

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

Kraków 2021-06-08

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Pawła Nitschke
pt. „*Synteza i charakterystyka nowych związków skoniugowanych do zastosowań
w układach optoelektronicznych*”

Dokumentacja i podstawy formalne opracowania recenzji

Recenzja została przygotowana na zlecenie Dyrektora Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze, pani prof. dr hab. Barbary Trzebickiej. Recenzja została przygotowana na podstawie dostarczonego wydruku manuskryptu pracy doktorskiej.

Praca doktorska pana mgr inż. Pawła Nitschke została zrealizowana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem pani dr hab. inż. Bożeny Jarząbek, prof. PAN.

Tematyka badawcza

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter eksperymentalny a jej zakres tematyczny wskazany jest już w jej tytule. Tematyka pracy doktorskiej pana mgr inż. Pawła Nitschke osadzona jest w optoelektronice organicznej. Praca dotyczy syntezy i charakteryzacji związków organicznych do zastosowań w optoelektronice organicznej a w szczególności w fotoogniwach polimerowych i w organicznych diodach elektroluminescencyjnych OLED.

Optoelektronika organiczna jest od pewnego czasu bardzo silnie rozwijana i chociaż jej osiągnięcia są już wdrażane na skalę przemysłową np. w telewizorach OLED, tabletach, smartfonach a sprawności najlepszych organicznych komórek fotowoltaicznych przekraczają już 18%, to nadal poszukuje się nowych materiałów organicznych o właściwościach półprzewodnikowych, odpowiednich do zastosowań w tej dziedzinie elektroniki. Recenzowana praca doktorska wpisuje się w ten nurt poszukiwań. Doktorant już w tytule swojej dysertacji oznajmia, że podjął się syntezy nowych związków skoniugowanych do zastosowań w układach optoelektronicznych. Przedmiotem jego badań były azometyny, diaminy oraz oligo- i poliazometyny. Doktorant zsyntezował 38 nowych związków i scharakteryzował je a następnie dokonał ich selekcji pod kątem zastosowań w fotowoltaice. Spośród zsyntezowanych związków 31 jest nowych, dotychczas nieopisanych w literaturze. Przydatność wybranych polimerów została zweryfikowana poprzez ich zastosowanie w komórkach fotowoltaicznych, dla których doktorant wyznaczył parametry użytkowe.

W mojej opinii tematyka rozprawy doktorskiej jest aktualna i istotna dla rozwoju elektroniki organicznej.

Cel pracy doktorskiej

Cel swojej pracy doktorskiej pan mgr inż. Paweł Nitschke sformułował w Rozdziale 1, tj. we wprowadzeniu do pracy, pisząc: „*Celem poniższej pracy była synteza i charakterystyka nowych azometin i poliazometin oraz charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych, istotnych pod kątem zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych.*” Tak sformułowany cel pracy doktorskiej jest niemal tożsamy z tytułem dysertacji.

Zawartość i struktura pracy

Recenzowana dysertacja liczy 9 Rozdziałów i zajmuje 213 stron. Na początku manuskryptu zamieszczone zostały Streszczenia w języku polskim i angielskim oraz wykaz stosowanych skrótów. W manuskrypcie zamieszczono 69 rysunków i 34 tabele.

W strukturze manuskryptu można wyróżnić dwie zasadnicze części. Pierwszą część stanowi Rozdział 2, który jest podsumowaniem przeprowadzonych badań literaturowych. Rozdział ten zawiera opis właściwości półprzewodników organicznych w kontekście zastosowania ich w ogniwach fotowoltaicznych, mechanizm konwersji energii świetlnej na energię elektryczną, parametry charakteryzujące organiczne ogniwa fotowoltaiczne. Opisana jest synteza azometin i poliazometin oraz wpływ struktury tych związków na ich właściwości. Opisany został wpływ zastąpienia wiązania winylowego grupą iminową na właściwości termiczne, optyczne i elektrochemiczne azometin i poliazometin oraz wpływ długości π -sprzężenia na widma elektronowe tych związków. W literaturze naukowej nie ma informacji o wpływie pierścieni tiofenowych na właściwości termiczne azometin i poliazometin, stąd jak przedstawiono w dalszej części manuskryptu doktorant podjął się przeprowadzenia badań wyjaśniających to zagadnienie. W tym rozdziale autor również opisuje zastosowanie tych związków w organicznych ogniwach fotowoltaicznych i organicznych diodach elektroluminescencyjnych. W podsumowaniu Rozdziału 2 doktorant wskazuje na pewne zagadnienia, które odnośnie zsyntezowanych przez niego związków nie były dotychczas prezentowane w literaturze naukowej i z tego powodu stały się one przedmiotem badań w ramach doktoratu. Szkoda, że doktorant nie pokazał, że to właśnie z przeprowadzonych badań literaturowych wynika cel i zakres Jego pracy doktorskiej. Wówczas kolejny rozdział dysertacji zatytułowany byłby „*Cel i zakres pracy*”. W przedłożonej do recenzji wersji manuskryptu cel pracy został podany na początku Rozdziału 1, zatytułowanego: „*Wprowadzenie*”.

Kolejny, bardzo obszerny 3 Rozdział dysertacji, zatytułowany „*Omówienie wyników*” przedstawia wyniki badań własnych doktoranta. Ten rozdział dysertacji zawiera trzy podrozdziały. Podrozdział 3.1 poświęcony jest syntezie i charakteryzacji związków zawierających wiązania iminowe, tj. azometin. Podrozdział 3.2 poświęcony jest syntezie i charakteryzacji π -sprzężonych poliazometin a podrozdział 3.3 poświęcony jest weryfikacji opracowanych związków w urządzeniach optoelektronicznych. W podrozdziale 3.1 doktorant przedstawia wpływ obecności pierścieni aromatycznych na właściwości termiczne azometin. Przedstawia wyniki badań elektrochemicznych, których efektem było wyznaczenie poziomów HOMO, LUMO badanych związków oraz przedstawia wyniki obszernych badań optycznych. Na podstawie przeprowadzonych badań azometin wyselekcjonowane zostały grupy aromatyczne, których użyto do syntezy nowych π -sprzężonych związków iminowych w kontekście ich zastosowania w organicznej optoelektronice. W podrozdziale 3.2 opisana została synteza i charakteryzacja nowych π -sprzężonych poliazometin, w tym charakterystyka strukturalna, właściwości termiczne, badania elektrochemiczne, właściwości optyczne roztworów i cienkich warstw.

Z danych przedstawionych w Rozdziale 3 wynika, że doktorant zsyntezował 38 związków. W podsumowaniu podrozdziałów 3.1 i 3.2 doktorant dokonał selekcji zsyntezowanych materiałów do dalszych badań z uwzględnieniem ich przyszłych aplikacji.

W podrozdziale 3.3 przedstawione zostały wyniki eksperymentalnej weryfikacji przydatności wyselekcjonowanych związków do zastosowań w diodach elektroluminescencyjnych OLED i w komórkach fotowoltaicznych. Badania właściwości fotoluminescencyjnych tych związków wykazały, że ich zdolność do fotoluminescencji jest znikoma, co oznacza, że są one nieprzydatne do technologii diod OLED. Potwierdziły to badania wytworzonych struktur OLED, w których związki te pełniły rolę donorów. Żadna

z wytworzonych struktur OLED nie wykazała emisji. W komórkach fotowoltaicznych wytworzonych z użyciem azometin PAz-DAT jako donorów zaobserwowany został efekt fotowoltaiczny. Struktury aktywne wytworzone zostały w postaci heterostruktur objętościowych, w których rolę akceptora spełniał PC₆₀BM. Parametry wytworzonych komórek okazały się być słabe. Współczynniki wypełnienia *FF* dla wszystkich struktur były poniżej 0,3 a wydajności mieściły się w przedziale od 0,01 % do 0,18 %. W wyniku optymalizacji komórki fotowoltaicznej z azometiną PAz-DAT-3s uzyskano zwiększenie jej wydajności z 0,16 % do 0,17 %. Termin „optymalizacja” jest tutaj użyty na wyrost, gdyż działania polegały tylko na wykonaniu trzech komórek o różnej koncentracji donora. Tutaj pojawia się pytanie, czy jest to efekt optymalizacji czy przypadek, gdyż nie podane zostały niepewności wyznaczonych wydajności.

Podobnymi parametrami charakteryzowały się komórki fotowoltaiczne z iminami PAz-DAAz. Nie wszystkie z tych związków wykazały efekt fotowoltaiczny. W tym przypadku również zastosowano heterostruktury objętościowe, w których iminy były donorami a PC₆₀BM akceptorem. Doktorant przeprowadził uproszczoną optymalizację, która polegała na sporządzeniu blend o różnych stosunkach molowych donor:akceptor. Najlepsze sprawności osiągnięto dla komórek fotowoltaicznych z iminą PAz-DAAz-6f, dla stosunku molowego donor:akceptor równego 1:3 sprawność wynosiła 0,15 %, dla stosunku molowego 1:2 osiągnięto 0,18 % a dla stosunku molowego 1:1 wyznaczona sprawność była poniżej 0,01 %. Mając na uwadze również pozostałe wyniki zamieszczone w Tabeli 33 uważam, że większy wpływ na parametry wytworzonych komórek fotowoltaicznych może mieć sposób ich wykonania a nie stosunek donor:akceptor. Decydujące mogą być tutaj grubości warstw składowych i właściwości złącz z elektrodami. Z całą pewnością znalezienie odpowiedzi wymaga przeprowadzenia dalszych, bardziej szczegółowych badań.

Rozdział 4 dysertacji zawiera kolejno: charakterystykę zastosowanej aparatury badawczej, wykaz używanych odczynników, opis syntez wytwarzanych związków oraz wyniki ich analizy NMR. Dla każdego procesu podana została jego wydajność. W ostatniej części tego rozdziału przedstawiono opis procedury wytwarzania komórek fotowoltaicznych i opisano układ pomiarowy, w którym te komórki charakteryzowano. Rozdział 5 zawiera bardzo obszerne podsumowanie zrealizowanej pracy doktorskiej, w którym doktorant podsumowuje wszystkie otrzymane wyniki. Rozdział ten kończy konkluzja, że warto kontynuować prace poświęcone prezentowanym w doktoracie materiałom pod kątem ich wykorzystania w ogniwach fotowoltaicznych.

Rozdział 6 to Bibliografia. Rozdział 7 zawiera wykaz rysunków. W Rozdziale 9 doktorant przedstawia swój dorobek naukowy: wykaz publikacji dotyczących tematyki rozprawy doktorskiej, wykaz pozostałych publikacji, wykaz prezentacji konferencyjnych, udział w projektach naukowych, udział w stażach naukowych, stypendia i nagrody.

Metodyka badań

Doktorant wykonał przegląd literaturowy, w wyniku którego wytypował związki z wiązaniami iminowymi oraz oligo- i poliazometiny, jako przedmiot swoich badań. W swej pracy wspomagał się obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Strukturę chemiczną zsyntezowanych związków określił z wykorzystaniem metod spektroskopowych H-NMR i FTIR, stosował również spektroskopię mas (MS) i analizę elementarną. Wykorzystując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i analizę termogravimetryczną (TGA) zbadał właściwości temperaturowe otrzymanych materiałów, takie jak: temperatury przejść fazowych, temperatury zeszklenia oraz degradacji termicznej. Badając procesy utleniania i redukcji z użyciem woltamperometrii cyklicznej (CV) wyznaczył położenia poziomów HOMO i LUMO badanych związków a na

ich podstawie szerokości przerw energetycznych. Właściwości optyczne, tj. absorpcja i fotoluminescencja badane były metodą spektrofotometryczną. Grubości wybranych warstw wyznaczane były elipsometrem spektroskopowym a morfologia powierzchni badana była mikroskopem sił atomowych (AFM). Wytworzone komórki fotowoltaiczne badane były w standardowym prądowo-napięciowym układzie pomiarowym przy oświetleniu symulatorem światła słonecznego.

Zastosowaną przez doktoranta metodykę pomiarową uważam za właściwą.

Prezentacja i dyskusja wyników

Wyniki badań własnych, otrzymane w trakcie realizacji pracy doktorskiej przedstawione zostały na 53 rysunkach i w 28 tabelach. W sumie w pracy zamieszczono 69 rysunków i 34 tabele. Jakość edytorską rysunków oceniam wysoko. Dyskusje prezentowanych wyników i ich interpretację uważam za właściwe i merytorycznie poprawne.

Bibliografia i jej wykorzystanie

Zamieszczona w pracy Bibliografia obejmuje 201 pozycji, których dobór i wykorzystanie oceniam za właściwe. W siedmiu pozycjach bibliograficznych doktorant jest współautorem. Wiele z przywołanych pozycji bibliograficznych jest z ostatnich 10-ciu lat, co potwierdza aktualność podjętej przez doktoranta tematyki badawczej. Dobór pozycji bibliograficznych i ich wykorzystanie oceniam za właściwe.

Uwagi krytyczne

Główna moja uwaga krytyczna dotyczy struktury pracy, która została już wyartykułowana powyżej. Doktorant cel i zakres pracy powinien wyprowadzić z przeglądu literaturowego, czyli z Rozdziału 2.

Inne uwagi krytyczne, głównie edytorskie zestawiałam w poniższej tabeli:

Strona, linia	Jest	Uwaga
S 14, L ¹⁴	„...pasma przewodnictwa rozdzielone są przerwą energetyczną. ...”	Powinno być raczej „pasmem zabronionym”
S19, L ₁₀	„...związki π -sprężone badane będą były w układach OPV.”	„...związki π -sprężone badane będą w układach OPV.”
S 22, L ⁶	„...standard oświetlenia AM1,5 o intensywności 1000 W/m ² który odpowiada intensywności światła słonecznego na 48,2° szerokości geograficznej w bezchmurny dzień, gdy słońce znajduje się w zenicie [33].	Na podanej szerokości geograficznej Słońce nigdy nie znajduje się w zenicie.
S 23, L ¹	„Prąd zwarcia (I_{sc}) jest to prąd przepływający przez ogniwo, przy napięciu równym zeru,”	Powinno być nie „przy napięciu równym zeru” ale „gdy elektrody są zwarte”
S 23, L ⁶	„Napięciem otwartego obwodu (V_{oc}) nazywa się różnicę potencjałów elektrycznych pomiędzy elektrodami ogniwa, kiedy przez układ nie płynie żaden prąd.”	To sformułowanie jest niejednoznaczne. Gdy fotoogniwo nie będzie oświetlone, to wówczas prąd też nie popłynie. Zatem w tekście powinno być: „Napięciem otwartego obwodu (V_{oc}) nazywa się różnicę potencjałów elektrycznych pomiędzy elektrodami ogniwa, kiedy są one rozwarte.” a ogniwo jest oświetlone.
S 29, L ¹	„W związku z potencjalnym zastosowaniem tych materiałów w układach fotowoltaicznych, najważniejsze wydają się właściwości...” I tutaj doktorant podaje między innymi: „optyczne (absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym, fotoluminescencja), „	Z punktu widzenia projektanta komórek fotowoltaicznych kluczowym parametrem jest zespolony współczynnik załamania.
S 79, L ⁷	„...sugeruje lepszą delokalizację elektronów w obszarze tych cząstek...”	Nie jasnym jest co oznacza „lepsza delokalizacja...”.

S 81. L ₈	„...oraz z wartości położenia maksimum tego pasma absorpcji (λ_{maks}), związanego z przejściami elektronowymi $\pi \rightarrow \pi^*$. Otrzymane wartości przedstawiono w tabeli 13.”	W tekście jest mowa o długości fali a w Tabeli 13 przedstawione są energie.
S 82. L ₄ , L ₂	„...skutkowało zmniejszeniem wartości szerokości przerwy...” oraz „Najniższe wartości E_g zaobserwowano...”	Przerwa energetyczna ma wartość i jednostkę. zatem wystarczy podawać szerokość przerwy a nie wartość szerokości przerwy.
S 88. L ₅	„...które wykazały dużą większą intensywność fotoluminescencji...”	Błędy literowe
S 98. L ₄	„Materiały syntezowane podczas CVD otrzymano...”	Powinno być: „Materiały syntezowane metodą CVD otrzymano...”
S 99. L ₂	„Związki otrzymano w postaci czerwonych (PAz-DAT-1s) lub czarnych (pozostałe) ciał stałych.”	Powinno być raczej: „Związki otrzymano w postaci czerwonych (PAz-DAT-1s) lub czarnych (pozostałe) materiałów o konsystencji stałej.”
S 124. L ₃	„...oraz energetyczną przerwę optyczną (E_g) zwaną...”	Powinno być raczej: „...oraz optyczną przerwę zabronioną (E_g) zwaną...”
S 126. L ¹⁰	„polikondensacji...”	Powinno być: „polikondensacji...”
S 187. L ₅	„Otrzymane iminy charakteryzowały się bardzo szerokim z absorpcji,”	Prawdopodobnie doktorantowi chodzi o szerokie pasmo absorpcji.

Komentarze i pytania do doktoranta

- Doktorant podaje sprawności fotoogniw z dokładnością setnej części procenta. Sprawności fotoogniw są na poziomie setnych części procenta i różnice pomiędzy sprawnościami poszczególnych fotoogniw różnią się o setne części procenta. Tak jest np. na stronie 155 tab. 32 manuskryptu. W tej sytuacji należałoby wyznaczyć i podawać niepewności. W jaki sposób można je wyznaczyć i na jakim mogą one być poziomie?
- Na rysunku 28 przedstawione są widma absorpcji diamin DAz o gładkim przebiegu. Czy są to oryginalne zarejestrowane widma, czy wygładzane? Jaką korzyść doktorant widzi z wyznaczania maksimum absorpcji z minimum drugiej pochodnej a nie bezpośrednio z charakterystyki pomiarowej?
- Na rysunku 29 przedstawiono dwa widma: widmo zarejestrowane oraz widmo po dekonwolucji. Dlaczego amplitudy widma wyznaczonego w wyniku dekonwolucji są wyższe od widma pierwotnego?
- Na stronach 84 i 85 doktorant napisał o wzbudzaniu związków PhAz i ThAz odpowiednimi długościami fal z zakresu absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$. Co było źródłem światła; laser, czy rozciągnięte źródło światła?
- Drugi akapit na str. 97 poświęcony jest dyskusji widm absorpcyjnych, jednakże w tym akapicie nie odnosi się do żadnego rysunku. Których widm absorpcyjnych dotyczy ten akapit?
- Na rysunku 59 przedstawiono widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworów oraz warstw. W wielu przypadkach widma otrzymane dla warstw są przesunięte w kierunku fal dłuższych, co z punktu widzenia absorpcji promieniowania słonecznego jest korzystne, jednakże doktorant tego nie komentuje.
- Bardzo wartościowe z punktu widzenia fotowoltaiki są wyniki przedstawione na rysunku 60. Jednakże doktorant tego nie eksponuje. Zakres absorpcji sięgający 1000 nm zapowiada możliwość wytwarzania fotoogniw o wysokiej sprawności. W mojej opinii materiał PAz_DAAz-3f wymaga dalszych badań w komórkach fotowoltaicznych.
- W Tabeli 32 zestawione zostały parametry wytworzonych komórek fotowoltaicznych. Jakie były grubości warstw składowych w tych komórkach fotowoltaicznych.

- Wyniki zestawione w Tabeli 33 dla PAz-DAAz-6f mogą sugerować, że przyczyną rozbieżności w parametrach struktury nie jest warstwa aktywna lecz np. rozbieżności w grubościach warstw składowych komórek fotowoltaicznych.

Ocena rozprawy

Oceniana rozprawa doktorska ma charakter eksperymentalny i łączy w sobie dwa istotne wątki badawcze: technologiczny i pomiarowy. Doktorant wykazał się praktyczną znajomością procedur technologicznych i biegłością w stosowaniu metod charakteryzacji wytwarzanych przez siebie materiałów, warstw i struktur. Sformułowany cel pracy doktorskiej osiągnął realizując badania technologiczne i pomiarowe. Tekst dysertacji pomimo paru niedociągnięć, oceniam całościowo pozytywnie. Stosowana terminologia jest w większości prawidłowa i precyzyjna. Doktorant, włożył bardzo duży wkład pracy w syntezę nowej serii związków z grupy azometin i poliazometin. Otrzymano 38 układów z czego 31 jest nowych, nie opisanych wcześniej w literaturze. Struktura chemiczna nowych związków została potwierdzona wynikami odpowiednich badań. W ostatecznej ocenie pragnę podkreślić, że wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej pan mgr. inż. Paweł Nitschke opublikował w pięciu artykułach naukowych w renomowanych periodykach z tzw. listy filadelfijskiej o wysokich współczynnikach oddziaływania. W pracach tych 4 razy był głównym autorem. Wyniki recenzowanej pracy doktorskiej były ponadto przedmiotem prezentacji w ramach wystąpień konferencyjnych. Doktorant jest również współautorem innych artykułów naukowych i wystąpień konferencyjnych. Dorobek publikacyjny i uczestnictwo w licznych konferencjach naukowych świadczą o Jego znacznej aktywności naukowej.

Recenzowaną pracę doktorską pana mgr inż. Paweł Nitschke, pomimo pewnych uwag krytycznych oceniam pozytywnie.

6. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa mgr inż. Pawła Nitschke pt. *„Synteza i charakterystyka nowych związków skoniugowanych do zastosowań w układach optoelektronicznych”*, niezależnie od wymienionych wcześniej uwag krytycznych, stanowi wartościowy wkład doktoranta do nowoczesnej organicznej optoelektroniki opartej na poliazometinach. Doktorant wnosi nową wiedzę na temat korelacji pomiędzy elementami struktury chemicznej a ich właściwościami istotnymi z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice. Doktorantowi nie udało się co prawda wykazać przydatności opracowanych związków do wytwarzania komórek fotowoltaicznych, to jednak taki wynik również stanowi wkład w aktualny stan wiedzy na temat półprzewodników organicznych.

Pan mgr inż. Paweł Nitschke realizując procesy technologiczne, jak i charakteryzując wytworzone związki stosując liczne techniki pomiarowe wykazał się dużą sprawnością jako eksperymentator a interpretacja otrzymanych wyników świadczy o Jego bogatej wiedzy. Pan mgr inż. Paweł Nitschke pokazał, że jest dojrzałym naukowcem zdolnym do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w artykule 13 pkt.1 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 poz. 595 z późn. zm.) oraz stosownych rozporządzeniach i przepisach wykonawczych. Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Pawła Nitschke do publicznej obrony przed Radą Naukową Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu.

E. Gońcy