Wrocław, dn. 11.09.2020 r.

dr hab. inż. Marcin Nyk, prof. PWr
Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii i Modelowania
Materiałów Zaawansowanych
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
marcin.nyk@pwr.edu.pl

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr SVITLANY SOVINSKIEJ

pt.:„ ***Otrzymywanie oraz badanie nanomateriałów z ZnSe dla nowej generacji ogniw fotowoltaicznych***"

wykonanej pod opieką naukową dr hab. inż. Katarzyny Matras-Postołek, prof. Politechniki Krakowskiej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Katedrze Biotechnologii i Chemii Fizycznej, na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki.

Recenzowana rozprawa zawiera się na 235 stronach, posiada wprowadzenie z celem i zakresem pracy, część literaturową, zasadniczą część eksperymentalną, podsumowanie i wnioski oraz bibliografię zawierającą 291 pozycji. Tekst ilustrowany jest kolorowymi rysunkami, wykresami oraz tabelami. Autorka rozprawy zamieściła też przydatne dla czytelnika wykazy skrótów, symboli, spis rysunków, tabel oraz dodatkowo zamieściła wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych stanowiących jego dorobek naukowy. Rozprawa zawiera również streszczenie w języku polskim, ukraińskim jak i angielskim.

Dysertacja mgr SOVINSKIEJ poświęcona jest opracowaniu metod syntezy oraz modyfikacji nanomateriałów selenku cynku (ZnSe) oraz heteronanokryształów $Ag_2Se/ZnSe$ w celu zbadania możliwości zastosowania ich do wytwarzania organiczno-nieorganicznych hybrydowych ogniw fotowoltaicznych. Dużą część pracy poświęcono zagadnieniu modyfikacji powierzchni otrzymanych nanokryształów w celu polepszenia ich właściwości przewodzących.

Współczesny stan wiedzy, na podstawie najnowszej literatury, dotyczący zagadnień istotnych dla rozprawy został zamieszczony w rozdziale II, gdzie Doktorantka wskazuje na rosnące zainteresowanie nowymi i funkcjonalnymi jednowymiarowymi materiałami półprzewodnikowymi do zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych nowej generacji. Dotychczas szczególne znaczenie miały miejsce ogniwa krzemowe, gdzie od wielu lat z sukcesem są wykorzystywane w różnego rodzaju urządzeniach do konwersji energii słonecznej na energię elektryczną. Są one jednak wytwarzane w kosztownym procesie osadzania próżniowego. Dlatego też; co podkreśla; w ostatnich latach w naukach chemicznych obserwuje się dynamiczny rozwój poszukiwania nowych metod syntezy funkcjonalnych materiałów, które umożliwią znaczne poszerzenie dostępnego obszaru badań w zakresie fotowoltaiki. W tym kontekście podjęcie w ramach pracy doktorskiej badań nad jednowymiarowymi i zmodyfikowanymi materiałami półprzewodnikowymi do zastosowań ich w nowej generacji hybrydowych ogniw słonecznych dla efektywnej konwersji energii słonecznej w elektryczną wydaje się być słusznym podejściem naukowym. Przegląd literatury jest bardzo zwięzły, ale zawiera wszystkie informacje istotne z punktu widzenia tematyki badań prowadzonych przez Doktorantkę, co świadczy o jej dobrej orientacji w danym zakresie.

Rozdział III zawiera dokładny opis wykorzystania aparatury i technik pomiarowych, opis syntezy jednowymiarowego selenku cynku (ZnSe) oraz nano-heteronanokryształów $Ag_2Se/ZnSe$. Wielość i różnorodność użytych technik pomiarowych, z których każda dostarcza cennych i wzajemnie komplementarnych informacji, jest niewątpliwą zaletą rozprawy i świadczy o wszechstronnym przygotowaniu Doktorantki. Pomimo braku jasnej deklaracji, że wszystkie pomiary zostały wykonane osobiście przez Doktorantkę, zakładam, że zdecydowana większość z

nich, które stanowią trzon rozprawy, zostały wykonane osobiście bądź z dominującym udziałem Doktorantki. Do syntezy nanocząstek ZnSe oraz Ag_2Se/ZnSe zastosowano mokrą metodę chemiczną tzw. gorącego wstrzykiwania w obecności oktadecyloaminy, która pełniła podwójną funkcję – substancji koordynującej wzrost nanokryształów oraz rozpuszczalnika. Następnie w celu otrzymania nanokryształów o pożądanych właściwościach fizyko-chemicznych przeprowadzono wymianę ligandów pierwotnych na związki aromatyczne lub na związki o krótszym łańcuchu alifatycznym niż oktadecyloaminy, zawierające aminowe lub tiolowe grupy funkcyjne takie jak: benzeno-1,2-diamina; 1-naftyloamina; naftaleno-1,8-diamina, 2-naftylotiol, 1-dodekanotiol. W podrozdziale 12 rozdziału III Doktorantka zawarła dokładny opis wykorzystania zsyntezowanych nanomateriałów do przygotowania na ich bazie prototypów ogniw fotowoltaicznych. Uzyskane wyniki przeanalizowała bardzo wnikliwie i krytycznie, porównując wyznaczone parametry, takie jak prąd zwarcia, napięcie obwodu otwartego, współczynnik wypełnienia czy sprawność określające zdolność danego ogniwa do konwersji energii słonecznej na elektryczną. Określiła, m.in., jak morfologia nanocząstek o odpowiednim kształcie i ligandy zastosowane do modyfikacji powierzchni wpływają na właściwości elektryczne wytworzonego ogniwa fotowoltaicznego. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami oraz na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw fotowoltaicznych, stwierdza, że dodatek nanokryształów ZnSe po modyfikacji powierzchni fenyleno-1,2-diaminą oraz dodekan-1-tiolem do ogniw wzorcowych powodował zwiększenie sprawności ogniw fotowoltaicznych z 3,14% do odpowiednio 3,50 oraz 4,08%.

Analiza tak wieloetapowej, ale jednocześnie spójnej dysertacji, jaką jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. SVITLANY SOVINSKIEJ, pozwala stwierdzić, że dostarcza ona wielu nowych oraz cennych informacji, pobudzając jednocześnie do zadawania pytań, na które mam nadzieję Doktorantka odpowie podczas publicznej obrony:

- Doktorantka sugeruje, że jednowymiarowe struktury półprzewodnikowe mogą zwiększyć próg perkolacji, jednakże nigdzie nie definiuje tego pojęcia;

- Dla struktur jednowymiarowych ZnSe oraz Ag_2Se/ZnSe nie podano histogramów obrazujących dyspersję rozmiaru. Histogram wielkości cząstek pokazano tylko dla 0D nanocząstek Ag_2Se;
- Biorąc pod uwagę mechanizm LaMera procesu zarodkowania i wzrostu nanokryształów w roztworze przedstawiony na rysunku 12 rodzi się pytanie czy w celu uzyskania wąskiej dystrybucji rozmiaru nanocząstek wskazane by było chłodzić rekcję gwałtownie, przerywając etap wzrostu (przykładowa ref. D.V. Talapin i in. *Nano Letters* 2001, vol. 1, no. 4, 207-211). Jak wytłumaczyć rezultat otrzymany przez Doktorantkę gdzie nanokryształy ZnSe otrzymane w 1 godz. syntezie z wydłużonym czasem chłodzenia o 10 min. charakteryzują się mniejszym rozmiarem oraz wyższą monodyspersyjnością?
- Strona 71, rozdział 7.1.: Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis: Czy prawdziwe jest stwierdzenie, że spektroskopia UV-Vis daje możliwość zbadania struktury cząstek oraz dokonania ilościowej i jakościowej analizy chemicznej? Co oznacza, że próbki do pomiarów UV-Vis rozpuszczono w chloroformie? - Na str. 81 Autorka natomiast pisze, że do procesów wymiany ligandów nanokryształy rozproszono w chloroformie;
- W opisie kształtu otrzymywanych nanocząstek, Autorka często myli pojęcie morfologii ze strukturą i tak dla przykładu na str. 85 pisze: „*Niektóre nanodruty charakteryzują się strukturą zygzakowatą, co jest spowodowane wzrostem nanokryształu w innej płaszczyźnie krystalograficznej...*”;
- Na rysunku 57 nie umieszczono słupków z bazy JCPDS, pokazujących pozycje oraz względne intensywność pików referencyjnych, jak to miało miejsce na rysunku 104;
- Nie napisano czy do badań FTIR oraz NMR próbki dodatkowo dializowano w celu usunięcia niezwiązanych do powierzchni ligandów pierwotnych;
- Na rys 121. pokazującym porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych dla ogniw zawierających nanokryształy ZnSe po syntezie oraz po modyfikacji powierzchni zabrakło wykresu dla próbki (ZnSe/1-AN), uwzględnionej w podpisie rysunku;
- Na rysunkach 71, 73, 75, 77 i 80 oraz w ich opisach nie podano długości fali wzbudzenia;

- Wyznaczone energie pasm wzbronionych dla nanokryształów ZnSe po modyfikacji powierzchni zamieszczone w Tabeli 12 nie korelują ze zmierzonym położeniem maksimów emisji przedstawionych na wykresach zamieszczonych na rysunku 80. I tak dla przykładu próbka ZnSe(1:1)_o-PdA o największej przerwie energetycznej (2,86 eV) ma maksimum emisji przy 465 nm, z kolei próbka ZnSe(1:1)_1-AN o podobnej przerwie (2,81 eV) ma maksimum emisji przy 385 nm, natomiast dla próbki ZnSe(1:1)_dodSH (przerwa E_g=2,41 eV) maksimum emisji przypada na 440 nm.
- Doktorantka nie podała, czy zmierzone wartości parametrów dla skonstruowanych ogniw zostały wyznaczone dla pojedynczej komórki fotowoltaicznej czy dla serii identycznie przygotowanych układów (ogniw fotowoltaicznych). Pomiary seryjne pozwoliłyby uwiarygodnić wartości parametrów wyznaczonych dla rozważanych w pracy układów;
- Na ile wyniki otrzymane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej są nowatorskie w odniesieniu do rozwiązań literaturowych, i jeśli tak, to co stanęło na przeszkodzie ażeby część z nich opublikować w recenzowanych artykułach naukowych?

Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić również uwagę na błędy edytorskie, które jednak nie umniejszają istotnie wartości rozprawy, a jedynie przeszkadzają w swobodnym jej czytaniu a czasem nawet zrozumieniu. I tak przykładowo:

- Strona 151: rysunek 101 w tekście opisywany jest, jako rysunek 106;
- Strona 164: Nie zamieszczono rysunków nanoszenia warstwy aktywnej oraz warstwy aluminium, które dodatkowo w tekście błędnie przypisywane są rysunkom nr 24 oraz 21;
- Strona 62: mianownik we wzorze nr 1, jest: $I_{sc} \cdot I_{oc}$; powinno być $I_{sc} \cdot V_{oc}$;
- Wielokrotnie w pracy wdarły się angielskie żargony typu: ‘interfejs’, ‘mapping’ mających swoje polskie odpowiedniki jako: ‘powierzchnia styku/powierzchnia międzyfazowa’ i ‘skanowanie’;
- Rysunek 71, strona 124: opis użyty w legendzie nie korelują z podpisem rysunku;
- Strona 163: jest: „*umieszczono na mieszadle magnetycznym*”; powinno być: „*umieszczono na płycie grzejnej*”.

Podsumowując każdą część doktoratu przedłożonego przez Panią mgr SVITLANE SOVINSKĄ oceniam poprawnie, wskazując na kompetencję doktorantki, umiejętność analizy i interpretacji wyników. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki w dziedzinie chemii oraz inżynierii materiałowej; i co ważne jest tematyką stosunkowo mało poznaną. Dużym atutem rozprawy było kompleksowe przebadanie właściwości fizyko-chemicznych wielu próbek wytworzonych samodzielnie przez Autorkę. Badania zawarte w rozprawie są kompleksowe tzn. zawierają zarówno metody otrzymywania jednowymiarowych nano półprzewodników ZnSe, sposób chemicznej modyfikacji ich powierzchni, pełną ich charakteryzację fizyko-chemiczną oraz zastosowanie ich w nowej generacji hybrydowych ogniw fotowoltaicznych. Ta wszechstronność jest niewątpliwie pozytywnym czynnikiem wyróżniającym pracę. Tak jak wspomniałem wcześniej, pewną krytyczną uwagę recenzenta budzi fakt, że wyniki prezentowane w rozprawie (lub nawet ich część) nie zostały jeszcze opublikowane w recenzowanych czasopismach, a zatem nie przeszły przez krytyczne sito oceny międzynarodowych ekspertów. Doktorantka opublikowała trzy prace indeksowane w bazach JCR, jednakże żadna z nich nie dotyczyła rezultatów zawartych w rozprawie doktorskiej.

Ostatecznie stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w zakresie chemii. Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam również, że niniejsza rozprawa spełnia wymogi zwyczajowe i ustawowe stawiane pracom doktorskim przez aktualną *„Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym”* **i wnioskuję o dopuszczenie magister SVITLANY SOVINSKIEJ** do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Marcin Myh