POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ
Wpłynęło dnia 21.06.2018
L. dz. 35/WFTiMS/SN/2018
Zał. —

Dr hab. Wojciech Pisula, prof. nadzw. PŁ
Katedra Fizyki Molekularnej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

Łódź, 15.06.2018

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Kleina pt.

„Efekty magnetyczne w barwnikowych i organicznych ogniwach słonecznych"

wykonanej w Katedrze Fizyki Zjawisk Elektronowych Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej

pod kierunkiem dr inż. Waldemara Stampora, prof. nadzw. PG

Tematyka recenzowanej pracy związana jest z fotowoltaiką - niezmiernie istotną i szybko rozwijającą się dziedziną nauki oraz techniki. Mimo intensywnych badań prowadzonych przez wiodące ośrodki naukowe na świecie, barwnikowe i organiczne ogniwa fotowoltaiczne wciąż nie spełniają wymogów pozwalających na ich komercjalizację. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest stosunkowo niska wydajność oraz szybka degradacja urządzeń zbudowanych w oparciu o materiały organiczne. Choć zasada działania ogniw słonecznych wykorzystujących półprzewodniki nieorganiczne została bardzo dobrze poznana i szeroko opisana w literaturze, nie znajduje ona odzwierciedlenia w przypadku fotowoltaicznych układów organicznych i hybrydowych. Brak jednoznacznych modeli analitycznych wiążących właściwości materiałów tworzących ogniwa z procesami fizycznymi zachodzącymi w tych urządzeniach, takimi jak fotogeneracja, rekombinacja czy transport swobodnych nośników ładunku, i wydajnością ich pracy znacznie utrudnia optymalizację struktury urządzenia oraz odpowiedni dobór materiałów wchodzących w jego skład. Znajomość tych relacji pozwoliłaby także na określenie wytycznych dla syntezy nowych materiałów odpowiednich dla tego typu zastosowań. Stworzenie takich modeli wymaga zrozumienia poszczególnych etapów każdego z obserwowanych efektów. Badania naukowe podjęte przez Doktoranta, mające na celu wyjaśnienie mechanizmu fotogeneracji swobodnych nośników ładunku w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikowo oraz organicznych ogniwach fotowoltaicznych, są zatem istotne i mogą w przyszłości przyczynić się do rozwoju tej technologii. Należy podkreślić, że zastosowana przez Doktoranta metodyka badań, a mianowicie modulacja fotoprądu zachodząca w zewnętrznym polu magnetycznym, jest bardzo ciekawa i niezbyt szeroko opisana w literaturze, co dodatkowo podnosi wartość recenzowanej pracy. Ponadto, na potrzeby tej dysertacji Doktorant sam zaprojektował i przygotował niektóre układy pomiarowe, a następnie wytworzył szereg próbek o różnych

WP

architekturach i sam przeprowadził większość pomiarów, których wyniki opublikował w szeregu prac naukowych - cztery z nich opublikowane zostały w czasopismach należących do bazy JCR.

Praca doktorska została podzielona na siedem rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autor przedstawił motywację, cele prowadzonych przez siebie badań oraz sposoby ich osiągniecia. Jedynym niewielkim mankamentem przedstawionego tu przez Doktoranta rozumowania jest zbyt mocne w moim odczuciu stwierdzenie, że fotoprąd może być kontrolowany poprzez zewnętrzne pole magnetyczne. Sugeruje ono, że pole magnetyczne może znacząco zmienić wartość mierzonego fotoprądu, podczas gdy gęstość magnetofotoprądu nieznacznie odbiega od gęstości fotoprądu uzyskanej przy braku pola magnetycznego. W rozdziale drugim omówione zostają m.in. wpływ multipletowości stanów na energię oraz prawdopodobieństwo promienistych i bezpromienistych przejść pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi pojedynczej cząsteczki, a także wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na stany elektronowego wzbudzenia w molekularnym ciele stałym. Rozdział trzeci przedstawia pokrótce zasadę działania badanych w dalszej części pracy ogniw barwnikowych oraz układów organicznych jednowarstwowych, a także układów typu donor elektronu/akceptor elektronu ze złączem planarnym lub objętościowym. Niezwykle istotnym rozdziałem pracy jest rozdział czwarty, który jest dość obszerny. Został on poświęcony rodzajom oddziaływań wzajemnych pomiędzy cząstkami i kwaziczątkami obdarzonymi niezerowym magnetycznym momentem dipolowym, takimi jak nośniki ładunku elektrycznego, ekscytony czy polarony. W tym miejscu Doktorant zamieścił analizę wpływu zewnętrznego i wewnętrznego pola magnetycznego na wyżej wymienione odziaływania i możliwe przejścia pomiędzy stanami, zachodzące z zachowaniem bądź zmianą całkowitego spinu oddziałujących ze sobą cząstek. Autor rozprawy obrazuje wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na różnego rodzaju oddziaływania za pomocą wykresów przedstawiających stałą oddziaływania γ w funkcji indukcji przyłożonego do próbki pola magnetycznego B. Choć Doktorant przedstawia wyrażenia analityczne pozwalające na wyliczenie wartości tej stałej w przypadku oddziaływania tryplet-tryplet i tryplet-swobodny nośnik ładunku (wzory 4.13 oraz 4.15), nie przedstawia on sensu fizycznego tej stałej, a jej wartość nie występuje w żadnym ze wzorów określających omawiane oddziaływania. Ponadto, Doktorant nie podaje wartości liczbowych na osi rzędnych wykresów przedstawiających zależność stałej oddziaływania γ od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego B (rys. 4.8, 4.10, 4.16, 4.18 i 4.19). Jest to z pewnością związane z tym, że wartości tego parametru zależą od badanego materiału, nie mniej jednak podanie przykładowych wartości stałych oddziaływania lub choćby określenie rzędu ich wielkości byłoby użyteczne dla czytelnika. Należy także zauważyć, że na

WR

większości tych wykresów (rys. 4.8, 4.16, 4.18 i 4.19) Doktorant narysował poziomą linię równoległą do osi B, sugerującą wartość stałej oddziaływania równą 0, co oznaczałoby, iż stała ta może przyjmować zarówno wartości dodatnie jak i ujemne, co nie wynika ze wzoru 4.13 i utrudnia analizę przedstawionych zależności oraz interpretację sensu fizycznego stałej γ. Dodatkowo, w przypadku rys. 4.16, 4.18 i 4.19 Autor rozprawy nie podaje odpowiednich odnośników literaturowych. Pomijając inne drobne uchybienia, takie jak niespójność oznaczeń (np. stała k_2 na rys. 4.9 i 4.11), należy zauważyć, że Doktorant opisał efekty magnetyczne w jasny sposób, pozwalający na zrozumienie wyników zamieszczonych w dalszej części pracy dotyczącej badań własnych. Rozdział czwarty wieńczy krótki przegląd efektów magnetycznych obserwowanych w podobnych układach przez innych autorów, niezbędny dla osadzenia wyników badań naukowych doktoranta na tle innych doniesień literaturowych.

Kolejna część rozprawy przedstawia zagadnienia związane z preparatyką oraz charakteryzacją badanych próbek i urządzeń. W tym miejscu Autor pracy przedstawia wybrane do badań barwniki – dwa barwniki rutenowe, tj. B1 i N719, oraz barwnik skuarynowy SQ2. Pierwszy z nich został zsyntezowany zgodnie z danymi literaturowymi, natomiast pozostałe dwa barwniki są dostępne komercyjnie. Substancje te zostały wykorzystane do uczulania ogniw Gratzela, w których fotoanoda wykonana była z nanorurek bądź nanocząstek dwutlenku tytanu. Rozdział ten zawiera dokładny opis procedury wytwarzania fotoanod o tych morfologiach oraz ogniw barwnikowych je wykorzystujących. Znajduje się tu także opis wytwarzania warstw materiałów organicznych, tj. cienkich filmów barwnika skuarynowego lub jego mieszaniny z pochodną fullerenu o różnym stężeniu, a także opartych o nie jednowarstwowych i objętościowych organicznych ogniw fotowoltaicznych. Nieczytelne jest użyte w tym miejscu oznaczenie proporcji ilości materiału donora i akceptora w roztworze, z którego wylewane były warstwy aktywne ogniw objętościowych, tj. 1:0.1% oraz 1:10%, a grubości tych warstw (20, 20, 23 i 75 nm) wydają się być zbyt małe jak na warstwy aktywne typowe dla objętościowych ogniw organicznych. Rozdział ten zawiera również spis metod badawczych wykorzystanych do charakteryzacji poszczególnych warstw oraz gotowych urządzeń. Niewątpliwym atutem recenzowanej pracy jest nie tylko bogactwo przebadanych w jej toku struktur, ale i szeroki zakres użytych do ich charakteryzacji technik eksperymentalnych, takich jak pomiary spektroskopowe (absorpcja UV-VIS, elektronowy rezonans paramagnetyczny), mikroskopia sił atomowych, cykliczna woltamperometria, symulacje oparte na teorii funkcjonałów gęstości (DFT), pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych oraz pomiary magnetofotoprądów płynących zarówno w ogniwach barwnikowych jak i organicznych. W celu zbadania efektów magnetycznych w tych urządzeniach Doktorant posłużył się dwoma różnymi układami

4/8

eksperymentalnymi, z których pierwszy zaprojektował i zestawił samodzielnie. Nie tłumaczy on jednak przyczyny, dla której pomiary efektów magnetycznych dla ogniw barwnikowych i organicznych przeprowadzone zostały przy użyciu dwóch odmiennych układów badawczych. Opis warunków w jakich dokonano pomiarów efektów magnetycznych dla ogniw organicznych powinien być bardziej szczegółowy, gdyż nie zawiera on ważnych informacji, takich jak np. kierunek wektora indukcji zewnętrznego pola magnetycznego.

Rozdziały szósty przedstawia wyniki wszystkich wykonanych przez Doktoranta badań, których podsumowanie wraz z wypływającymi z nich wnioskami zaprezentowano w rozdziale siódmym. Pierwsza część rozdziału szóstego poświęcona jest ogniwom barwnikowym i zastosowanym w nich fotoanodom. Do określenia struktury fotoanod wykorzystano badania mikroskopowe (AFM+SEM), dyfrakcję rentgenowską oraz spektroskopię Ramana. Prezentowane wyniki pokazują anody TiO_2 o strukturze nanocząstek bądź nanorurek, nie przedstawiają jednak struktury fotoanod po procesie uczulania wybranymi barwnikami, które mogłyby dostarczyć dodatkowych ważnych informacji o badanych układach. Dopiero w tym miejscu pracy Doktorant prezentuje strukturę chemiczną wybranych do badań barwników oraz widma ich absorpcji zarejestrowane w roztworze o niskim stężeniu, nie podaje jednak nazw chemicznych tych substancji, które są dość istotne, zwłaszcza w przypadku barwnika B1. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw barwnikowych wytworzonych na bazie wyżej wymienionych fotoanod i badanych barwników wskazują, że najlepszym dla tego typu zastosowań barwnikiem jest N719. Ponadto, bez względu na rodzaj barwnika znacznie lepsze parametry pracy urządzeń, tj. wyższe wartości gęstości prądu zwarcia, współczynnika wypełnienia charakterystyki, a w konsekwencji także wydajności konwersji energii, otrzymano dla fotoanod o strukturze nanocząstek. Wynik ten wydaje się być dość zaskakujący zważywszy na grubości warstw oraz uporządkowanie nanocząstek i nanorurek TiO_2 prowadzące odpowiednio do trój- lub jednowymiarowego transportu swobodnych nośników ładunku w tych strukturach. Doktorant przypisuje ten efekt wydajniejszemu pułapkowaniu nośników ładunku w warstwie nanorurek, choć nie jest to jedyne możliwe wyjaśnienie tego efektu. Dzięki symulacjom DFT Autor określa sposób wiązania cząsteczek badanych barwników do tytanowego podłoża, na podstawie którego szacuje minimalną odległość elektron-dziura w badanych układach. Różnice w strukturze fotoanody i użytym barwniku przekładają się wyraźnie na efekty magnetyczne zarejestrowane dla tych struktur. Dla układów o największej wydajności, tj. tych zawierających barwnik N719 o najmniejszym promieniu pary elektron-dziura, Doktorant nie zaobserwował wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na prąd zwarcia, podczas gdy efekt

ten pojawił się dla ogniw uczulanych pozostałymi barwnikami i był silniejszy dla anod o strukturze nanocząstek. Dopasowanie krzywych modelowych do danych eksperymentalnych pozwoliło Autorowi niniejszej rozprawy na zaproponowanie mechanizmu transferu elektronu z cząsteczki barwnika do TiO_2 oraz dysocjacji pary elektron-dziura na swobodne nośniki ładunku w przebadanych ogniwach barwnikowych w zależności od rodzaju barwnika, co jest największym osiągnięciem prezentowanych badań. Podobne rozważania przedstawione zostały dla jednowarstwowych oraz objętościowych ogniw organicznych wykorzystujących barwnik skuarynowy. W przypadku tych struktur pomiary i analizę ich wyników przeprowadzono dodatkowo w temperaturach niższych od temperatury pokojowej. O ile miejscem dysocjacji ekscytonów w układzie zawierającym heterozłącze objętościowe jest najprawdopodobniej interpowierzchnia donor/akceptor, Doktorant nie określa złącza aktywnego dla układu jednowarstwowego, przez co niejasne jest miejsce, w którym dochodzi do transferu elektronu w tym układzie. Ponadto, jeśli zgodnie z tym co pisze Autor, układ ten nie zawiera warstw buforowych, nieznana jest rola umieszczonych w nim warstw MoO_x oraz LiF. Doktorant stwierdza także, że niższa wartość napięcia obwodu otwartego uzyskana w przypadku ogniw jednowarstwowych może wynikać z niższej od tej charakteryzującej ogniwa objętościowe wartości oporności równoległej ogniw jednowarstwowych, związanej z niewielką grubością barwnika organicznego i potencjalnymi zwarciami. Należy jednak zauważyć, że w przedstawionej pracy nie ma danych pozwalających na porównanie tych oporności, a odmienna wartość U_{oc} wynika raczej z różnic w strukturze energetycznej badanych układów (związanej z obecnością akceptora elektronów i położeniem jego poziomów energetycznych). Autor nie podaje także przyczyny zmiany znaku efektu magnetycznego obserwowanej po przyłożeniu do próbek napięcia większego od napięcia obwodu otwartego zmierzonego dla układu jednowarstwowego, dla którego kierunek przepływu prądu zostaje odwrócony. Rozdział ten kończy interpretacja wyników doświadczalnych i dopasowań teoretycznych pozwalająca na zaproponowanie procesów uczestniczących w dysocjacji stanów wzbudzonych w badanych układach organicznych oraz ich prawdopodobieństwa w zależności od przyłożonego pola magnetycznego.

Moim zdaniem jakość przedstawionej mi do recenzji pracy mgr inż. Macieja Kleina jest bardzo wysoka. Porusza ona niezmiernie ważne zagadnienia badawcze mogące się przyczynić do rozwoju barwnikowych i organicznych ogniw fotowoltaicznych. Praca została napisana dobrym, komunikatywnym językiem angielskim, a sposób prezentacji jej treści, zarówno w części teoretycznej jak i eksperymentalnej, jest bardzo czytelny i nie budzi zastrzeżeń. Przegląd

4P

literatury dotyczącej badanego zagadnienia jest szeroki i wystarczający dla zrozumienia omawianych tu problemów. Zastosowane przez Doktoranta techniki badawcze wskazują na jego szeroką wiedzę i umiejętności w dziedzinie elektroniki organicznej. Dokonana przez Doktoranta analiza wyników badań otrzymanych techniką modulacji fotoprądu poprzez zewnętrzne pole magnetyczne wskazuje na duży potencjał tej metody w badaniach mechanizmów fotogeneracji i rekombinacji nośników ładunku w układach zawierających cząsteczki materiałów organicznych. Dyskusja wyników i wnioski, które Autor rozprawy z nich wyciągnął wydają się być rozsądne oraz uzasadnione, jednakże w moim odczuciu niektóre kwestie wymagają dodatkowych wyjaśnień. Dlatego też proszę by Doktorant w trakcie swojej obrony odniósł się do następujących uwag i pytań:

1. Jaki jest kierunek pola magnetycznego przyłożonego do badanych próbek względem kierunku przepływu prądu i jaki ma to wpływ na mierzone efekty magnetyczne? Jaka jest orientacja cząsteczek względem wektora indukcji pola magnetycznego i czy ma to wpływ na MFE? Jaki jest wpływ kierunku ruchu swobodnych nośników ładunku (transport 1D w nanorurkach oraz 3D w nanocząstkach) na mierzone magnetofotoprądy?
2. Dlaczego zastosowano 2 odmienne układy pomiarowe dla ogniw barwnikowych i organicznych? Jaka jest motywacja dla zastosowania złożonego źródła oświetlenia w przypadku ogniw barwnikowych, tj. lampy ksenonowej+monochromatora+oświetlenia LED oraz przerywacza?
3. Z jakiego powodu efekt magnetyczny (magnetofotoprąd) dla ogniw barwnikowych wyznaczony był na podstawie prądu zwarcia, podczas gdy w przypadku ogniw organicznych pomiarów dokonano dla polaryzacji w kierunku przewodzenia (tj. U=+0.1 V)?
4. Na rys.6.10 przedstawiono możliwe sposoby wiązania cząsteczek badanych barwników do podłoża (TiO_2). Czy sposób wiązania jest taki sam dla nanocząstek i nanorurek TiO_2? Czy można określić jaka jest ilość barwnika zaadsorbowanego na powierzchni nanorurek i nanocząstek na jednostkę grubości warstwy? Czy większe wartości prądów płynących przez grubsze warstwy nanocząstek mogą wynikać z większej ilości zaadsorbowanego barwnika przekładającej się na wzrost absopcji światła?
5. Wpływ pola magnetycznego na mierzone fotoprądy jest bardzo mały. Jaka jest powtarzalność uzyskanych wyników (ile urządzeń zmierzono) i stabilność urządzeń? Jakie są niepewności mierzonej gęstości prądu i z jakiego wzoru wyliczono niepewności MPC (podane np. na rys.611 i 6.19)?
6. Jakość zdjęć AFM przedstawionych na rys. 6.16 jest dość niska. Które fragmenty zdjęć topografii/fazowych odpowiadają SQ, a które PCBM?

4P

7. Czy poprawność wniosków wyciągniętych przez Doktoranta można potwierdzić stosując inne techniki eksperymentalne?
8. Jak wytłumaczyć zmianę znaku efektu magnetycznego obserwowaną dla układów jednowarstwowych i objętościowych po przekroczeniu wartości napięcia obwodu otwartego zmierzonej dla układów jednowarstwowych (rys. 6.19a i 6.23a, zmiana ta następuje zawsze ok 0.35 V, choć dla ogniw objętościowych U_{oc}~0.5 V)? Czy może to być związane z kierunkiem przepływu prądu oraz iniekcją nośników ładunku z anody? Czy Doktorant zmierzył efekty magnetyczne dla wytworzonych przez siebie układów nieoświetlonych? Pomiary takie mogłyby wykazać wpływ mechanizmu bipolaronowego na transport nośników ładunku.
9. "Taking this into account we can distinguish the factors that should be considered when designing new sensitizers. We have observed that the magnitude of the weak negative magneto-photocurrent (MPC) signals in DSSCs is controlled by the radius and spin coherence time of (e - h) pairs that can be experimentally modified by the photoanode morphology (TiO_2 nanoparticles or nanotubes) and the electronic orbital structure of various dye molecules (N719, B1 and SQ2 dyes)." Jakie są konkretne wskazówki dla chemików podejmujących się syntezy nowych barwników? Jakie są pożądane cechy tych substancji?

Uważam, że rozprawa mgr inż. Macieja Kleina pt. „Efekty magnetyczne w barwnikowych i organicznych ogniwach słonecznych" spełnia wszystkie warunki stawiane pracom doktorskim wynikające z ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym, i wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie mgr inż. Macieja Kleina do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję do Rady Wydziału o wyróżnienie niniejszej pracy.