

Prof. dr hab. Bolesław Kozankiewicz

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Warszawa, 29.07.2019

Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Wpłynęło dnia 01-08-2019

L. dz. 64/WFT/MS/SN/2019

## Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Daniela Pelczarskiego

zatytułowana:

### *Elektro- i magnetomodulacja dysocjacji ekscytonów w organicznych układach jednoskładnikowych i dwuskładnikowych typu donor elektronu – akceptor elektronu*

Rozprawa doktorska mgr Daniela Pelczarskiego dotyczy zagadnień związanych z fotogenerowaniem nośników ładunku w organicznym ciele stałym. Tematyka taka jest kontynuacją badań prowadzonych w Katedrze Fizyki Molekularnej Politechniki Gdańskiej od wielu lat, początkowo pod kierunkiem prof. dra hab. Jana Kalinowskiego, a obecnie pod kierunkiem dra hab. inż. Waldemara Stampora. Jest to tematyka ważna aplikacyjnie, bowiem zrozumienie mechanizmów dysocjacji stanów wzbudzenia elektronowego na pary elektron-dziura oraz rekombinacji nośników ładunku powinno przyczynić się do wskazania kierunku polepszenia parametrów organicznych diod elektroluminescencyjnych i ogniw fotowoltaicznych.

Konstrukcja rozprawy ma formę tradycyjną. W rozdziale 1 określone są cele pracy, rozdziały 2, 3 i 4 poświęcone są opisowi używanych modeli teoretycznych (65 stron), rozdziały 5 i 6 zawierają właściwą część pracy, tzn. opis szczegółów doświadczalnych oraz wyniki badań i ich analizę (razem stron 73). Podsumowanie i wnioski zawiera rozdział 7 (4 strony). Rozprawa jest obszerna (156 stron), a autor cytuje aż 192 artykuły. Rozbudowany w rozprawie opis modeli teoretycznych jest uzasadniony, pozwala lepiej zrozumieć złożoność obserwacji doświadczalnych.

Próbki do badań otrzymywano w komorze próżniowej napyłając na elektrody warstwy materiału organicznego: warstwy transportujące dziury (m-MTDATA, 2TNATA lub TPD) lub/ oraz warstwy transportujące elektrony (BCP lub BPhen). Grubość napyłanych warstw (w zakresie dziesiątek-setek nanometrach) dobierano zależnie od doświadczenia, uwzględniając wymaganą głębokością wnikania światła o odpowiedniej długości fali. Na rysunku 5.2.1, przedstawiono schemat napyłanych warstw. Na tym rysunku, jak i w opisie, zabrakło mi podania wymiarów poprzecznych napyłanych próbek. Próbki badane były w powietrzu, w temperaturze pokojowej. W odniesieniu do badań prądowych i optycznych zabrakło mi próby odpowiedzi na dwa pytania. Wiadomym jest iż fotoprąd generowany w materiałach organicznych zwykle silnie zależy od struktury warstw – brak informacji czy podjęto próby wygrzewania napyłanych warstw w atmosferze gazu szlachetnego, tak aby uzyskać bardziej

zrelaksowane struktury? Materiały organiczne w atmosferze zawierającej tlen zwykle łatwo ulegają utlenieniu, szczególnie pod wpływem światła które przenosi cząsteczki do ich stanu trypletowego. Czy doktorant wziął pod uwagę możliwość „starzenia” się próbek?

Mając opanowaną technikę otrzymywania jednoskładnikowych oraz dwuskładnikowych warstw zawierających donory i akceptory elektronu wykonano szeroko zakrojone badania dysocjacji stanów elektronowo wzbudzonych. Rejestrowano sygnały fotoluminescencji i fotoprądu umieszczając próbki w stałym i modulowanym polu elektrycznym oraz magnetycznym. Godnym zauważenia jest zastosowanie detekcji fazoczułej podczas rejestracji elektromodulowanej i magnetomodulowanej fotoluminescencji, co znacząco poprawiło stosunek sygnału do szumu, pozwalając mierzyć inaczej niemierzalne (bo silnie zaszumione) zmiany sygnału. Wyniki badań przeanalizowano dopasowując je umiejętnie do znanych modeli teoretycznych. Należy podkreślić, że wyniki badań zamieszczone w rozprawie opublikowano w 5 pracach w bardzo dobrych, recenzowanych przez międzynarodowych specjalistów, czasopismach naukowych (o IF  $\approx 3,5$ ). Jest to niezależne od mojej recenzji potwierdzenie ważności badań i prawidłowej interpretacji wyników.

Nie będę streszczał zawartości rozprawy, ograniczę się jedynie do wymienienia najważniejszych w mojej ocenie wyników, będących zarazem najważniejszymi osiągnięciami pracy:

- W jednoskładnikowych warstwach transportujących dziury długości dyfuzji ekscytonów singletowych wyznaczone metodami fluorescencyjną i prądową okazały się być zgodne, co sugeruje iż dysocjacja ekscytonów zachodzi w pobliżu elektrody dodatniej;
- W układach dwuskładnikowych dla których fluorescencja ma charakter ekscypleksowy, dwumolekularne stany wzbudzone są wygaszane polem elektrycznym, przy czym dysocjują kompleksy spotkaniowe;
- Opis separacji par elektron-dziura wymaga użycia modelu zakładającego ruch dyfuzyjny nośników ładunku, takich jak modele Onsagera lub Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga;
- Pary elektron-dziura o krótkim promieniu dominują w procesie wygaszania fotoluminescencji, podczas gdy pary o długim promieniu dają dominujący wkład do fotoprądu;
- Obserwowany wpływ zewnętrznego pola magnetycznego przypisano modulacji oddziaływań nadsubtelnych (obniżających szybkość przejść międzysystemowych) oraz, na skali oddziaływań subtelnych, rozpraszaniem nośników ładunku na wzbudzonych stanach trypletowych (prowadząc do kreacji trionów).

Obszerne wyniki badań są starannie opisane a przedstawiona interpretacja budzi zaufanie. Odniosłem wrażenie że mgr Pelczarski dobrze rozumie modele teoretyczne stosowane do interpretacji wyników. Mam tylko drobne uwagi krytyczne nie wpływające na pozytywną ocenę pracy. Wymienię je poniżej.

Wszystkie wyniki doświadczalne obarczone są większym lub mniejszym błędem ich wyznaczenia. Na wielu rysunkach błąd pomiarowy został zaznaczony ale na szeregu rysunkach go brak a punkty pomiarowe układają się zadziwiająco precyzyjnie wzdłuż gładkich zależności, bez rozrzutu doświadczalnego. Przykładem może być rys. 6.2.14, gdzie przedstawione zmiany magnetofotoluminescencji są znikomo małe, na poziomie kilku promili. Czyżby pomiary były tak precyzyjne?

Mój sprzeciw budzi interpretacja pomiaru sygnału magnetofotoprądu przedstawiona na rys. 6.1.16 (i opisana na str. 119). Światło diody laserowej 532 nm (jeżeli poprawne jest widmo fosforescencji przedstawione na wymienionym rysunku, a przerysowane z publikacji [160]) nie może wzbudzać ekscytonów tripletowych, przynajmniej bezpośrednio. Fotony o tej długości fali mają za niską energię, poniżej energii przejścia  $S_0 \rightarrow T_1$ . Zgodnie z rysunkiem triplety można wzbudzić używając światła o długości fali krótszej niż ok. 460 nm.

Na str. 86 zamiast „przed „okiem” fotopowielacza” powinno być „przed fotokatodą fotopowielacza”.

Na str. 91 na rys. 5.3.6 linię dla ujemnych wartości  $\alpha^{-1}$ , jako nierzeczywistych, lepiej byłoby zaznaczyć inaczej, np. linią przerywaną.

Do dobrego zwyczaju (wymaganego przez redakcje wszystkich czasopism naukowych) należy numeracja rysunków zgodna z kolejnością ich opisu w tekście. Ta zasada w rozprawie kilkakrotnie nie była respektowana, np. opis rysunku 6.2.2 pojawia się w tekście na str. 122 podczas gdy opis rys. 6.2.1 dopiero na stronie 124.

Podsumowując. Autor wykonał dużą pracę, realizując szereg trudnych i długotrwałych doświadczeń popartych starannym dopasowaniem do zależności teoretycznych, a uzyskane wyniki uważam za ciekawe i wartościowe. Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Daniela Pelczarskiego, zatytułowana „*Elektro- i magnetomodulacja dysocjacji ekscytonów w organicznych układach jednoskładnikowych i dwuskładnikowych typu donor elektronu – akceptor elektronu*”, spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania (§ 6 ust. 3, 4, 5 i 6 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, ...). Stawiam wniosek o dopuszczenie Pana magistra inż. Pelczarskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.