POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Prof. Adam Proń

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: apron@ch.pw.edu.pl

Warszawa 03.09.2020

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Svitłany Sovinskiej pt.

„Otrzymywanie oraz badanie nanomateriałów z ZnSe dla nowej generacji ogniw fotowoltaicznych"

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska p. Switłany Sovinskiej jest pracą interdyscyplinarną z pogranicza chemii materiałów, fizyki półprzewodników oraz technologii elektronowej. W swojej głównej części dotyczy preparatyki nanokryształów półprzewodników nieorganicznych charakteryzujących się dużą wartością czynnika kształtu (nanopręty, nanodruty), takich jak nanokryształy selenku cynku (ZnSe) czy dwufazowe nanokryształy $Ag_2Se/ZnSe$. Otrzymane nanocząstki Autorka charakteryzowała metodami spektroskopowymi (UV-vis, luminescencja, IR, NMR, XPS), mikroskopowymi (TEM, AFM), dyfrakcyjnymi (dyfrakcja elektronów i dyfrakcja promieni X), termicznymi (DSC i TG). Opracowała również metody wymiany ligandów pierwotnych (alifatyczne aminy) na ligandy aromatyczne, zawierające aminowe lub tiolowe ugrupowania kompleksujące oraz zbadała właściwości elektrochemiczne nanokryształów po wymianie ligandów. Ostatecznym efektem prac prowadzonych w ramach doktoratu było wytworzenie prototypowych ogniw fotowoltaicznych o konfiguracji heterozłącza objętościowego, w których zastosowano nanokryształy ZnSe jako składniki warstwy aktywnej.

Praca wyróżnia się niezwykłą systematycznością podjętych badań, zawiera jednak pewną liczbę błędów językowych i redakcyjnych oraz, sporadycznie, niefrasobliwą interpretację wyników. Nie będę tutaj wymieniał szczegółowych uwag do tekstu rozprawy, mogłoby to bowiem utrudnić percepcję recenzji. Uwagi te zamieściłem w osobnym liście do Promotorki i Doktorantki, prosząc o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony pracy.

Opinia o części literaturowej pracy

Część literaturowa jest bardzo obszerna (54 strony) co stanowi prawie 30% całości tekstu. W jej pierwszej części autorka omawia specyficzne właściwości fizyczne nanokryształów półprzewodników nieorganicznych, włączając w to efekt uwięzienia kwantowego. Następnie zawęża dyskusję do nanokryształów ZnSe, a w szczególności ich form jednowymiarowych takich jak np. nanodruty. Omawia metody ich syntezy, mechanizmy wzrostu, oraz funkcjonalizację powierzchni. Przegląd literaturowy kończy się przykładami zastosowań nanokryształów w ogniwach fotowoltaicznych. Część literaturowa jest bardzo ciekawa, czytając ją dużo się nauczyłem. Mam jednak kilka uwag o charakterze bardziej polemicznym niż krytycznym. Uwagi krytyczne zawarłem w liście do Doktorantki. Po pierwsze, część literaturowa napisana jest raczej z perspektywy fizyka ciała stałego niż chemika specjalizującego się w chemii materiałów. Problemy różnorodności powierzchni rdzenia nieorganicznego są właściwie całkowicie pominięte, jeśli nie liczyć jednego zdania, które o tym napomyka. Rodzaj powierzchni (wzbogacona w kationy lub wzbogacona w aniony czy wreszcie zrównoważona) ma kluczowe znaczenie dla rodzaju wiązania pomiędzy ligandem a nanokryształem. Wiązanie to może być koordynacyjne, jonowe, a nawet kowalencyjne (w przypadku tzw. *„crystal bound ligands"*). Spektakularnym przykładem jest tutaj najmniejszy wyizolowany nanokryształ InP, którego powierzchnia składa się wyłącznie z kationów In^{3+}, które kompensowane są ligandami anionowymi, tzn. anionami kwasów karboksylowych (*J. Am. Chem. Soc.* 138, 1510 (2016)).

Wydaje się również, iż szczegółowe opisy stosowanych dotychczas procedur syntezy nanodrutów jednofazowych (ZnSe) i dwufazowych (Ag_2Se/ZnSe) mogłyby być znacznie skrócone, gdyby Autorka przedstawiła je w postaci tabeli zawierającej w odpowiednich kolumnach spis odczynników, warunki reakcji oraz wymiary, strukturę krystaliczną, a także współczynniki dyspersji otrzymanych nanokryształów. Pewien niedosyt sprawia również omówienie procesów wymiany ligandów mające charakter zbyt fenomenologiczny i właściwie pomijające aspekty mechanistyczne tej wymiany. Podsumowując, część literaturową oceniam wysoko, podkreślając systematyczne podejście Autorki w opisie podstawowych właściwości nanokryształów wybranych półprzewodników, metod ich otrzymywania i ich zastosowania w hybrydowych ogniwach fotowoltaicznych. Doktorantka nie musi odpowiadać podczas obrony pracy na te, dotyczące części literaturowej, uwagi natury polemicznej. Chciałbym jednak, aby odpowiedziała na pytania szczegółowe zawarte w przesłanym do Niej liście.

Opinia o części eksperymentalnej pracy i dyskusji wyników

Rozdział 8 opisujący syntezę nanokryształów o postaci nanodrutów i nanoprętów oraz rozdział 10.1, w którym omówione są badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) stanowią, w moim przekonaniu, najcenniejszą część dysertacji. Autorka, modyfikując metody opisane w literaturze i systematycznie badając wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na postać wytworzonych nanokryształów, otrzymała nanodruty ZnSe różniące się średnicą. Otrzymała również dwufazowe nanopręty $Ag_2Se/ZnSe$ powstałe w wyniku wzrostu ZnSe na zarodkach Ag_2Se, w obrazach TEM przypominające zapałki. Autorka nie wyznaczała stopnia dyspersji rozmiarów otrzymanych nanocząstek, ale nawet oceniając wizualnie przedstawione obrazy mikroskopowe można stwierdzić, że dyspersja ta jest niewielka. Stosując spektroskopię EDX Doktorantka dokonała analizy elementarnej otrzymanych nanokryształów. Z kolei, metodą dyfrakcji elektronowej zidentyfikowała współistniejące fazy. Autorka przeprowadziła komplementarne badania struktury i składu fazowego otrzymanych nanokryształów metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. Badania te w zasadzie potwierdzają wyniki uzyskane z pomiarów dyfrakcji elektronów, pewną kontrowersję stanowić może interpretacja dyfraktogramów przedstawionych na Rysunku 56, ten problem sygnalizuję zresztą w moim liście do Doktorantki i Promotorki.

Istotną część badań nanokryształów półprzewodników nieorganicznych stanowi określenie ich optycznej przerwy energii wzbronionych oraz ich fotoluminescencji. Doktorantka zarejestrowała widma UV-vis nanokryształów *in situ* w trakcie syntezy jak i widma *ex situ* końcowych, oczyszczonych nanokryształów oraz widma ich fotoluminescencji, a także widma po wymianie ligandów. Wykazała, że zarówno przerwa energii wzbronionych jak i postać widma fotoluminescencji zależą od zastosowanej metody preparatywnej i rodzaju ligandów powierzchniowych. Szkoda, że Autorka nie wyznaczyła wydajności kwantowej fotoluminescencji otrzymanych nanokryształów. Również w przypadku tych badań interpretację niektórych wyników można uznać za kontrowersyjną. Szczegółowe pytania dotyczące omówienia niektórych wyników zawarłem we wspomnianym już liście do Doktorantki i Promotorki.

Proces wymiany ligandów pierwotnych na ligandy aromatyczne, zawierające ugrupowania tiolowe i aminowe Autorka badała stosując trzy komplementarne metody: IR, ^{1}H NMR i XPS. Badania IR jednoznacznie wskazały, iż wymiana pierwotnych ligandów oktadecyloaminowych na ligandy o rdzeniu naftalenowym lub benzenowym nie była całkowita. Badania NMR wymiany ligandów są bardzo trudne, gdyż linie widmowe ligandów

związanych z powierzchnią nanokryształu mogą ulegać znacznemu poszerzeniu, a analiza pozostałości organicznej po rozpuszczeniu nieorganicznego rdzenia może powodować zmiany postaci chemicznej ligandu, chociaż w przypadku ligandów aromatycznych takie ryzyko nie jest duże. Interpretacja wyników badań wymiany ligandów metodami klasycznego NMR może być zawikłana i wymaga wielkiej ostrożności. Trzecia, stosowana przez autorkę metoda badań wymiany ligandów (XPS) najpewniejsze wyniki dała w przypadku ligandów tiolowych, gdyż w układzie pojawia się nowy pierwiastek (siarka). Niektóre przedstawione przez Autorkę widma wysokorozdzielcze charakteryzują się bardzo małym stosunkiem sygnału do tła, co w znacznym stopniu ogranicza ich przydatność. Mam tutaj szczególne zastrzeżenia do widma przedstawionego na Rysunku 95. Kilka pytań dotyczących tej części pracy zawarłem w liście do Doktorantki i Promotorki.

W dalszej części pracy Doktorantka opisała wyniki badań właściwości redoksowych otrzymanych nanokryształów, zarówno przed jak i po wymianie ligandów. Ograniczyła się do zbadania procesu utleniania, nie próbując rozszerzyć zakresu potencjałów do wartości ujemnych, co mogłoby jej pozwolić na wyznaczenie zarówno potencjału jonizacji (IP) oraz powinowactwa do elektronu (EA), a także określenia tzw. „elektrochemicznej przerwy energii wzbronionych". Tę część doktoratu, która dotyczy charakterystyki otrzymanych nanokryształów, kończy rozdział poświęcony badaniom ich trwałości termicznej przy zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i termograwimetrii (TG).

Badania opisane w ostatniej części dysertacji mają charakter aplikacyjny i koncentrują się na wytwarzaniu i określeniu charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw fotowoltaicznych o konfiguracji heterozłącza objętościowego. Podstawowymi składnikami warstwy aktywnej w tych ogniwach były: i) handlowo dostępny kopolimer naprzemienny ditienylobenzotiadiazolu i diheptadekanylokarbazolu (PCDTBT), charakteryzujący się małą przerwą energii wzbronionych; ii) estrowa pochodna fullerenu C_{70} oraz iii) otrzymane przez Doktorantkę nanokryształy ZnSe stabilizowane ligandami aromatycznymi. W założeniu Autorki badań dodatek nanokryształów do warstwy aktywnej powinien, prawdopodobnie poprzez efekt synergiczny, poprawiać sprawność ogniwa. Rzeczywiście, w kilku przypadkach dodatek nanokryształów półprzewodników do dwuskładnikowej blendy PCDTBT i pochodnej fullerenu powodował znaczący wzrost sprawności ogniwa, w większości przypadków następował jednak jej spadek. Dla jednoznacznego wykazania efektu synergii Doktorantka powinna była jednak wytworzyć ogniwo z dwuskładnikową warstwą aktywną (PCDTBT +

nanokryształy półprzewodnikowe), bez składnika fullerenowego. Mam kilka szczegółowych uwag dotyczących tej części pracy. Zamieściłem je w liście do Doktorantki i Promotorki.

Podsumowując, mocną stroną przedstawionej mi do oceny pracy jest opracowanie procedur preparatywnych pozwalających na otrzymanie jednowymiarowych nanokryształów ZnSe oraz $Ag_2Se/ZnSe$ o powtarzalnych właściwościach oraz przeprowadzenie ich dokładnej charakterystyki z zastosowaniem szeregu komplementarnych metod badawczych. Istotnym osiągnięciem o charakterze aplikacyjnym jest wytworzenie ogniw fotowoltaicznych, w których dodanie nanokryształów jako składnika warstwy aktywnej prowadziło do polepszenia sprawności. Słabszą stroną pracy jest pewna dezynwoltura w interpretacji niektórych wyników badań i mała rygorystyczność w selekcji wyników. Ich lepsza selekcja spowodowałaby zmniejszenie objętości rozprawy, która jednak zyskałaby na wyrazistości.

Wniosek

Opiniowana praca doktorska wyróżnia się mnogością wyników eksperymentalnych, zawiera również szereg elementów nowości naukowej w dziedzinie chemii materiałów, inżynierii materiałowej, a także technologii elektronowej. Przedstawiona interpretacja wyników jest na ogół wyważona, choć w niektórych przypadkach może wzbudzać polemikę. Nie mam wątpliwości, że recenzowana dysertacja spełnia wszystkie warunki Ustawy o stopniach i tytule naukowym. Składam więc wniosek o dopuszczenie p. mgr inż. Svitłany Sovinskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Adam Proń

Adam Proń