chemicznych uzyskanych przez Doktorantkę materiałów, a także fakt, że optymalizacja ogniw perowskitowych, mimo uzyskanych ich niskich parametrów pracy, mogłaby być z powodzeniem przedmiotem osobnej pracy doktorskiej oraz dorobek naukowy Autorki wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Agnieszki Pająk.

*Beata Łuszczynska*

*Dr hab. inż. Beata Łuszczynska, profesor uczelni*



ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź, budynek A27  
tel. +48 42 631-32-05, +48 42 631-32-18, w3k31@adm.p.lodz.pl  
Adres do korespondencji:  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź