

Jarosław Jung
Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wybrano dnia	19.06.2018
L. dz.	34/WFTI.MS/SN/2018
Zał.	—

Łódź, 09.06.2018

Recenzja pracy doktorskiej mgr Karola Falkowskiego pt.
**„Analiza elektromodulowanej fotoluminescencji w organicznych układach
molekularnych”**

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

W pracy przedstawiono badania dotyczące zjawiska elektromodulowanej fotoluminescencji w wybranych półprzewodnikach organicznych wykorzystywanych w elektronice organicznej. Rozprawa dotyczy zastosowania teoretycznych modeli i symulacji komputerowych do opisu zjawiska wygaszania fluorescencji polem elektrycznym w materiałach molekularnych. Praca zrealizowana została w Katedrze Fizyki Zjawisk Elektronowych Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej na Politechnice Gdańskiej, która od wielu lat jest przodującym w kraju ośrodkiem naukowym zajmującym się badaniami zjawisk związanych z emisją światła i przepływem prądu elektrycznego w półprzewodnikach organicznych.

Układ recenzowanej pracy nie jest typowy dla rozpraw doktorskich, ponieważ praca nie została wyraźnie podzielona na części zawierające przegląd literatury i badania własne. Przedstawiona przez doktoranta rozprawa zawiera wprowadzenie i początkowe rozdziały od 2 do 4 poświęcone wiadomościom odczytanym z doniesień literaturowych. Dalsza część pracy to rozdziały od 5 do 6, które stanowią bloki tematyczne zawierające zarówno opisy badań własnych jak i wiedzę literaturową. Na końcu rozprawy znajdują się podsumowanie i wnioski oraz bibliografia.

Dzięki włączeniu do rozdziałów poświęconych badaniom własnym informacji uzupełniających pochodzących z prac innych autorów Doktorant mógł w sposób przejrzysty i spójny przedstawić wyniki swoich badań. Jednak taki podział pracy utrudnia czytelnikowi oszacowanie jaki był wkład własny Autora. Łatwiej byłoby tę rozprawę ocenić, gdyby początkowe rozdziały np. od 2 do 4 stanowiły pierwszą część pracy zawierającą przegląd literatury, a rozdziały 5 i 6 część drugą dotyczącą wyłącznie badań własnych. Opisy zawarte w podrozdziałach 5.1, 6.1 i 6.2 powinny się wtedy znaleźć w pierwszej części pracy. Podobnie rzecz się ma z podrozdziałami od 6.3 do 6.9, w których Mgr Karol Falkowski w każdym z podrozdziałów opisuje jeden z 7 badanych związków wykazujących fotoluminescencję. Schemat prezentacji wyników dla każdego ze związków jest taki sam: najpierw opis budowy chemicznej i właściwości materiału, potem przedstawienie i omówienie widm absorpcji, fotoluminescencji i elektromodulowanej fotoluminescencji, następnie dopasowanie modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych dla krzywych zależności elektromodulowanej fotoluminescencji od natężenia pola elektrycznego i na koniec charakteryzacja badanego związku na podstawie wyznaczonych parametrów modelu. Czytając te podrozdziały odnosi się wrażenie, że prawie wszystkie przedstawione wyniki badań są dziełem Autora. Nie jest to jednak prawda, ponieważ obszerne fragmenty tych

podrozdziałów dotyczące opisów właściwości badanych układów molekularnych oraz niektórych wyników pomiarów i analiz zaczerpnięte zostały z publikacji innych autorów i wiadomości te powinny znaleźć się w części poświęconej przeglądowi literatury.

Od strony edytorskiej rozprawa jest przygotowana starannie. Jednak dla czytelnika drażniące może być nadużywanie przez Autora manieri stylistycznej objawiającej się zbyt częstym używaniem określeń typu *tenże, iż, ów, owa, owoż* lub *owo*. Autor nie ustrzegł się też od błędów. W pracy można znaleźć zapożyczenia z języka angielskiego, które w połączeniu z polskimi wyrazami tworzą dziwnie brzmiące zwroty. Dla przykładu wymienię tylko kilka z nich: *bloker dziur, transfer energii, sandwiczowa konfiguracja* lub *termogeneracja* (zamiast *generacja termiczna*). W tekście można napotkać również niezręczne sformułowania np.: *bliźniakowanie, upust nośników o nieskończonym wydatku, anizotropowe uporządkowanie molekuł, intensywność absorpcji* (zamiast *absorbancja*) lub określenie *sygnał EML jest kwadratowy względem natężenia pola elektrycznego* itp.

Pomocny dla czytelnika jest indeks używanych symboli literowych przypisywanych wielkościom fizycznym umieszczony na początku pracy. Jednak jest on niepełny, brakuje w nim np. symbolu $B_{n\omega}$, który ma prawdopodobnie inne znaczenie niż podobny symbol B_n zdefiniowany na stronie 94.

Szata graficzna ilustracji nie budzi zastrzeżeń. Rysunki wykonane są starannie, a ich opisy są czytelne. Wyjątek stanowi podpis pod rysunkiem 4.1, w którym nie wyjaśniono co oznaczają żółte i zielone obszary ogniw fotowoltaicznych i dlaczego ładunki oznaczone symbolicznie czerwonymi kółkami tworzą na rysunku kształt trójkąta.

Spis cytowanych prac obejmuje 167 pozycji właściwie dobranych. Mankamentem jest jednak niewielka liczba odniesień do artykułów wydanych w ostatniej dekadzie. W bibliografii można znaleźć wykaz zaledwie 15 prac opublikowanych w latach 2009-2018, a tylko 2 cytowane artykuły wydane były w ciągu ostatnich 5 lat. Czytelnik pracy przeglądając spis literatury może odnieść błędne wrażenie, że już od dłuższego czasu nie dokonano żadnych istotnych badań zjawisk fotoluminescencji i fotogeneracji nośników ładunku w układach molekularnych.

Wprowadzenie do pracy zawiera uwagi wstępne, w których Autor wskazuje na podstawowe ograniczenia jakie obecnie występują w klasycznej elektronice krzemowej wymieniając jednocześnie potencjalne zalety elektroniki organicznej. Zwraca uwagę na bardzo ważny aspekt działania urządzeń elektroniki organicznej jakim są procesy rekombinacji bliźniaczej i dysocjacji związanych par elektron-dziura w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. We Wstępie znajduje się również opis celu pracy, jej streszczenie, lista publikacji, z których doktorant pobrał dane eksperymentalne do modelowania teoretycznego oraz tytuły artykułów, w których widnieje jako współautor. W kolejnych dwóch rozdziałach Autor omawia podstawowe wiadomości dotyczące stanów wzbudzenia elektronowego w układach molekularnych oraz podstawy fizyczne elektromodulacji fotoluminescencji. Cztery rozdział pracy zawiera opis zjawiska fotogeneracji nośników ładunku w układach molekularnych. Szczegółowo opisane są

wybrane teoretyczne modele fotogeneracji bazujące na zjawiskach: pojedynczego przeskoku nośników ładunku przez barierę potencjału, dyfuzji nośników w ośrodku ciągłym oraz przeskoku ładunków pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami znajdującymi się w węzłach regularnej sieci przestrzennej.

Część rozprawy doktorskiej dotycząca badań własnych to rozdziały: 5. *Wyniki obliczeń numerycznych wydajności fotogeneracji nośników ładunku* 6. *Analiza danych eksperymentalnych EML* oraz 7. *Podsumowanie i wnioski*.

W części 5 rozprawy Autor przedstawia wyniki obliczeń numerycznych wykonane z wykorzystaniem klasycznych teoretycznych modeli fotogeneracji nośników ładunku Onsagera i Sano-Tachiya-Noolandi-Hong. Parametrem charakterystycznym dla obu modeli jest odległości początkowa, dla której sferycznie symetryczna funkcja rozkładu odległości stermalizowanych nośników ładunku przyjmuje największą wartość. Do analiz przyjęto trzy rodzaje funkcji Diraca, Gaussa i wykładniczą. Dodatkowym parametrem jest szerokość tych rozkładów. W modelu Sano-Tachia-Noolandi-Hong istotne są również: promień strefy rekombinacji, szybkość rekombinacji bliźniaczej i stała dyfuzji. Większość wykresów przedstawionych w tym rozdziale przedstawia wpływ postaci funkcji rozkładu oraz wartości parametrów modeli na wyliczone numerycznie zależności wydajności fotogeneracji od natężenia pola elektrycznego. Charakterystyczne krzywe w kształcie litery *S* znane z wielu publikacji oraz przeprowadzone porównania i dyskusja wyników pokazują, że do obliczeń użyto poprawnych algorytmów. Autor wykazał, że model Onsagera z roku 1938 jest granicznym przypadkiem bardziej ogólnego modelu Sano-Tachiya-Noolandi-Hong, gdy promień sfery rekombinacji końcowej nośników ładunku dąży do zera, a szybkość rekombinacji zmierza do nieskończoności.

W dalszej części tego rozdziału przedstawione są wyniki symulacji komputerowych z wykorzystaniem metody Monte Carlo dla układów molekularnych, w których nośniki ładunku przemieszczają się skokowo pomiędzy węzłami regularnej sieci przestrzennej. Do opisu mechanizmu przeskoków ładunków przyjęto model dyfuzji Millera-Abrahamsa. Wyniki obliczeń przedstawione są na wykresach zależności wydajności fotogeneracji od natężenia pola elektrycznego obliczonych dla układów różniących się między sobą: odległościami pomiędzy węzłami sieci, odległościami początkowymi, promieniami lokalizacji funkcji falowej nośników ładunku, względnymi szybkościami rekombinacji końcowej, częstościami prób przeskoku oraz nieporządkiem energetycznym stanów transportowych. Analizując przedstawione na wykresach krzywe można zauważyć, że dla układów, w których nośniki ładunku poruszają się skokowo wydajność fotogeneracji słabiej zależy od natężenia pola elektrycznego niż to przewiduje model Onsagera. Jedynie w przypadku, przedstawionym na rysunku 5.15, wydaje się, że zależności wydajności o natężenia pola elektrycznego dla modeli Onsagera i sieciowego są do siebie bardzo podobne. Niestety nie znalazłem w tym rozdziale komentarza Autora dotyczącego przyczyn różnic i podobieństw tych modeli. Zaletą sieciowych symulacji komputerowych w stosunku do klasycznych modeli w ośrodkach ciągłych Onsagera, Brauna i Sano-Tachiya-Noolandi-Hong jest możliwość analizy zjawiska fotogeneracji w układach polikrystalicznych i krystalicznych. Na wykresach od 5.19 do 5.22 Autor przedstawia zależności wydajności fotogeneracji od natężenia pola elektrycznego

uzyskane na drodze symulacji numerycznych dla układów charakteryzujących się różnymi wartościami wektora nakładania się orbitali molekularnych odpowiadającego kierunkom lepszemu i gorszego przewodnictwa. Szkoda, że w tej części pracy Autor ograniczył się jedynie do przedstawienia na wykresach wyników obliczeń i do ich omówienia. Brakuje mi próby wyjaśnienia przyczyn takich zjawisk jak np.: występowanie mniejszej od jedności wydajności fotogeneracji dla dużej wartości natężenia pola elektrycznego, co można zaobserwować na rysunkach 5.19A, 5.20A, 5.21 i 5.22 oraz zmiany wzajemnych relacji pomiędzy wydajnością fotogeneracji dla pola elektrycznego o małym i dużym natężeniu jakie można odczytać z wykresów 5.19A, 5.20A lub 5.22.

W rozdziale 6 w podrozdziałach 6.1 i 6.2 znajduje się krótkie omówienie preparatyki próbek badanych materiałów oraz schematyczny opis układu użytego do pomiarów fotoluminescencji. Można tu również znaleźć informacje dotyczące teoretycznych podstaw elektromodulowanej fotoluminescencji oraz analizy wyników pomiarów. Czytając te podrozdziały odczuwam jednak pewien niedosyt. Elektromodulowana fotoluminescencja jest podstawową techniką pomiarową, która stanowiła źródło danych eksperymentalnych do analiz przeprowadzonych przez Autora. Podstawy teoretyczne tej techniki powinny być omówione dokładniej. W tekście pracy znajduje się co prawda informacja, że po wstawieniu wyrażenia 6.9 do 6.7 otrzymamy zależność 6.10, jednak Autor powinien przedstawić szczegółowe wyprowadzenie tego wzoru. Brakuje mi również odniesienia do źródeł literaturowych, z których pochodzą zależności opisane wzorami (6.13) i 6(14).

W podrozdziałach od 6.3 do 6.9 znajduje się analiza danych eksperymentalnych widm absorpcji światła, fotoluminescencji oraz elektromodulowanej fotoluminescencji dla szeregu materiałów molekularnych. Dane pomiarowe dla kompleksów glinu i hydroksychinoliny (Alq_3), dendrymeru aminowego (m-MTDATA), kompleksów irydu i fenylopirydyny $Ir(ppy)_3$ oraz dwuaminy (TAPC) zostały zaczerpnięte z publikacji innych autorów. Pozostałe wyniki badań eksperymentalnych dla kompleksów platyny i pirydylobenzenu (FPtCl), batokuproiny (BCP) i mieszaniny dendrymeru aminowego z batokuproiną (m-MTDATA:BCP) wykorzystane w pracy zawarte są w 6 publikacjach, których mgr. Karol Falkowski jest współautorem. Do danych eksperymentalnych zostały dopasowane teoretyczne krzywe zależności elektromodulowanej fotoluminescencji od natężenia pola elektrycznego z zastosowaniem modeli opisanych szczegółowo w poprzednich rozdziałach. Wyznaczone parametry modeli dla najlepszego dopasowania takie jak: wydajność kreacji par, odległość początkowa, promień strefy rekombinacji, czas rekombinacji nośników, stała dyfuzji oraz szybkość rekombinacji bliźniaczej stanowią podstawę analizy zjawiska wygaszania fotoluminescencji. Dla wszystkich badanych układów Autor wykazuje, że początkowa odległość między nośnikami ładunku jest równa dwóm średnim odległościom pomiędzy cząsteczkami w sieci krystalicznej, a proces rekombinacji końcowej zachodzi z szybkością od 0.1 cm/s do 10 cm/s, przy czym nośnik ładunku jest oddalony od centrum rekombinacji bliźniaczej na odległość równą odstępowi pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami. Dzięki wykorzystaniu do badań różnorodnych materiałów wykazujących fotoluminescencję z monomerowych, ekscymerowych, dimerowych i ekscypleksowych stanów singletowych oraz z monomerowych i ekscymerowych stanów trypletowych Autor czyni szereg obserwacji dotyczących różnic i podobieństw pomiędzy mechanizmami odpowiedzialnymi za

wygaszanie fotoluminescencji. Wykazuje między innymi, że dla badanych materiałów główną przyczyną elektromodulowanej fotoluminescencji jest dysocjacja stanów wzbudzonych wywołana polem elektrycznym. Dochodzi do wniosku, że za wygaszanie fotoluminescencji głównie odpowiedzialne są nie same stany emitujące, ale raczej ich prekursory, powstające bezpośrednio po akcie absorpcji światła. Pokazuje również, że dimerowe, ekscymerowe i ekscypleksowe stany wzbudzone wykazują większą podatność na wygaszanie fotoluminescencji niż stany monomolekularne.

Dla układów jednoskładnikowego batokuproiny i dwuskładnikowego mieszaniny dendrymeru aminowego z batokuproiną, doktorant przedstawia propozycję mechanizmów powstawania stanów energetycznych odpowiedzialnych za fluorescencję tych materiałów. Według Autora obserwowana fluorescencja może być tłumaczona przejściami elektronów do stanu podstawowego ze wzbudzonych stanów dimerowych w batokuproinie lub ekscypleksów w układzie dendrymeru aminowego, przy czym elektrony okupujące te stany powstają w wyniku rekombinacji bliźniaczej związanych par elektron-dziura i rozpadu monomerowych (batokuproina) lub donorowo-akceptorowych (dendrymer aminowy) kompleksów spotkaniowych.

Autor dokonuje także krytycznej analizy modeli teoretycznych pokazując, na przykładzie dwuskładnikowej mieszaniny dendrymeru aminowego z batokuproiną, że model Brauna można stosować jedynie w wąskich zakresach pola elektrycznego. Argumentacja ta jednak nie przekonuje mnie. Model ten, pomimo tego że przez niektórych naukowców jest krytykowany, jest powszechnie i z powodzeniem stosowany do opisu zjawiska fotogeneracji nośników ładunku w ogniwach fotowoltaicznych zawierających dwuskładnikowe mieszaniny półprzewodników organicznych tworzących heterozłącza p-n. Mogłoby się okazać, że gdyby Autor spróbował dopasować krzywe zależności elektromodulowanej fotoluminescencji od natężenia pola elektrycznego do danych doświadczalnych za pomocą modelu Brauna z uwzględnieniem innej niż delta Diraca funkcji rozkładu odległości donor-akceptor, to uzyskałby lepsze rezultaty.

Uwagi i pytania, na które oczekuję, że w czasie obrony uzyskam odpowiedzi i wyjaśnienia są następujące:

- 1) Na stronie 35 doktorant pisze, że Ładunkowa modulacja luminescencji wymaga dużej koncentracji nośników ładunku elektrycznego, co może wystąpić gdy jedna z elektrod wykonana jest ze złota lub z tlenku indowo-cynowego. Kilka akapitów dalej, na tej samej stronie jest napisane, że elektrody aluminiowe słabo wstrzykują nośniki ładunku.
Czy efektywne wstrzykiwanie dziur lub elektronów zależy tylko od rodzaju elektrod? Jakie muszą być spełnione warunki, żeby ładunki swobodnie dostawały się z elektrody do półprzewodnika?
- 2) Badane układy wykazujące fotoluminescencję miały różną budowę cząsteczkową charakteryzowały się różnorodnymi stanami ekscytonowymi oraz promieniami lokalizacji elektronu.

Jakie przesłanki kierowały Autorem, aby do analizy danych eksperymentalnych z wykorzystaniem modeli Onsagera i Sano-Tachiya-Noolandi-Hong prawie dla każdego badanego materiału stosował te same funkcje rozkładu delta Diraca?

- 3) Na stronie 39 można przeczytać, że „...*O procesach wewnętrznych mówimy wtedy, gdy proces generacji nośników zachodzi w całej objętości próbki, a w ich rezultacie powstają pary nośników ładunku, tj. elektronów i dziur. Skutkuje to jednoczesnym przepływem przez próbkę prądów dwóch znaków: elektronowego i dziurowego....*”.

Czy generacja nośników ładunku w objętości próbki jest warunkiem wystarczającym, aby w półprzewodniku organicznym płynęły prądy dziurowe i elektronowe?

- 4) Do obliczeń zależności wydajności fotogeneracji nośników ładunku od natężenia pola elektrycznego przedstawionych w rozdziale 5 Autor wykorzystał teoretyczne modele Onsagera i Sano-Tachiya-Noolandi-Hong zakładając trzy różne rodzaje funkcji rozkładu odległości termalizacji. Parametrem charakterystycznym tych funkcji jest odległości początkowa.

Czy dla każdej z tych funkcji rozkładu najbardziej prawdopodobną odległością, z której zachodzi dysocjacja jest właśnie ta początkowa odległość?

Niezależnie od moich krytycznych uwag dobrze oceniam pracę doktorską mgr Karola Falkowskiego. Doktorant pisząc pracę wykazał się dobrą wiedzą i znajomością publikacji dotyczących elektroluminescencji i fotogeneracji nośników ładunku w materiałach molekularnych. Część pracy opisana w rozdziałach 5, 6 zawiera wiele ciekawych wyników badań dotyczących mechanizmów wygaszania fotoluminescencji. Szczególnie wartościowa jest wnikliwa analiza wyników obliczeń wydajności fotogeneracji nośników ładunku wykonanych z wykorzystaniem klasycznych modeli Onsagera i Sano-Tachiya-Noolandi-Hong oraz symulacji komputerowych. Dorobek naukowy Doktoranta obejmuje 6 publikacji, w których w jednej widnieje on jako pierwszy autor. Czasopisma, w których ukazały się te prace notowane są na Liście Filadelfijskiej i punktowane są wysoko na listach Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Karola Falkowskiego spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i zwracam się do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr Karola Falkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. inż. Jarosław Jung

