

Wpłynęło dnia 28.05.2018
L. dz. 33/WFT:MS/SN/2018
Zał. -

Kraków, 20 maja 2018 r.



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgra inż. Karola Falkowskiego
pt. „Analiza elektromodulowanej fotoluminescencji w organicznych
układach molekularnych”**

Recenzowana rozprawa doktorska powstała w Zespole Fotofizyki Układów Molekularnych na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem dra hab. inż. Waldemara Stampora, prof. PG. Praca dotyczy badania mechanizmu dysocjacji ekscytonów na swobodne nośniki ładunku w organicznych układach molekularnych i wpływu tego procesu na elektromodulowaną fotoluminescencję badanych materiałów. Znaczenie tej tematyki wynika z rosnącego zainteresowania technologicznego wykorzystaniem do produkcji coraz bardziej zminiaturyzowanych układów elektronicznych nie „klasycznych” nieorganicznych półprzewodników a materiałów organicznych. Dotyczy to np. wytwarzania diod elektroluminescencyjnych czy ogniw fotowoltaicznych. Efektywne konstruowanie wydajnych nowych urządzeń wymaga jednak zbadania fizycznych podstaw zachodzących zjawisk odpowiedzialnych za powstawanie nośników ładunku i ich rekombinację a także wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na te procesy. Ze względu na charakter organicznych układów molekularnych, w szczególności faktu, iż składają się ze słabo oddziałujących cząsteczek, niezbędna jest odpowiednia modyfikacja modeli stosowanych dla elektroniki nieorganicznej.

Praca wpisuje się więc w ważny nurt badań i choć dotyczy bezpośrednio badań podstawowych, to w dalszej perspektywie ma przynieść korzyści dla prac aplikacyjnych. Należy tu wspomnieć, że miejsce wykonania pracy jest nieprzypadkowe. Założona przez prof. Jana Kalinowskiego Katedra Fizyki Molekularnej jest znanym ośrodkiem badań procesów przewodnictwa elektrycznego i fotoprzewodnictwa materiałów molekularnych. Promotor rozprawy wywodzi się z tej grupy badawczej, p. Falkowskiego można zatem

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



pośrednio zaliczyć do kolejnego pokolenia badaczy ze szkoły prof. Kalinowskiego. Jak zresztą zostanie wspomniane niżej, w swojej pracy bazuje częściowo na dorobku zespołu.

Przedstawiona rozprawa jest nieco nietypowa. Otóż wykorzystuje modele dysocjacji związanych par nośników ładunku znane w literaturze od dawna. Także tylko część analizowanych danych eksperymentalnych była zmierzona przez Autora, część natomiast pochodzi z dawniejszych prac Promotora, w tym z pracy z 1997 r., współautorem której był wspomniany prof. Kalinowski. Element nowatorski rozprawy polega zatem nie na opracowaniu nowych modeli, czy też tylko dostarczeniu nowych danych doświadczalnych (choć część przedstawionych wyników pomiarów rzeczywiście jest nowa) a na próbie wykorzystania szeregu modeli do interpretacji zestawu różnych układów molekularnych w celu określenia ich stosowności i wypracowania ewentualnych wskazówek dla przyszłych analiz.

W pierwszym rozdziale doktorant zarysowuje problem badawczy, przedstawia cele pracy i koncepcję badań oraz zbiór badanych materiałów molekularnych. Zbiór ten jest różnorodny i zawiera układy, dla których powstawanie nośników ładunku jest związane z różnymi typami wzbudzeń elektronowych: wzbudzenia singletowe lub trypletowe w pojedynczych cząsteczkach, ekscymery singletowe lub trypletowe, wzbudzenia singletowe w dimerach lub ekscypleksy singletowe. Zestaw ten pozwalał wykazać, że proces generacji nośników ładunku daje się opisać podobnymi modelami niezależnie od typu pierwotnego wzbudzenia. Rozdział 1 jest też jedynym miejscem w pracy, gdzie *explicite* podano, które układy były badane przez p. Falkowskiego, a dla których interpretowane dane zaczerpnięte zostały z wcześniejszych publikacji.

Dwa kolejne rozdziały stanowią wstęp do rozprawy dostarczając skrótowych informacji o stanach wzbudzonych pojedynczych cząsteczek, ich agregatów czy w końcu kryształów (rozdział 2) oraz o fizycznych procesach mogących odpowiadać za zmiany luminescencji pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (rozdział 3). Konstatacja, że w badanych układach czynnikiem determinującym sygnał elektromodulowanej luminescencji jest dysocjacja związanych par dziura-elektron na swobodne nośniki wprowadza



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

do kolejnego rozdziału rozprawy.

W rozdziale 4 Autor przedstawia podstawy fotogeneracji nośników ładunku i ich rekombinacji a następnie w obszernej części tego rozdziału znane z literatury modele dysocjacji związanych par nośników ładunku. Omówione zostały modele Poole'a-Frenkla, Onsagera, Brauna, Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga (STNH) i na koniec model hoppingowej dyfuzji nośników ładunku wykorzystujący metody Monte Carlo.

Rozdział 5 opisuje już wyniki otrzymane przez Autora. Zawiera rezultaty numerycznych obliczeń dla zaimplementowanych przez niego modeli Onsagera, STNH i MC porównujące prawdopodobieństwa dysocjacji par ładunku w zależności od pola elektrycznego otrzymane dla różnych zestawów parametrów. Za szczególnie interesującą uważam część dotyczącą modeli MC dyfuzji nośników ładunku, ze względu na potencjalne możliwości względnie łatwego uwzględniania anizotropii kryształu, czy efektów nieporządku, a zatem bardziej realistycznego opisu badanego układu. Szkoda, że te własności modelu w pracy zaprezentowane zostały tylko na poziomie studium parametrycznego a już nie w opisie rzeczywistych układów molekularnych.

Najobszerniejszy rozdział 6 po krótkim wprowadzeniu dotyczącym metodologii pomiarów elektromodulowanej fotoluminescencji (EML) przedstawia wyniki dla badanych układów: kompleksu Al z hydroksychinoliną, dendrymeru aminowego m-MTDATA, kompleksu Ir z fenylopirydyną, batokuproiny, diaminy TAPC, kompleksu Pt z pirydylobenzenem i w końcu dwuskładnikowego układu m-MTDATA/batokuproina. Dość obszernie opisano literaturowe wyniki doświadczalne a także niekiedy wyniki badań teoretycznych dotyczących głównie własności spektroskopowych. Następnie dla każdego układu zaprezentowano dopasowania zmierzonych charakterystyk polowych sygnałów EML do krzywych teoretycznych uzyskanych w ramach badanych modeli dysocjacji par ładunku, zwykle modelu Onsagera i STNH oraz modelu MC.

W większości przypadków udało się pokazać zgodność oszacowań parametrów dla różnych metodologii. O ile z rozprawy wynika, że dopasowania parametrów modeli są dzieła doktoranta, o tyle przydałoby się

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

wyraźnie powtórzyć w tym rozdziale informację, które pomiary EML wykonywał Autor, a które pochodzą z prac Promotora. Dla znalezienia tej informacji czytelnik musi bowiem wracać do rozdziału 1, albo sprawdzać odsyłacze w podpisach pod rysunkami.

Pracę kończy podsumowanie i główne wnioski zebrane w rozdziale 7.

Wykonując badania przedstawione w rozprawie Autor musiał wykazać się znajomością przedstawianych modeli zjawisk i biegłością w używaniu wykorzystywanego w nich aparatu matematycznego pozwalającą następnie na efektywne zaprogramowanie odpowiednich algorytmów. Z drugiej strony brał udział w pomiarach elektromodulowanej fotoluminescencji dla części układów, zatem wykonywał też badania doświadczalne. Następnie zaś dla uzyskania wyników opisanych w pracy musiał umiejętnie zastosować stworzone wcześniej narzędzia. Przedstawiona rozprawa jest dowodem, że wykazał się kompetencją w realizacji tych zadań.

Za główne osiągnięcia pracy uważam analizę parametryczną modeli, w szczególności modelu Monte Carlo oraz wykazanie, że w badanych układach różne modele pozwalają na spójny opis dysocjacji par ładunków, którego zależność od pola elektrycznego odpowiada za zjawisko EML w analizowanych materiałach.

Do obowiązków recenzenta należy też przedstawienie uwag krytycznych, sugestii, czy wreszcie wypunktowania dostrzeżonych nieścisłości. Ponieważ sporą liczbę takich uwag mam odnośnie modelowych symulacji MC, rozpocznę ich omawianie od rozdziału 5.4

W przypadku modeli losowych niezbędne jest wielokrotne powtarzanie symulacji dla wyznaczenia wartości średnich. Zabrakło mi tu informacji jak duża próba została wykorzystana do statystyki, tzn. ile wynosiła liczba N_p we wzorze na str. 82. Przydałoby się też podać jakieś oszacowania błędów wyznaczonych wielkości (np. odchylenie standardowe).

Dla uwzględnienia szybkości rekombinacji wprowadzono parametr v_{rec} . Można jednak wyobrazić sobie model bez tego parametru - np. zakładając, że nośniki ładunku wykonują losowe próby przeskoku z częstotliwością v_0 i jeśli w ich wyniku znajdują się na tym samym węźle sieci, nastąpi ich rekombinacja. Skoro jednak używa się w modelu parametru v_{rec} ,

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



przysłałby się komentarz odnośnie jego sensu fizycznego.

Kilka zależności widocznych na wykresach w rozdziale 5.4 jest nieco zaskakujących (przynajmniej dla recenzenta...) i może warto zbadać, czy nie kryją się za nimi interesujące przyczyny fizyczne.

Na rys. 5.17 (str. 86) dla niskich pól krzywe obliczone dla $v_{rec}/v_0 = 1$ i 10^{-4} się pokrywają, różnica widoczna jest dopiero dla wartości $v_{rec}/v_0 = 10^{-6}$. Zatem w znacznym zakresie wartości stosunku v_{rec}/v_0 model jest nieczuły na ten parametr. Od jakich wartości parametr ten zaczyna być istotny (widać, że gdzieś między 10^{-4} a 10^{-6}) i czy jest jakaś interpretacja tego zachowania? Na części B tegoż rysunku (w przeciwieństwie do panelu A) w zakresie dużych natężeń pola widać niemonotoniczne zmiany wyników dla różnych wartości v_{rec}/v_0 (wartości dla $v_{rec}/v_0 = 1$ są większe niż dla $v_{rec}/v_0 = 10^{-4}$). Różnica jest systematyczna, więc chyba to nie efekt niedokładności wyznaczenia wartości metodą MC. Czy to błąd w oznaczeniach, czy efekt rzeczywisty? Jeśli to drugie, to czy jest jakieś jego wyjaśnienie?

Na rys. 5.18 (str. 87) zastanawia zachowanie się układu uporządkowanego. Dla układów z nieporządkiem prawdopodobieństwo dysocjacji rośnie wraz ze stopniem nieuporządkowania: dla niskich pól jest to wyraźne (i opisane w tekście), ale wydaje się, że podobnie jest dla pól silnych. Natomiast o ile w niskich polach układ uporządkowany charakteryzuje najniższe prawdopodobieństwo dysocjacji, o tyle powyżej pewnej wartości pola w układzie tym prawdopodobieństwo dysocjacji staje się największe. Nie znając błędów, jakimi obarczone są wyniki, trudno powiedzieć, czy jest to rzeczywisty efekt (być może różnice między zestawami danych w silnych polach mieszczą się w zakresie błędu statystycznego).

Analizy wykresów dla układów anizotropowych (rys. 5.19 i 5.20 na str. 90-91) nie ułatwia użycie na nich różnej kolejności kolorów do zakodowania wzrostu anizotropii. Zastanawiają mnie krzywe na rys. 5.20A. Czy rzeczywiście zależność prawdopodobieństwa dysocjacji od stopnia anizotropii jest tak niemonotoniczna, czy może zamieniono w legendzie kolor niebieski z czerwonym? Ta sama wątpliwość dotyczy rys. 5.22 (str. 92) - tym razem kolorów czerwonego i zielonego. Rzucającą się w oczy cechą danych przedstawionych na rys. 5.19 i 5.20 jest to, że w zakresie niskich pól wzrost anizotropii układu zawsze zwiększa prawdopodobieństwo dysocjacji,



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

niezależnie od tego, czy anizotropia realizowana jest przez kolumny, czy płaszczyzny łatwej dysocjacji i jak są zorientowane względem pola (choć dla płaszczyzn efekt jest mniejszy). Należy zauważyć, że w przypadku płaszczyzn łatwej dysocjacji anizotropię uzyskano przez zwiększenie γ w jednym kierunku w stosunku do układu izotropowego, zatem *de facto* zamiast o płaszczyznach łatwej dysocjacji możemy tu mówić o kolumnach trudnej dysocjacji. W porównaniu z układem izotropowym mobilność ładunku w dwu kierunkach jest taka sama a w trzecim kierunku zmniejszona, a mimo to prawdopodobieństwo dysocjacji w słabych polach rośnie - tym bardziej, im trudniej ładunkowi przeskakiwać. Chyba warto zastanowić się skąd ten efekt. Podobnie, na panelach A obu rysunków widać przecięcie się krzywych dla pola ok. 2×10^5 V/cm. Czyli, np. dla kolumn łatwej dysocjacji ustawionych równoległe do pola (rys. 5.19A), do pewnej granicznej wartości pola para ładunków dysocjuje tym łatwiej, im większa jest anizotropia, czyli im łatwiej dokonywać przeskoku wzdłuż kolumny, ale powyżej pewnej wartości pola sytuacja się odwraca - im łatwiej przemieszczać się ładunkom, tym mniejsze prawdopodobieństwo dysocjacji. Analiza przyczyn tego zjawiska byłaby interesująca.

W połączeniu z rozdziałem 6, model MC dysocjacji par nośników ładunku pozostawia pewien niedosyt. Przedstawiono parametryczne studium modelu anizotropowego, ale nie wykorzystano go w interpretacji danych eksperymentalnych dla układów, których anizotropia może być istotna: kompleksów Al-hydroksychinolina lub Ir-fenylopirydyna. Autor wzmiankuje jedynie, że wykorzystanie modelu anizotropowego może poprawić dopasowanie, jednak już tego nie pokazuje. Na obronę Autora można stwierdzić, że jakkolwiek racjonalne jest założenie o większej adekwatności modelu z anizotropią, to jego zastosowanie może nastęrczyć trudności - rośnie liczba parametrów (które jakoś trzeba oszacować), co zapewne skomplikuje interpretację. Przypuszczam zatem, że zostały wykonane wstępne próby tego modelu, lecz nie przyniosły natychmiastowej poprawy wyników. Tym niemniej, w uwzględnianiu efektów anizotropii czy nieporządku drzemie potencjał modelu MC, warto zatem, aby w przyszłości Autor rozprawy, czy ktoś z jego młodszych kolegów spróbował głębiej zbadać to zagadnienie.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Dodatkowo, we wnioskach pracy jest mowa o zakresach stosowalności modelu Onsagera i STNH, natomiast brakuje sugestii odnośnie zalet/wad użycia izotropowego modelu MC w układach regularnych (gdzie symetria układu nie wyklucza z góry możliwości jego stosowania). Wspomniano tylko, że nie należy go używać dla materiałów anizotropowych.

Pozostałe uwagi wymieniam w kolejności ich pojawiania się w tekście.

- str. 5-6. Autor pisze, iż dalsza miniaturyzacja układów zbudowanych z klasycznych materiałów spowodowałaby konieczność uwzględniania w ich opisie efektów kwantowych. Dalej, przeciwstawiając niejako elektronikę organiczną technologii klasycznej wspomina o możliwości budowy elementów elektronicznych z pojedynczych molekuł. Ale przecież do opisu pojedynczych cząsteczek i tak będzie niezbędne stosowanie mechaniki kwantowej.
- str. 13. Stwierdzenie, że strukturę elektronową cząsteczek „można najlepiej wyjaśnić za pomocą teorii orbitali molekularnych” to zbyt uproszczenie. Bardzo często teoria ta nie wystarcza.
- str. 26. Raczej nie chodzi o przeskok elektronu ze „stanów” (wzbudzonego czy podstawowego), tylko z orbitali.
- str. 28. Użycie oznaczenia ΔG nie jest fortunne, gdyż sugeruje, że chodzi o entalpię swobodną, tymczasem jest to po prostu suma członów typu energii.
- str. 65. Pomocny byłby wykres porównujący kształt różnych funkcji $g(r)$.
- str. 68. „Przy dużych wartościach natężenia pola elektrycznego prawdopodobieństwo dysocjacji dąży do jedności - tym szybciej, im mniejsze jest r_0 ”. Z wykresu 5.2 wynika, że prawdopodobieństwo dysocjacji jest tym bliższe 1, im większe jest r_0 . Prawdopodobnie Autorowi chodziło o szybkość zmian w przejściowym zakresie pól.
- str. 98, 103, 109. Wg opisu w modelu Onsagera dopasowywano η_0 i r_0 , a następnie używano tych wartości w modelu STNH. W symulacjach MC jedynym dopasowywanym parametrem był v_{rec}/v_0 . Jednak w dla szeregu układów (np. Alq₃, m-MTDATA) parametr η_0 dla symulacji MC jest inny, niż dla modelu Onsagera, zatem jest to dodatkowy zmienny parametr. Poza tym przydałby się komentarz na temat różnych wartości η_0 zakładanych w różnych modelach dla tego samego układu.



- str. 98. Dla modelu MC dopasowywano v_{rec}/v_0 a z rezultatów przedstawionych w rozdziale 5 wynika, że w używanym zakresie zmienności parametr ten nie wpływa na wyniki w niskich polach (co widać na wykresach w rozdziale 6). Może warto byłoby w takim razie dodać odpowiedni komentarz.
- str. 106. Duże przesunięcie Stokesa dla m-MTDATA tłumaczone jest efektami w sieci krystalicznej, ale przesunięcie w roztworze jest równie duże. Zatem efekt związany jest ze zmianami geometrii w pojedynczej cząsteczce.
- str. 121, 130. Pokazanie na wykresach prostej o nachyleniu 2 ułatwiłoby oszacowanie na ile pokazane dane odbiegają od tej linii.
- str. 136. Czy jest jakiś powód, że właśnie dla tego układu (jako jedyne) pokazano wyniki z modelu Brauna?
- odsyłacze [73] i [109] w spisie literatury są takie same, podobnie jest dla pary [113] = [124].

Powyższe uwagi (częściowo będące sugestiami dotyczącymi badań) nie umniejszają wysokiej oceny pracy. Część wyników przedstawionych w rozprawie weszła w skład 6 publikacji, których współautorem jest doktorant [2 prace w *Chem. Phys.* (IF=1.747), 3 publikacje w *Org. Electron.* (IF=3.383), 1 praca w *J. Non-Crystalline Solids* (IF=1.926); używam ostatnich wartości 5Y IF], były już zatem przedmiotem krytycznej oceny recenzentów.

Konkludując, stwierdzam zatem, że przedstawiona rozprawa spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ustawy o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karola Falkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Andrzej Eilmes