

**Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr.inż. Łukasza Zajęca p.t.**

**Morfologia i struktura geometryczna  
agregatów molekularnych pod względem  
zastosowań w ogniwach słonecznych.**

Przedstawiona do recenzji praca związana jest z badaniem procesów otrzymywania dobrze zdefiniowanych podłoży a następnie procesów nanoszenia warstw organicznych z grupy porfiryn oraz ftalocyjanin o różnym składzie chemicznym. Modyfikacje składu chemicznego oraz struktury warstw mogą mieć istotne znaczenie dla zastosowań tych warstw w praktyce produkcyjnej ogniw słonecznych choć w obecnej postaci praca ma charakter badań podstawowych. Praca składa się z 7 rozdziałów oraz bibliografii. Wyniki badań zostały opublikowane w formie 4 publikacji wieloautorskich w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. W dwóch z tych publikacji nazwisko Doktoranta wymienione zostało na pierwszym miejscu. W dwóch innych pracach również pojawia się nazwisko Autora. Pełny spis cytowanych prac liczy 96 pozycji. Zwraca przy tym uwagę nieco nietypowy układ pracy polegający na oddzielnym formułowaniu wniosków dotyczących każdej z grup bardzo przecież podobnych związków choć ma to uzasadnienie charakterem pracy. Po przedstawieniu informacji dotyczących zastosowanych urządzeń badawczych Autor przedstawił metody otrzymania podłoży do nanoszenia badanych substancji. Celem uzyskania takich podłoży zastosowano monokryształy dwutlenku tytanu przy czym pomiary ograniczono do najbardziej stabilnych ścian tych kryształów (110), (100) oraz (011). Proces wytworzenia powierzchni przydatnych do pomiarów STM jest procesem dobrze opisanym w literaturze i został on z powodzeniem zastosowany w niniejszej pracy. Można także tutaj zauważyć znaczący wkład Doktoranta w ulepszenie metod celem otrzymania atomowo płaskiej powierzchni o dużych tarasach z małą obecnością grup OH. Grupy te odgrywają znaczną rolę w procesach adsorpcji i ich obecność

powinna być precyzyjnie kontrolowana. Przeprowadzono także analizę obrazów STM wytworzonych powierzchni. Ponieważ przedmiotem badań był proces nanoszenia i samoorganizacji stosunkowo dużych i skomplikowanych molekuł, Autor zamieścił obszerną informację o samym procesie samoorganizacji oraz informacje literaturowe o badaniach metodami mikroskopii bliskich oddziaływań procesów osadzania układów barwnikowych na powierzchniach kryształów dwutlenku tytanu. Zwracają uwagę opisy różnych aspektów tych procesów oraz trudności w porządkowaniu tej wiedzy. Oryginalne badania własne Autor rozpoczął od nanoszenia porfiryn cynkowych na powierzchnię  $\text{TiO}_2$  (110). Zarówno takich które nie posiadają grupy kotwiczącej jak i takich które posiadają grupę karboksylową. Przeprowadzono badania wpływu dynamiki procesu nanoszenia na porządkowanie molekuł oraz innych czynników uzyskując szereg informacji dotyczących natury oddziaływań między molekułami a powierzchnią. Otrzymano obrazy STM oraz zaproponowano modele organizacji molekuł i w tym miejscu nasuwa się uwaga o potrzebie wsparcia teoretycznego przy tworzeniu takich modeli. W następnym rozdziale Autor omawia wpływ grupy karboksylowej na adsorpcję porfiryn na powierzchni  $\text{TiO}_2$  (011). Przeprowadzono analizę rozkładu gęstości stanów elektronowych na powierzchni podłoża oraz wpływ tego rozkładu na proces adsorpcji choć proces ten wymagać będzie dalszych dyskusji dotyczących czynników stabilizacji molekuł na powierzchni. Podobnie jak poprzednio pożądanym byłoby wsparcie teoretyczne przy konstrukcji modelu. Autor pracy starał się jednak analizować możliwie dokładnie rolę poszczególnych czynników na proces adsorpcji i porządkowania struktur, czerpiąc dane porównawcze z literatury. Interesującym osiągnięciem Autora jest przeprowadzenie badań wpływu grupy COOH na proces stabilizacji i porządkowania molekuł. Może mieć to zastosowanie praktyczne. Ponieważ z badań prowadzonych w skali makroskopowej wynika, że zastosowanie mieszaniny molekuł może poprawić parametry ogniwa barwnikowego, Autor postanowił przeprowadzić badania jak tego typu struktury będą się zachowywały w skali nanometrowej. Badania te wykonane zostały nie dla mieszaniny, a dla możliwie dobrze zdefiniowanych warstw. Wykorzystane zostały ftalocyjaniny (miedzi i cynku) oraz porfiryny. Warstwa porfiryn została wykorzystana jako buforowa umożliwiająca związanie ftalocyjanin w stopniu umożliwiającym badania STM. Podłożem był dwutlenek tytanu (011)-2X1. Ponieważ na podłożu  $\text{TiO}_2$  naparowano warstwę porfiryn przy pomocy procedur opracowanych uprzednio, a następnie warstwę ftalocyjanin, stopień trudności tak pracy doświadczalnej jak i interpretacyjnej wzrósł w stopniu znacznym. W pracy zamieszczono szczegółowe opisy przygotowanie warstwy zwilżającej z następującym naniesieniu warstwy ftalocyjanin przy różnych wartościach pokrycia. Przeprowadzono także analizę wpływu

wygrzewania na uporządkowanie oraz orientację molekuł. Przeprowadzono także analizę otrzymanych rezultatów celem zaproponowania modelu. Mamy tutaj do czynienia ze złożonym procesem tak w pierwszej jak i następnej warstwie co utrudnia analizę układu. Przeprowadzono także wpływ atomów metalu na morfologię wysp tak dla ZnTPP na powierzchni dwutlenku tytanu a następnie naniesionej warstwy ftalocyjaninu cynku oraz miedzi. Należy podkreślić, że praca zawiera bardzo dużo informacji tak o przygotowaniu próbek, obserwacjach STM oraz uzyskanych wynikach. Sama metodyka pomiarów STM również jest trudna gdyż uzyskanie dobrej submolekularnej zdolności rozdzielczej wymaga pracy przy bardzo małych wartościach prądu tunelowego i konieczne było zapewnienie takich warunków dla których mobilność molekuł na powierzchni była akceptowalna. Warunki te są niestety różne dla różnych związków i wymagają indywidualnego dobrania. Przeanalizowano wpływ bardzo wielu czynników na samoorganizację warstw i wpływu samego procesu skanowania na otrzymane wyniki. Podobnie jak w przypadku prac innych autorów, przy prezentacji modeli, nie korzystano niestety ze wsparcia teoretycznego co utrudnia nawet recenzowanie pracy zawierającej bardzo dużą liczbę danych, a także ogólne porządkowanie wyników. Stan taki wynika ze złożoności molekuł oraz również złożonych opisów oddziaływania z powierzchnią. Nie mniej jednak praca zawiera bardzo obszerny i szczegółowo opisany materiał eksperymentalny który został opublikowany w dobrych czasopismach. Ponieważ spodziewano się, że struktura heteroorganiczna może poprawić wydajność ogniw, byłoby interesującym przeprowadzenie badań struktury elektronowej warstw tak w obszarze uporządkowanym jak i nieuporządkowanym. Czy tego typu badania wykorzystujące n.p. spektroskopię tunelową są planowane?. Szczególnie interesujące byłoby przeprowadzenie badań wpływu światła na proces porządkowania i właściwości elektryczne warstw. Następnym problemem jaki się pojawia, jest to próba odpowiedzi na pytanie w jakim stopniu wyniki uzyskane w skali nanometrowej będą przydatne do konstruowania ogniw nadających się do praktycznego zastosowania, gdzie wykorzystuje się nanoproszki. Z punktu widzenia formalnego pożądane byłoby lepsze uwypuklenie wkładu pracy Autora w prowadzenie badań. Jest to trudne w przypadku prac wieloautorskich.

**Biorąc powyższe pod uwagę uważam że praca Pana mgr.inż. Łukasza Zajęca spełnia wymagania Ustawy dla ubiegania się o stopień doktora i wnoszę o dopuszczenie Autora do dalszych etapów postępowania.**

N. Olejnik