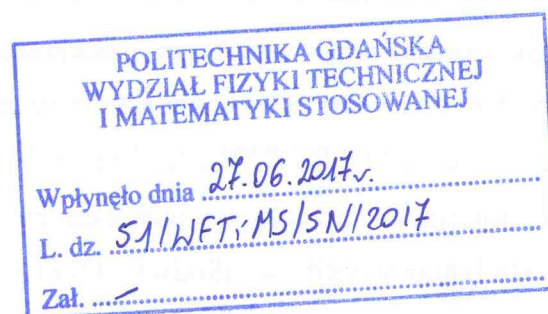


Dr hab. inż. Jerzy Karpiuk
Instytut Fizyki PAN
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46



Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Mroza "*Photophysical processes in the selected white organic light-emitting diodes*" (tytuł w jęz. polskim "Procesy fotofizyczne w wybranych organicznych białych diodach elektroluminescencyjnych") wykonanej pod kierownictwem dr hab. inż. Waldemara Stampora, prof. nadzw. Politechniki Gdańskiej (promotor) i dr Chiary Botty (współpromotor)

Wytwarzanie światła białego przez źródła nietermiczne na bazie materiałów organicznych jest zagadnieniem skupiającym uwagę wielu grup badawczych i laboratoriów przemysłowych. O skali złożoności i trudności tego problemu świadczy nie tylko znacznie wolniejszy niż zakładano jeszcze 10 lat temu postęp w rozwoju technologii organicznych urządzeń luminescencyjnych (OLED), ale także fakt, że pomimo wieloletnich wysiłków znanych jest obecnie jedynie niewiele związków chemicznych, których cząsteczki w specyficznych warunkach, w tym także w warunkach pobudzenia elektrycznego, są w stanie emitować białą fluorescencję lub fosforescencję. Po części, taki stan rzeczy wynika z niedostatecznego jeszcze poznania procesów prowadzących do emisji białego światła oraz ich związków ze strukturą molekularną emiterów. Badania opisane w rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Wojciecha Mroza dotyczą takich właśnie procesów i mieszczą się w aktualnym nurcie poszukiwań rozwiązań prowadzących do stworzenia efektywnych białych organicznych diod luminescencyjnych (WOLED). Ścisłej ujmując, przedmiotem badań Doktoranta są zjawiska fotofizyczne w diodach OLED wykorzystujących emitery organiczne o strukturze dendrymerycznej oraz emitery metaloorganiczne w postaci kompleksów lantanowców i kompleksów metali przejściowych. Problematyka rozprawy jest silnie osadzona w pracach badawczych prowadzonych w grupie dr Chiary Botty.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Wojciecha Mroza jest napisana w języku angielskim, liczy 117 numerowanych stron i składa się z dwóch części, wstępnej, stanowiącej wprowadzenie do zjawisk związanych z elektroluminescencją układów

organicznych, oraz zasadniczej - obejmującej prezentację i dyskusję wyników własnych. Część wstępna jest podzielona na cztery rozdziały (3-6), obejmuje krótką historię badań i rozwoju diod OLED i WOLED, listę publikacji Autora rozprawy (28 pozycji), wprowadzenie do fotofizyki układów molekularnych badanych w rozprawie, wprowadzenie do elektroluminescencji w diodach OLED i WOLED ze szczególnym uwzględnieniem wytwarzania światła białego oraz przegląd parametrów i wielkości używanych do charakteryzowania i opisu właściwości organicznych diod luminescencyjnych. Część prezentującą wyniki własne Doktoranta otwiera rozdział 7, opisujący używane w pracy materiały, sposób przygotowywania próbek, urządzenia i układy aparaturowe wykorzystywane w badaniach oraz procedury pomiaru wielkości fotofizycznych i elektrochemicznych. Zasadniczą część pracy stanowi rozdział 8, w którym Autor przedstawia i omawia wyniki zastosowania trzech koncepcji wytwarzania białego światła w diodach WOLED, po czym następuje krótkie podsumowanie i podziękowania. Rozprawę zamykają dwa dodatki poświęcone obliczaniu na podstawie widma emisji wskaźnika oddawania barw i wyprowadzeniu podstawowych wielkości charakteryzujących efektywność działania diod OLED oraz wykaz cytowanego piśmiennictwa zawierający 159 pozycji.

Przystępując do oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. W. Mroza trzeba zauważyć, że trudno w niej doszukać się klarownego sformułowania celu pracy. Daje się on oczywiście z rozprawy bez trudu wyczytać, wyraźna jest także logika jego osiągnięcia, niemniej jednak oczekiwałbym od Autora naprawienia tego mankamentu podczas obrony. Przechodząc do treści rozprawy odnotujmy, że w części wstępnej Autor omówił podstawowe pojęcia i koncepcje fotofizyczne używane w rozprawie do opisu fotofizyki cząsteczek organicznych i wyjaśniania badanych zjawisk w diodach WOLED, mechanizmy międzycząsteczkowego przeniesienia energii, podstawy fotofizyki ekscymerów i ekscypleksów, sprzężenie spin-orbita, fotofizykę kompleksów lantanowców i wybrane zagadnienia z zakresu fotofizyki organicznych ciał stałych: stany jonowe w organicznych ciałach stałych, model Onsagera dysocjacji/rekombinacji par ładunku oraz anihilację tryplet-tryplet i oddziaływania tryplet-polaron. Oceniając prezentację tych zagadnień jako poprawną, trzeba odnotować pewną nierównowagę w ich doborze, w tym przede wszystkim pominięcie wprowadzenia do fotofizyki kompleksów metali przejściowych, a także wskazać na zbyt ogólnikową narrację, często jedynie w zarysach nawiązującą do przedstawianych w rozprawie wyników Autora. Niektóre, istotne dla rozprawy zagadnienia są potraktowane fragmentarycznie lub powierzchownie, np. podręcznikowemu omówieniu poziomów energetycznych lantanowców

nie towarzyszy przedstawiony na podobnym poziomie opis mechanizmu efektu antenowego prowadzącego do wydajnej emisji kompleksów lantanowców i procesu przenoszenia energii. Znacznie lepsze wrażenie pozostawia lektura wprowadzenia do struktur i technologii wytwarzania wielowarstwowych diod OLED, gdzie mgr inż. W. Mróz wyjaśnił szczegółowo, ale i na przystępnym poziomie, charakter, budowę i funkcje poszczególnych elementów diod OLED, a także krótkiego przeglądu koncepcji wytwarzania światła białego w organicznych diodach luminescencyjnych (diodach WOLED). Omówione koncepcje koncentrują się na uzyskiwaniu światła białego poprzez mieszanie różnych barw światła emitowanego przez dwie lub trzy różne substancje zawarte w jednej lub w różnych warstwach diody, i w tym zakresie, może z wyjątkiem hybrydowych diod WOLED, w zasadzie w pełni odzwierciedlają podejścia znane z literatury. Marginalnie w tym przeglądzie potraktowano natomiast (elektro)luminescencję pojedynczych substancji/cząsteczek zdolnych do emisji światła białego, która w ostatnich latach jest przedmiotem bardzo żywego zainteresowania szeregu grup badawczych na świecie. Odnosząc się ogólniej do cytowanej literatury przedmiotu należy stwierdzić, że, mimo, iż jest podana dość skrupulatnie, to jednak nie sposób nie odnieść wrażenia, że Doktorant istotnie zawęził piśmiennictwo cytowane w rozprawie do okresu sprzed 2012 r. Prace z lat 2012 - 2015 (w sumie 14 pozycji) są wprowadzone także cytowane, ale do 11 z nich Autor odwołuje się w krótkim zarysie historii rozwoju diod OLED, a 3 pozostałe są pracami, w których mgr inż. W. Mróz jest współautorem. Starannie, także z dydaktycznego punktu widzenia, przedstawił natomiast Autor podstawowe pojęcia i parametry służące do opisu diod OLED jako źródeł światła oraz charakteryzowania ich efektywności oraz właściwości elektrycznych i optycznych, pokazując w załącznikach do rozprawy praktyczne metody obliczania niektórych z nich, łącznie ze tabelaryzowanymi wartościami używanych w tym celu funkcji. Omawiane wielkości zostały trafnie dobrane z punktu widzenia późniejszego wykorzystania do opisu zjawisk i diod OLED w rozprawie. Warto wskazać, że z pozoru podręcznikowa zawartość tej części rozprawy staje się też niekiedy dla Autora pretekstem do dygresji na temat istotnych problemów w rozwoju technologii OLED i sposobów ich rozwiązywania. Na podkreślenie zasługuje też przedstawienie procedury wyznaczania wskaźnika oddawania barw, przy użyciu której można określać ten ważny parametr obliczeniowo, jedynie na podstawie widma emisji źródła światła.

W części doświadczalnej rozprawy Autor przedstawił wyniki badań procesów fotofizycznych w wybranych organicznych diodach luminescencyjnych emitujących światło białe. Badania obejmowały trzy koncepcje wytwarzania białego światła poprzez połączenie

emisji różnych chromoforów organicznych i metaloorganicznych, w tym zarówno z monomerów, jak i z ekscymerów. W pierwszej z nich użyto dendronów - quasi-monomolekularnych struktur dendrymerycznych w kształcie klina z wbudowanymi chromoforami pyrenowymi emitującymi światło niebieskie (monomery) lub zielone (ekscymery) i jednocześnie stanowiącymi donory energii do dołączonych do struktury dendronu pochodnych styrenowych kationu pirydyniowego (ang. *styrylpyridinium*, nie *styrylpiridinium*, str. 49), które są źródłem czerwonej emisji. W wyniku umieszczenia odpowiedniej mieszaniny dendronów oraz ich podjednostek donorowych w matrycy bipolarnej uzyskano wartościowy wynik w postaci elektroluminescencji o współrzędnych chromatycznych bliskich czystej bieli. W ramach drugiej koncepcji Autor uzyskał białą elektroluminescencję o nieco wyższej temperaturze barwowej wykorzystując połączenie zielonej i czerwonej luminescencji β -diketonianowych kompleksów terbu i europu z niebieską emisją matrycy złożonej z mieszaniny poli-N-winylokarbazolu (PVK) i 2-(4-bifenylilo)-5-(4-tert-butylofenylo)-1,3,4-oksadiazolu (PBD). W tej części rozprawy mgr inż. W. Mróz zbadał też fotofizykę i elektroluminescencję wspomnianych kompleksów lantanowców. Ponadto, przeanalizował zachodzące w diodzie OLED procesy transferu energii między matrycą a kompleksami europu i korzystając z modelu dyfuzji ekscytonu wyznaczył parametry dyfuzji (współczynnik i długość drogi dyfuzji) ekscytonów singletowych. W trzeciej koncepcji białej diody OLED Autor użył wybranych kompleksów platyny z pochodnymi dipirydylobenzenu. Scharakteryzował fotofizykę tych kompleksów w dichlorometanie oraz ich elektroluminescencję w warstwach i w matrycy PVK:PBD. Zależność widma luminescencji od stężenia Doktorant przypisał tworzeniu się ekscymerów tych kompleksów, a następnie wykorzystał mieszanie emisji monomerów i ekscymerów z emisją emitera niebieskiego (PFO) do wytwarzania białego światła w dwuwarstwowej diodzie WOLED. Zastosowanie struktury dwuwarstwowej znacząco poprawiło zewnętrzną wydajność kwantową i skuteczność świetlną otrzymanego źródła światła. Rozważania na temat przyczyn zmienności tych parametrów w zależności od gęstości prądu z wykorzystaniem modeli anihilacji tryplet-tryplet, oddziaływania ekscytonów trypletowych z polaronami i dysocjacji par ładunku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego doprowadziły do wniosku o dominującej roli anihilacji T-T w tej zmienności.

Syntezy kompleksów lantanowców i platyny zostały opisane w pracach, których współautorem jest mgr inż. W. Mróz, a synteza dendronów - w artykule z grupy dr Chiary Botty. Rozprawa nie zawiera danych na temat stopnia czystości, metod oczyszczania lub

charakteryzacji, a także struktury molekularnej badanych emiterów. Informacje na temat struktury dendronów, w tym w szczególności dane dotyczące orientacji i odległości donorów i akceptorów byłyby pomocne w ocenie wniosków Autora na temat mechanizmu i prawdopodobieństwa przeniesienia energii w obrębie dendronu i między dendronami. Bardziej szczegółowo i, co ważne, w sposób umożliwiający odtworzenie, Doktorant opisał procedury wykonania próbek i diod OLED. Szkoda, że opis tych procedur jest skondensowany do formy stosowanej w czasopismach naukowych, gdyż rozprawa doktorska jest najlepszym miejscem, gdzie można (i warto) opisać szczegółowo wszystkie istotne szczegóły przeprowadzanych doświadczeń, łącznie z - jakże często pouczającymi - niepowodzeniami. Ta sama uwaga odnosi się też do zawartych w rozprawie opisów doświadczeń i pomiarów, w tym w szczególności do pomiarów fotoluminescencyjnych, których metodykę opisano dość ogólnikowo (np. brak szczegółowych informacji na temat pomiarów z użyciem sfery całkującej, brak oceny błędu wyznaczanych wydajności kwantowych luminescencji, zbiorczo (str. 55) wymienione wzorce wydajności kwantowej, bez przypisania do poszczególnych pomiarów). Ta ogólnikowość opisu pomiarów luminescencji kontrastuje z podobnie zwartym objętościowo, ale bardziej skrupulatnym opisem pomiarów elektrochemicznych.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w trzech artykułach w renomowanych czasopismach naukowych *ChemPhysChem*, *PCCP* i *J. Mater. Chem.* [pozycje 56, 60 i 100 w spisie cytowanego piśmiennictwa, wg informacji z Web of Science z 19.06.2017 artykuł opublikowany w *J. Mater. Chem.* ma 46 cytowań] w latach 2009 - 2011 i fakt ten należy uwzględnić w ocenie rozprawy złożonej w roku 2017. Z tego punktu widzenia rozprawa doktorska mgr inż. Wojciecha Mroza zawiera szereg ciekawych i wartościowych wyników stanowiących elementy nowości naukowej. Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

- podjęcie poszukiwań i badania układów molekularnych zdolnych jako pojedyncze cząsteczki lub agregaty do emisji światła białego;
- odkrycie wielokolorowej (wielopasmowej) fluorescencji wielochromoforowych cząsteczek dendronów, wykorzystanie dendronów w matrycy PVK jako emitera w diodzie WOLED oraz wyjaśnienie mechanizmu tworzenia stanów wzbudzonych i przepływu energii w tym układzie;

- opracowanie diody WOLED na bazie wybranych kompleksów lantanowców w matrycy PVK:PBD i zbadanie kinetyki przenoszenia energii między matrycą a kompleksami europu z uwzględnieniem dyfuzji ekscytonów do akceptorów;
- opracowanie dwuwarstwowej diody WOLED na bazie kompleksów platyny i analiza mechanizmów odpowiedzialnych za spadek wydajności kwantowej tego urządzenia;
- uzyskanie elektroluminescencji w diodach WOLED o parametrach bliskich czystej bieli.

Chciałbym podkreślić, że multidyscyplinarny charakter badań opisanych w rozprawie wymagał od Doktoranta szerokiej wiedzy z różnych dziedzin (m.in. fizyka, chemia, inżynieria materiałowa). W rozprawie mgr inż. W. Mróz zamieścił wyniki pomiarów wykonanych za pomocą wielu metod spektroskopowych, elektrochemicznych, elektrycznych, pomiarów grubości, a także pomiarów fotometrycznych, a sposób ich przedstawienia dowodzi znajomości tych metod przez Doktoranta i umiejętności ich zastosowania we własnych badaniach. Dodatkowo, wykorzystanie trzech różnych rodzajów substancji luminescujących: cząsteczek organicznych, kompleksów metali ziem rzadkich oraz kompleksów metali przejściowych wymagało wiedzy na temat ich istotnie różnej fotofizyki. Rozprawa mgr inż. Wojciecha Mroza jest interesująca, starannie napisana dobrym językiem angielskim. Z obowiązku recenzenta wspomnę jedynie o drobnych mankamentach, takich jak (nieliczne) kalki z jęz. polskiego, np. "*processes (..) occur in two specialized in their purposes materials*" (str. 33), "*obtained three numbers X, Y, Z are known as...*" (str. 41), drobne niezręczności językowe, np. "*names of electrons*" (str. 15), "*was excited by monochromated xenon lamp*", czy użycie przedimków, które w pewnych przypadkach zastosowałbym inaczej.

Poza podanymi wyżej uwagami krytycznymi należy jeszcze wspomnieć o zauważalnie różnym zakresie charakteryzacji właściwości i opisu procesów w diodach WOLED badanych w ramach różnych koncepcji wytwarzania światła białego (węższy w przypadku dendronów, szerszy dla kompleksów metali). Należy również odnotować zbyt powierzchowną moim zdaniem analizę procesów fotofizycznych zachodzących w badanych kompleksach metali. Na przykład, nie znalazłem w rozprawie danych na temat energii stanów trypletowych ligandów, z których następuje przeniesienie energii do jonów lantanowców. Brak także satysfakcjonującego wyjaśnienia przyczyn różnicy w podawanych wydajnościach kwantowych kompleksu terbu (1,5% w CH₂Cl₂, 5% w cienkiej warstwie, 55% w fazie stałej - proszku, Tabela 8.2.1). Dyskusja mechanizmu tworzenia się stanów wzbudzonych kompleksów Tb ogranicza się do wskazania pułapkowania ładunku (charge trapping) jako procesu prowadzącego do powstawania stanów wzbudzonych. W dyskusji procesów

przeniesienia energii z matrycy do kompleksów Eu Autor milcząco poczynił przynajmniej dwa założenia. Po pierwsze, że przenoszenie energii zachodzi zgodnie z mechanizmem Förstera, a po drugie - że w procesie przenoszenia energii biorą udział jedynie eskcytony singletowe. Brak natomiast uzasadnienia tych założeń. I uwaga ogólna: prezentacja i dyskusja wyników badań opisanych w rozprawie obficie czerpie z trzech wspomnianych wyżej artykułów, w których wyniki te opublikowano. Wspomniane artykuły są wieloautorskie i tylko w jednym z nich, dotyczącym kompleksów platyny, mgr inż. W. Mróz jest autorem korespondencyjnym (jednym z trzech). Z rozprawy nie wynika, jaki był wkład własny Autora w przygotowanie obiektów do badań oraz przeprowadzenie poszczególnych doświadczeń i pomiarów. Byłbym zobowiązany za ustosunkowanie się do tych uwag przez Autora podczas obrony.

Reasumując, chciałbym podkreślić, że przedstawione wyżej uwagi krytyczne nie umniejszają mojej pozytywnej oceny przedstawionej rozprawy, która jest poprawnie sporządzonym studium spełniającym standardy prac doktorskich. Zamierzenia i cele badawcze rozprawy zostały zrealizowane, a Doktorant uzyskał szereg oryginalnych i interesujących wyników, które potrafił wykorzystać do budowy ogólniejszych wniosków i hipotez. Recenzowana rozprawa zawiera elementy naukowej nowości i istotności.

W konkluzji pragnę poinformować Radę Naukową Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, że mgr inż. Wojciech Mróz w swojej pracy doktorskiej spełnił naukowe, formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Opierając się na przedstawionej rozprawie i dorobku naukowym Doktoranta potwierdzam, że jest on naukowcem zdolnym do samodzielnego prowadzenia badań naukowych i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Wojciecha Mroza do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



Jerzy Karpiuk, Warszawa, 20.06.2017

