

Recenzja pracy doktorskiej mgr Marka Pilcha „Niektóre teoretyczne aspekty projektowania organicznych ogniw fotowoltaicznych”

W obliczu narastającego na świecie kryzysu klimatycznego oraz kryzysu energetycznego w Europie badania nad czystymi źródłami energii, nie wpływającymi na powiększanie się efektu cieplarnianego, są bardzo potrzebne i na czasie. W szczególności dotyczy to badań nad ogniwami fotowoltaicznymi. Spośród różnych możliwych materiałów, z których mogą być tworzone ogniwa, materiały organiczne dają szansę na tańszą i mniej energochłonną produkcję. Ogniwa takie są także lekkie i elastyczne, mogą być nanoszone na rozmaite powierzchnie o obłych kształtach oraz na ubrania. Mają jednak jedną wadę, ich wydajność jest wciąż dużo niższa od wydajności szeroko stosowanych krystalicznych ogniw krzemowych. Wiele zespołów badawczych poświęca więc swój czas na badanie różnych możliwych geometrii ogniw jak i różnych materiałów organicznych służących jako donory i akceptory elektronów. Rozprawa Pana mgr. Marka Pilcha wpisuje się w te badania. W swojej pracy doktorskiej studiuje niektóre aspekty działania ogniw organicznych opartych o polimery, fulereny oraz węglowe rurki węglowe.

Rozprawa Pana Pilcha składa się z czterech rozdziałów. Po ogólnym wstępie Autor daje dość szczegółowe wprowadzenie do budowy i zasady działania ogniw organicznych. W rozdziale drugim zajmuje się badaniami ograniczeń szeroko stosowanej architektury BHJ ogniw. Interesuje go zwłaszcza tzw. czynnik geometryczny wpływający na niedoskonałość warstwy aktywnej rozdzielającej elektrony i dziury. Autor rozprawy wraz ze swoim promotorem zaproponowali prosty model służący do wyliczania powierzchni warstwy aktywnej przy mieszaniu ziaren donorowych i akceptorowych w fotoogniwie i porównywania jej z powierzchnią aktywną ogniwa wzorcowego.

W następnym rozdziale omówione są wyniki obliczeń metodami DFT poziomów elektronowych HOMO i LUMO oraz energie najniższych wzbudzeń optycznych dla jednej z grup polimerów – poliazometin. Mogą być one stosowane jako donory w ogniwach. Badano również strukturę elektronową czterech rodzajów fulerenów, które potencjalnie mogłyby być stosowane jako akceptory ogniw. Wyniki dotyczące struktur energetycznych zestawiono z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi w Warszawie i Wrocławiu dotyczącymi sprawności zbudowanych ogniw.

W rozdziale trzecim omawiane są badania węglowych rurek węglowych. W ogniwach o strukturze warstwowej mogą one podwyższyć sprawność ogniw ze względu na długą drogę swobodną ekscytonów. Mgr Marek Pilch skupia się tutaj jedynie na badaniu absorpcji w zakresie widzialnym i podczerwieni.

Mam szereg uwag do tekstu rozprawy i sposobu prezentacji wyników:

1. Na stronie 19 Autor omawia różnice pomiędzy energią przerwy energetycznej a energią ekscytonu wynikające z oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy elektronem i dziurą oraz z efektów wymiany. Schematyczny rysunek 10, poza pokazaniem różnicy w spinowych obsadzeniach stanów singletowych i trypletowych, mógłby także uwzględniać różnicę energii, o których Autor pisze w tekście.

2. Przy opisie warstwy aktywnej na stronie 24 mgr Marek Pilch pisze, że musi mieć ona 100nm grubości. Nie jest dla mnie jasne dlaczego. Jeśli droga swobodna ekscytynu wynosi jedynie 10nm to nie bardzo ma sens używać warstwy o dużo większej grubości ponieważ większość ekscytynów i tak zaniknie nie dostarczając nośników ładunku. Pogrubianie warstwy pomimo, że prowadzi do absorpcji większej ilości fotonów nie wpływa na zwiększenie wydajności ogniwa.
3. Modelując dwuwymiarową strukturę BHJ mgr Marek Pilch rozmieszcza w sposób przypadkowy kwadratowe lub sześciokątne komórki akceptorowe i donorowe w powierzchni ogniwa. Obliczając czynnik geometryczny porównuje długość aktywnego styku pomiędzy komórkami akceptora i donora z odpowiednią powierzchnią styku w modelu grzebieniowym. Pokazuje jak obliczany czynnik zależy od różnych parametrów modelu. W szczególności pokazuje, że istotny wpływ na sprawność ogniwa może mieć stosunek proporcji ilości akceptora i donora. Największe czynniki geometryczne uzyskiwane były dla proporcji 1:1 i nie przekraczały 55%. W trójwymiarowej geometrii czynnik geometryczny liczony jest przez obliczanie aktywnej powierzchni styku komórek donorowych z komórkami akceptorowymi i porównanie jej z powierzchnią styku w modelu szczotkowym. Niektóre z wyników są zaskakujące. Na przykład okazuje się, że architektura szczotkowa nie jest idealna. Niektóre mieszaniny osiągają czynnik geometryczny istotnie większy od 100%. Autor tłumaczy to możliwością połączeń pomiędzy komórkami, które mają jedynie wspólną krawędź. Takich połączeń nie ma w architekturze szczotkowej. Okazuje się, co wydaje się niezrozumiałe, że w przeciwieństwie do wyników dla architektury dwuwymiarowej, czynniki geometryczne o największej wartości osiągnięte zostały dla proporcji donora do akceptora istotnie odbiegającej od 1. Tutaj niestety Autor nie pokusił się o jakąś próbę wytłumaczenia tego efektu.
4. Opisując warunki konieczne do działania ogniwa na str.48. autor pisze, że aby fotony mogły wzbudzić elektrony i doprowadzić do powstania ekscytynów, muszą nieść ze sobą energię większą niż przerwa energetyczna. Przy czym poprzednio przerwa zdefiniowana została jako różnica poziomów HOMO i LUMO. Nie jest to jednak prawdą, ekscytyny mogą być wzbudzone bezpośrednio światłem pomimo, że ich energia (na skutek oddziaływania Coulomba) jest niższa niż energia przerwy. Taki proces jest też zazwyczaj dużo wydajniejszy niż wzbudzanie swobodnych par elektron - dziura i czekanie aż się zwiążą. Zwłaszcza w przypadku silnie związanych ekscytynów z jakimi mamy do czynienia w polimerach i fulerenach. Wtedy warunkiem na rozdzielenie dziury i elektronu byłoby: energia ekscytynu po stronie donora $> \text{LUMO}_A - \text{HOMO}_D$ (i analogiczny wzór dla ekscytynu po stronie akceptora), przy czym energię ekscytynu w prowadzonych obliczeniach najlepiej powinna przybliżać najniższa energia wzbudzenia uzyskana metodą TDDFT. Na szczęście przy analizie przydatności danego związku dla fotowoltaiki Autor zakłada, że „poziomy HOMO i LUMO dla poliazometin są dobrze dopasowane do poziomów akceptora, jeśli energie tych poziomów przekraczają o co najmniej 0.5eV analogiczne energie dla akceptora”, uwzględniając tym samym różnicę pomiędzy przerwą wyznaczoną przez poziomy HOMO i LUMO a przerwą optyczną. Mam też wątpliwości czy najlepsza jest „najmniejsza przerwa w warstwie aktywnej, na tyle mała aby możliwie duże spektrum promieniowania słonecznego było pochłaniane”. Czym mniejsze przerwy tym większe straty termiczne i mniejsza różnica potencjału

generowanego przez ogniwo. Z kolei największe natężenie promieniowania jest w zakresie widma widzialnego. Warto więc pewnie szukać jakiegoś kompromisu.

5. Autor przebadiał szereg poliazometin. Obliczył przerwy energetyczne i energie najniżej leżących wzbudzeń optycznych. Przy użyciu obliczeń z pierwszych zasad zostały policzone energie dla monomerów dimerów i trimerów. Autor uważa, że „rezultaty uzyskane dla trimerów stanowią wystarczająco dobre przybliżenie wyników, jakie otrzymano by dla dłuższych cząsteczek”. Píše też, że „pozwalają w to wierzyć obliczenia testowe, przeprowadzone na wybranych politiofenach. Weryfikację tego założenia stanowi natomiast porównanie z danymi eksperymentalnymi” Niestety nie pokazuje wyników, ani nie daje odnośnika do badań testowych. Natomiast zgodność z eksperymentem może tu być przypadkowa. Ponieważ często obliczenia DFT zaniżają przerwę energetyczną, może się okazać, że przerwa liczona dla nieskończonych łańcuchów z periodycznymi warunkami brzegowymi jest niższa od doświadczalnej, a przerwa liczona dla trimerów akurat się w miarę dobrze zgadza. Brakuje mi tutaj porównania, przynajmniej dla jednego, dwóch przypadków otrzymanych wyników z wynikami dla łańcuchów nieskończonych. Najkrótsze monomery badane przez pana Marka Pilcha miały po dwa, trzy pierścienie benzenowe. W pracy [1] autorzy pokazują, że przerwy energetyczne liniowych oligoacenów zawierających jedynie 6 do 9 pierścieni wciąż są sporo wyższe od energii znacznie dłuższych łańcuchów.
6. Omawiając wyniki uzyskane dla nanorurek węglowych Autor zauważa, że jego wyniki nie są zgodne z przewidywaniami prostego modelu teoretycznego dotyczącego metaliczności nanorurek o indeksach, których różnica jest podzielna przez 3. Zauważa, że rurki takie mają otwartą przerwę. Spekuluje, że na ten wynik może mieć wpływ skończony rozmiar molekuł, które oblicza. Mógłby to próbować sprawdzić badając zależność przerwy energetycznej „metalicznych” nanorurek od ich długości. Nie robi tego, nie odwołuje się też do prac z przed ponad 20 lat, w których ten problem był badany dla rurek o nieskończonej długości [np. 2-4]. Pokazano wtedy, że na otwarcie przerwy mają wpływ efekty wynikające z krzywizny powierzchni nanorurki. Efekty te nie są uwzględnione w prostym modelu, służącym do klasyfikacji nanorurek i opartym o badanie stanów energetycznych pasków płaskiego grafenu z odpowiednimi warunkami brzegowymi.
7. Na niektórych wykresach pokazujących widma nanorurek na osi odciętych energie zaczynają się od ujemnych wartości, co nie ma fizycznego sensu.
8. Część rozprawy dotycząca nanorurek węglowych zostawia pewien niedosyt. Autor badał stany elektronowe w celu zastosowania nanorurek w ogniwach fotowoltaicznych. Jednak, w odróżnieniu do poprzednich rozdziałów nie robi porównania poziomów HOMO i LUMO, ewentualnie też przerw otrzymanych w TDDFT, z poziomami fullerenu mających służyć jako akceptory. Nie wiemy więc na ile badane nanorurki mogłyby się okazać przydatne. W pracy można znaleźć kilka odniesień do opublikowanej literatury na temat własności optycznych nanorurek. Autor przebadał wiele różnych rodzajów nanorurek o pojedynczej ścianie i różnej chiralności. Istnieje co najmniej kilka prac, których autorzy pokazują wyniki dla przynajmniej niektórych z nanorurek dyskutowanych w rozprawie. Używali także metod DFT i przy użyciu różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych [5-7]. Brakuje mi jakiegoś ilościowego porównania do tych istniejących już wyników w szczególności energii przerw jak i energii

ekscytonów. Jeśli wyniki te są różne, to także wskazane byłyby próby przekonania czytelnika o tym, że stosowane przez mgr. Marka Pilcha metody dają lepsze rezultaty.

9. W dodatku zatytułowanym „Teoretyczne podstawy obliczeń kwantowo mechanicznych” Autor opisuje metodę funkcjonału gęstości, wspomina o równaniach Kohna-Shama oraz dyskutuje przydatność funkcjonałów służących do przybliżonego obliczenia energii korelacyjno-wymiennej. Brakuje jakiejś dyskusji dotyczącej relacji pomiędzy otrzymywanymi stanami HOMO i LUMO z równań Kohna-Shama a rzeczywistą przerwą energetyczną. Nie poświęca też miejsca dyskusji przydatności używanej przez niego metody TDDFT do opisu stanów wzbudzonych, w szczególności na ile dobrze metoda ta potrafi uwzględniać efekty związane z oddziaływaniem Coulomba w stanach ekscytonowych w badanych materiałach.
10. Niektóre wykresy (np. rys. 29) zawierają bardzo dużo informacji i mogłyby być prezentowane na całej stronie obrócone o 90 stopni dla lepszej czytelności. Także powiększanie ich na ekranie komputera nie pomaga, gdyż ich rozdzielczość jest niska.

Podsumowując, mgr Marek Pilch stworzył obszerną bazę danych dotyczącą własności stanów elektronowych szeregu badanych poliazometin, fulerenów i nanorurek węglowych. Uzyskane wyniki mogą służyć do projektowania ogniw fotowoltaicznych. Pomimo, że dotychczasowe próby nie zaowocowały ogniwami o wysokiej sprawności, uzyskane wyniki dostarczają wiele nowych informacji dotyczących w szczególności poliazometin i badanych czterech fulerenów. Także próby ilościowego opisu wpływu czynnika geometrycznego na sprawność ogniw w architekturze BHJ oceniam wysoko. Pomimo szeregu uwag krytycznych wyrażonych powyżej uważam pracę doktorską pana mgr. Marka Pilcha za ciekawą i wartościową. Uważam również, że spełnia ona wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Marka Pilcha do jej publicznej obrony.

- [1] Takao Tsuneda et al., “Relationship Between Orbital Energy Gaps and Excitation Energies for Long-Chain Systems”, J. Comp. Chem. 37, 1451, (2016)
- [2] C. L. Kane and E. J. Mele, “Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes”, Phys. Rev. Lett. 78, 1932 (1997)
- [3] Min Ouyang et al., Energy Gaps in “Metallic” Single-Walled Carbon Nanotubes’, Science 292, 702 (2001)
- [4] O. Gulseren et al., “Systematic ab initio study of curvature effects in carbon nanotubes”, Phys. Rev. B, 65, 153405 (2002)
- [5] V. Zólyomi and J. Kürti, “First-principles calculations for the electronic band structures of small diameter single-wall carbon nanotubes”, Phys. Rev. B 70, 085403 (2004).
- [6] S. Kilina et al., “Bright and dark excitons in semiconductor carbon nanotubes: insights from electronic structure calculations”, Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 4113 (2009).
- [7] María Rosa Preciado-Rivas et. al, Optical absorption and energy loss spectroscopy of single-walled carbon nanotubes”, Phys. Rev. B 100, 235429 (2019)

Ryszard Buczko