

Wpłynęło dnia 20.04.2017.

L. dz. 39/WFT/MS/SN/2017

Zat.

Jarosław Jung

Katedra Fizyki Molekularnej Politechnika Łódzka

90-924 Łódź

ul. Żeromskiego 116

Łódź, 10. 04. 2017

Recenzja pracy doktorskiej mgr Wojciecha Mroza pt.
**„Procesy fotofizyczne w wybranych organicznych białych diodach
elektroluminescencyjnych”**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Waldemara Stampora

Przedstawione w pracy badania dotyczą dziedziny wiedzy, która jest ściśle powiązana z szybko rozwijającą się technologią wytwarzania energooszczędnych źródeł światła. Prace wykonane przez mgr Wojciecha Mroza, a następnie opisane w rozprawie doktorskiej dotyczą budowy organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), wyznaczania ich podstawowych parametrów pracy oraz analizy mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za działanie OLED. Badania diod OLED miały na celu charakteryzację półprzewodnikowych materiałów emisyjnych po to, aby można było z nich wytworzyć i zbadać właściwości diod emitujących światło białe (WOLED). Doktorant podjął się tego zadania, gdyż od szeregu lat współpracuje z Instytutem Badań Makromolekularnych (ISMAL) CNR w Mediolanie oraz z Katedrą Fizyki Zjawisk Elektronowych Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej na Politechnice Gdańskiej. Są to przodujące w swoich krajach ośrodki naukowe, których zespoły badawcze przez wiele lat ściśle współpracują ze sobą zajmując się fizyką ciała stałego, a w szczególności zjawiskami związanymi z emisją światła i przepływem prądu elektrycznego w półprzewodnikach organicznych.

Recenzowana praca ma układ typowy dla rozpraw doktorskich, z wprowadzeniem, częścią literaturową oraz częścią zawierającą opis i dyskusję wyników badań własnych. Na końcu rozprawy znajdują się podziękowania, dwa aneksy i spis cytowanej literatury. Tekst pracy czyta się dobrze.

Od strony edytorskiej rozprawa jest przygotowana starannie, jednak Autor nie ustrzegł się od błędów. W tekst tytułu pracy wkradł się żargon jakim często posługują się naukowcy pracujący w laboratoriach. Domyślam się, że doktorant pisząc: „Procesy fotofizyczne w wybranych organicznych białych diodach elektroluminescencyjnych” miał na myśli: „Procesy fotofizyczne w wybranych diodach elektroluminescencyjnych emitujących światło białe”. Zastrzeżenia może budzić też brak umieszczonego na końcu pracy indeksu używanych symboli literowych przypisywanych wielkościom fizycznym. Spis taki pomógłby ustrzec się Autorowi od błędów podczas edycji tekstu. Zdarzało się, że tym samym symbolem oznaczano różne wielkości np.: we wzorze 4.30 symbolem T oznaczono temperaturę, a we wzorze 8.3.1. gęstość stanów trypletowych; stała A we wzorze 4.18 jest czym innym niż absorpcja A we wzorach na str 55; odległość pomiędzy donorem i akceptorem widniejąca we wzorach 4.15 i 4.16 to R , ale R we wzorze 8.3.10 to prawdopodobieństwo powstawania ekscytonu. Nigdzie nie zdefiniowano znaczenia symbolu PL . Po raz pierwszy w pracy litera e symbolizująca

ładunek elektronu wystąpiła we wzorze 4.7, ale znaczenie tej litery zostało wyjaśnione dopiero pod wzorem 4.22. Znaczenie symbolu τ_D występującego we wzorach 4.16 i 8.2.9 niepotrzebnie wyjaśnione jest dwukrotnie. Przeoczone zostało również numerowanie wzorów na stronach 54 i 55.

Szata graficzna ilustracji nie budzi zastrzeżeń, jednak na rysunkach zawierających wykresy można znaleźć nieliczne usterki takie jak np.: na wykresach na rysunku 8.3.1 nie są widoczne pasma absorpcji dla długości fali 490 nm, o których można przeczytać w tekście pracy; wstawki do rysunków oznaczone 8.3.4a i 8.3.6a są za małe i przez to argumentacja, że punkty doświadczalne znajdują się poniżej prostej jest mało przekonująca; na rysunku 8.1.5, dla porządku, powinno być zaznaczone który wykres jest widmem absorpcji, a który fotoluminescencji Poli(N-winylokarbazolu) (PVK); do opisu niektórych wykresów zastosowano zbyt małą czcionkę i np.: trudno jest odczytać napisy widniejące w aneksie B na rysunku B2 lub oznaczenia pierwiastków na rysunkach 7.1-7.4; nie jest oczywiste jaka jest podziałka na osi rzędnych na wykresie na rysunku 8.3.8a, trudno jest się zorientować czy natężenie pola elektrycznego F przedstawione jest w skali liniowej, czy logarytmicznej, a może w jakiejś innej?; pod wykresami na rysunkach 8.3.7-8.3.10 nie napisano jakich związków one dotyczą.

Wprowadzenie do pracy zawiera: przegląd historyczny badań prowadzonych nad organicznymi diodami elektroluminescencyjnymi, obecny stan wiedzy odnoszącej się do diod elektroluminescencyjnych emitujących światło białe, krótkie streszczenie oraz listę publikacji w jakich mgr Wojciech Mróz widnieje jako współautor. W kolejnych trzech rozdziałach Autor w sposób zwięzły i przejrzysty omawia kluczowe dla działania organicznych diod elektroluminescencyjnych zjawiska fizyczne odpowiedzialne za emisję światła. Opisuje też budowę diod z uwzględnieniem konstrukcji WOLED oraz podstawowe parametry za pomocą, których charakteryzowane są diody OLED. Ta część rozprawy jest zwięzła, ale zawarte w niej informacje są wystarczające z punktu widzenia potrzeb rozprawy doktorskiej.

W mojej opinii przegląd literatury zasługuje na wysoką ocenę, Autor wykazał się szeroką wiedzą i dobrą znajomością aktualnych publikacji. Spis cytowanych publikacji obejmuje 159 pozycji właściwie dobranych. Pewnym mankamentem jest brak zamieszczenia w spisie tytułów publikacji, co w przypadku seryjnych cytowań utrudnia czytelnikowi zorientować się, czego dotyczą poszczególne prace.

Najważniejsza część rozprawy doktorskiej – omówienie i analiza wyników badań własnych, zawarta jest w dwóch rozdziałach: 7. *Metody eksperymentalne* oraz 8. *Wyniki i dyskusja*, a całość zakończona jest podsumowaniem.

W toku realizacji pracy doktorskiej mgr Wojciech Mróz przeprowadził szereg eksperymentów głównie polegających na pomiarach widm absorpcji i fotoluminescencji wybranych związków emitujących światło. Wykonał też diody OLED, które świeciły w kolorach niebieskim, zielonym i czerwonym. Ich właściwości charakteryzował analizując widma elektroluminescencji, charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wyliczone zależności

prądowe: kwantowych wydajności elektroluminescencji, wydajności prądowych luminacji i wydajności mocy. Następnie z wcześniej zbadanych związków wykonał mieszaniny, dla których dokonał pomiary fotoluminescencji i przeprowadził analizę uzyskanych wyników. Wytworzył także diody emitujące światło białe i zbadał ich elektroluminescencję. Dla wykonanych diod WOLED określił parametry pracy takie jak: współrzędne chromatyczne (koordynaty CIE), temperatury barw (CT i CCT) oraz współczynniki oddania barwy (CRI). Doktorant dokonał również analizy teoretycznej kinetyki przeniesienia energii gospodarz-gość w układach zawierających pochodną oksadiazolu (PBD) i poliwęglan (PC) oraz PVK wymieszanych z β -diketonowymi kompleksami metali ziem rzadkich o różnym stężeniu wagowym, odpowiednio, terbu ($\text{Tb(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$) lub europu ($\text{Eu(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$). Do tego celu mgr Wojciech Mróz posłużył się modelem opisanym w artykule, którego jest współautorem. W wyniku przeprowadzonych analiz wyznaczone zostały współczynniki dyfuzji oraz długości drogi dyfuzji ekscytonów. Stosując znane z literatury modele dokonał również analizy wpływu zjawisk wygaszania tryplet-tryplet, tryplet-polaron oraz dysocjacji nośników ładunku w obecności zewnętrznego pola elektrycznego na wydajność elektroluminescencji w diodach WOLED zawierających organiczne kompleksy platyny. Na ich podstawie wyliczył bimolekularną stałą anihilacji dla oddziaływania tryplet-tryplet.

Dominującą część pracy dotyczącą badań własnych, opisaną w rozdziale 8, stanowią wyniki badań i analiz, które zostały opublikowane w trzech artykułach przez międzynarodowe zespoły badaczy, do których należał mgr Wojciech Mróz. Rozdział 8 został tak podzielony na podrozdziały, aby każdy z nich odpowiadał treściom zawartym w jednej z tych publikacji.

Pierwsza część tego rozdziału, numerowana 8.1, dotyczy analiz fotoluminescencji i elektroluminescencji przeprowadzonych dla diod elektroluminescencyjnych OLED i WOLED zbudowanych z zastosowaniem cząsteczek o budowie dendrytycznej, w których piren stanowi donor, a pochodna styrylopirydyny jest akceptorem elektronów. Większość wyników badań opisanych w tej części pracy zawarta jest w publikacji.

Następną część pracy, numerowaną 8.2, stanowi opis badań stanowiących treść kolejnej publikacji, przy czym Autor wzbogacił ją o dodatkowe informacje. Badania dotyczą fotoluminescencji kompleksów metali ziem rzadkich $\text{Tb(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$ i $\text{Eu(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$ emitujących, odpowiednio światło zielone i czerwone oraz elektroluminescencji diod OLED i WOLED wytworzonych z mieszanin tych materiałów z PVK i PBD. W stosunku do informacji zawartych w artykule badania zostały wzbogacone o analizy widm absorpcji światła i fotoluminescencji: roztworów ($\text{Tb(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$) i ($\text{Eu(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$) w dichlorometanie, elektroluminescencji diod OLED wykonanych z mieszaniny ($\text{Tb(hfa)}_4\text{P(Ph)}_4$) z PVK i PBD oraz mieszaniny PVK i PBD. Dodatkowo zamieszczono charakterystyki prądowo-napięciowe wykonanych diod OLED i WOLED, a także zależności wydajności fotoluminescencji, wydajności prądowej luminacji i wydajności mocy.

W efekcie prac opisanych w podrozdziałach 8.1 i 8.2 wytworzono diody WOLED charakteryzujące się dobrymi parametrami chromatograficznymi charakteryzującymi światło białe (koordynaty x i y zbliżone były do wartości 0.33) oraz wysokim współczynnikiem oddania barwy $\text{CRI} = 81$, ale o niewielkiej wydajności ($\eta_{\text{ext}} \ll 0,1\%$).

Trzeci podrozdział, numerowany 8.3, dotyczy diod OLED i WOLED wykonanych z zastosowaniem 3 różnych organicznych kompleksów platyny MePtCl, MePtNCS oraz FPtCl. Diody OLED miały strukturę jednowarstwową zawierającą mieszaniny PVK\PBD\FPtCl i dwuwarstwową z dodatkową warstwą transportującą dziury wytworzoną z PVK-h o dużym ciężarze cząsteczkowym. Diody WOLED zbudowane były podobnie do dwuwarstwowych diod OLED, przy czym pierwsza warstwa składała się z mieszaniny PVK z polifluorenem (PFO), który poprawiał właściwości emisyjne układu w zakresie światła niebieskiego. W stosunku do informacji zawartych w oryginalnym artykule, w podrozdziale 8.3 pojawiło się znacznie więcej wyników badań. Dały one pełniejszą wiedzę o wytworzonych diodach OLED i WOLED. Badania zostały uzupełnione o analizę elektroluminescencji w dwuwarstwowych diodach OLED wykonanych z warstw PVK-h oraz mieszanin PVK\PBD\MePtCl, PVK\PBD\MePtNCS i PVK\PBD\FPtCl, a także o badania elektroluminescencji w jednowarstwowych diodach OLED wykonanych z PVK. W podrozdziale tym znalazła się również analiza wpływu wygaszania elektroluminescencji wywołanej: oddziaływaniami tryplet-tryplet, tryplet-polaron oraz dysocjacją ekscytonów na swobodne nośniki ładunku, której w oryginalnej publikacji nie zamieszczono. Dla dwuwarstwowych diod WOLED o najlepszych proporcjach składników uzyskano znacznie większą wydajność ($\eta_{ext} > 0,2\%$) niż dla diod opisanych w rozdziałach 8.1 i 8.2, a jednocześnie ich właściwości chromatograficzne ($x=0,28$ i $y=0,35$) oraz współczynnik oddania barwy CRI = 74 były na zadowalającym poziomie.

W podrozdziałach 8.2 i 8.3 przeprowadzono również krytyczną analizę wzajemnych relacji pomiędzy energetycznymi poziomami HOMO i LUMO związków użytych do budowy diod OLED i WOLED.

Należy podkreślić, że wszystkie diody wykonane były metodą wylewania na wirujące podłoże, co powoduje, że przedstawione przez mgr Wojciecha Mroza wyniki badań mogą stanowić podstawę do określenia kierunku dalszych prac o charakterze wdrożeniowym.

Jako recenzent zobowiązany jestem jednak do przedstawienia swoich krytycznych uwag. Dotyczą one zauważonych przeze mnie, drobnych niedociągnięć odnoszących się do części tekstu, w której Doktorant opisał badania własne. Moje uwagi są następujące: w rozdziale 7 brakuje informacji skąd pochodzą użyte w pracy materiały; na stronie 87 w 13 wierszu licząc od góry zamiast równości $l = 10,8$ powinno być napisane $F = 10^6$ V/cm; na stronie 72 w 8 wierszu licząc od dołu znajduje się wzór określający zależność długości dyfuzji l_d od stałej dyfuzji D_S i czasu życia donora τ_D . Przy tym wzorze powinien znaleźć się odnośnik literaturowy; pod wykresami na rysunkach od 8.3.7 do 8.3.10 nie napisano jakich związków one dotyczą, co utrudnia czytelnikowi analizę tekstu pracy; należałoby przytoczyć rachunki pokazujące w jaki sposób można przejść od równań 8.3.1 i 8.3.4 do równania 8.3.5; na stronie 72 zamieszczona jest wartość czasu $\tau_D = 770$ ps, o której Autor pisze, że została zmierzona dla układu 80%PBD:20%PC. W tekście powinien znaleźć się odpowiedni odnośnik literaturowy lub, jeśli pomiary wykonane były przez Dyplomanta, należało pokazać i skomentować wyniki tych pomiarów.

Pozostałe zastrzeżenia dotyczą w przeważającej części tych fragmentów tekstu, które nie były sprawdzane przez innych recenzentów (obszerna zawartość rozdziału 8, to opis wyników

badań stanowiących treść opublikowanych wcześniej artykułów naukowych). Są to uwagi i pytania, na które oczekuję, że w czasie obrony uzyskam odpowiedzi i wyjaśnienia. Brzmiały one następująco:

Na stronie 64 (tekst ponad tabelą 8.2.1) Doktorant pisze, cytując: „...*it is not sufficient to have a ligand with singlet and triplet energy levels higher than the relevant of a lanthanide ion to create an efficient emitter, but also the difference between the levels must be optimized...*”. W tym miejscu pracy brakuje mi odniesienia do poziomów energetycznych stanów trypletowych użytych ligandów *hfa* i *tta* oraz porównania ich z poziomami energetycznymi jonów terbu i europu. Umożliwiłoby to pełniejszą dyskusję wyników badań przedstawionych w tabeli 8.2.1.

W dyskusji wyników badań fotoluminescencji i elektroluminescencji w układach PVK-h/65%PVK:30%PBD:5%kompleksuPt na rysunkach 8.3.8a, 8.3.9 i 8.3.10. Autor przedstawił zależności zewnętrznej wydajności kwantowej luminescencji η_{ext} i gęstości prądu j od natężenia pola elektrycznego F . Nigdzie nie mogłem odnaleźć opisu sposobu w jaki sposób wyznaczona została wartość natężenia tego pola. Dlaczego natężenie pola elektrycznego jakie można odczytać z wykresu 8.3.9 jest o dwa rzędy wielkości większe niż na wykresach 8.3.8 i 8.3.10, czy eksperymenty wykonywane były przy stukrotnie większych wartościach przyłożonego napięcia?

W komentarzu nad wzorem 8.3.6 jest napisane, cytując: „... *Based on the assumption that the maximal total charge Q injected into a device under space charge limited current (SCLC) conditions can be expressed as $Q \approx CU$, where C is the electrical capacitance of the sample....*”. O jakiej pojemności myślał Autor pisząc to zdanie i jak ta pojemność się ma do gęstości ładunków n_i pułapkowanych w warstwie emisyjnej diody?

Argumentacja przedstawiona w rozdziale 8 na stronach od 83 do 85 zakończona konkluzją, cytując: „...*Concluding this part we can summarize that the triplet-polaron annihilation process is not describe the external quantum efficiency roll-off.*” nie przekonuje mnie. Początkowo dokonano założenia, że do zmniejszania wydajności fotoluminescencji wraz z narastaniem pola elektrycznego przyczynia się mechanizm anihilacji tryplet-polaron. Następnie dokonano dopasowania danych eksperymentalnych do krzywych teoretycznych dla dwóch znanych z literatury modeli. Na podstawie dyskusji uzyskanych wyników dokonano negatywnej weryfikacji poczynionego założenia. Niezgodność modelu opracowanego przez Baldo z danymi doświadczalnymi jest ewidentna. Jednak odrzucenie mechanizmu anihilacji tryplet-polaron na podstawie niezgodności modelu opracowanego przez Kalinowskiego z eksperymentem nie jest już takie oczywiste. Modelowania dokonano przy założeniu konkretnych wartości parametrów. Z postaci matematycznej wzoru 8.3.9 wynika, że dla innego zestawu parametrów o rozsądnych wartościach można osiągnąć dopasowanie, dla którego wartość stałej anihilacji tryplet-polaron γ_{Tq} przyjmie bardziej realistyczną wartość. Czy została przeprowadzona taka analiza dla innych wartości tych parametrów i czy

uwzględniono w niej zależność wydajności fotogeneracji nośników ładunku η od natężenia pola elektrycznego?

W dyskusji przedstawionej na stronie 87 Autor twierdzi, że zmniejszanie się zewnętrznej wydajności fotoluminescencji wraz z malejącym natężeniem pola elektrycznego wynika ze zbyt krótkiego czasu przebywania nośników ładunku w obszarze próbki, w którym zachodzi rekombinacja. Argumentuje, że dla niewielkich wartości natężenia pola elektrycznego czas ten jest znacznie krótszy niż dla pola elektrycznego o dużym natężeniu. Brakuje tu jednak uzasadnienia tego zjawiska, przecież szybkość przemieszczania się nośników ładunku maleje wraz ze zmniejszającym się polem elektrycznym i czas przebywania nośnika ładunku w określonym obszarze przestrzeni powinien być coraz dłuższy?

Niezależnie od moich krytycznych uwag oceniam pracę doktorską mgr Wojciecha Mroza jako bardzo dobrą. Na wyróżnienie zasługuje również bardzo bogaty dorobek naukowy Doktoranta. W 6 spośród 28 prac naukowych, których mgr Wojciech Mróz jest współautorem, widnieje on jako pierwszy autor. Większość czasopism, w których ukazały się te prace notowanych jest na Liście Filadelfijskiej, mają one wysoki wskaźnik *Impact Factor* oraz punktowane są wysoko na listach Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Pragnę też zaznaczyć, że stosunkowo długi czas w jakim mgr Wojciech Mróz realizował doktorat nie stanowił przeszkody w jego rozwoju naukowym, a wręcz przeciwnie, przyczynił się do napisania bardzo dobrej pracy.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Wojciecha Mroza spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z warunkami określonymi w ustawie z dnia 14. 03.2003 i zwracam się do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr Wojciecha Mroza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. inż. Jarosław Jung