Prof. dr hab. Tomasz Martyński,
e-mail: tomasz.martynski@put.poznan.pl

Poznań, 16 marca 2024 r.

Recenzja pracy doktorskiej

mgr. Nícolas Oliveira Decarli

pod tytułem „Analysis of interactions in donor-acceptor compounds and their application in organic light-emitting diodes (OLEDs)" zrealizowanej w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej,

której promotorem jest prof. dr hab. inż. Przemysław Data

a promotorem pomocniczym dr inż. Piotr Pander

Najważniejsze wyzwanie, jakie stoi przed ludzkością to ochrona środowiska naturalnego planety przed postępująca degradacją związaną z działalnością człowieka. Jednym z działań jakie są podejmowane to ograniczenie emisji ciepła i generowanie energii z odnawialnych źródeł. Ważnym elementem jest stosowanie ekologicznych źródeł światła – diod emitujących światło (LED) oraz ogniw fotowoltaicznych (PV). Pomimo że najbardziej wydajne i trwałe są urządzenia optoelektroniczne oparte na nieorganicznych półprzewodnikach, to największe komercyjne zastosowania mają te, które wykorzystują organiczne półprzewodniki. Kilka przyczyn powoduje przewagę organicznych materiałów półprzewodnikowych. Najważniejszą z nich jest nieomal nieograniczona możliwość syntezowania nowych związków o dobrze zaprojektowanych właściwościach ale i prostota oraz energooszczędność produkcji diod świecących czy ogniw fotowoltaicznych. Niebagatelną zaletą jest też nikła toksyczność dla środowiska naturalnego stosowanych organicznych materiałów.

Nowoczesne organiczne źródła światła (nazwy komercyjne: OLED, PLED, QLED, AMOLED) oraz wiele innych urządzeń optoelektronicznych (organiczne ogniwa fotowoltaiczne OPV) wymagają sprawnych energetycznie, stabilnych chemicznie i fizycznie cząsteczek organicznych o wydajnej konwersji energii elektrycznej na energię emitowanych fotonów (LED) lub odwrotnie (PV). Dla wydajnej elektroluminescencji istotne jest wykorzystanie wszystkich wzbudzonych stanów energetycznych cząsteczek w promienistych

przejściach do stanów podstawowych. W cząsteczkach emitujących światło istnieje kilka ścieżek migracji energii, które można wzmacniać dla uzyskania najwyższej sprawności diody świecącej. Zasadniczą rolę odgrywa struktura cząsteczek oraz organizacja molekularna warstw emitujących światło. Istotną cechą materiałów organicznych stosowanych w optoelektronice jest ich długoczasowa stabilność fizyczna i chemiczna. Projektowaniem, syntezą i charakteryzacją nowych materiałów zajmują się liczne grupy badawcze na całym świecie a zwłaszcza centra badawczo-rozwojowe (R&D) korporacji elektronicznych.

Praca doktorska mgr. Nícolas Oliveira Decarli stanowi wkład w zrozumienie zjawisk fizycznych zachodzących w badanych grupach luminezujących molekuł organicznych złożonych z części donorowej i akceptorowe (D-A). Rozprawa doktorska powstała na podstawie czterech współautorskich prac, z których dwie ukazały się w roku 2023 i 2022 w znaczącym czasopiśmie naukowym J. Mater. Chem. C (IF: 6.4) a dwie kolejne są przygotowywane do druku. Prawdopodobnie z uwagi na wielu współautorów oraz nie uczestniczenie Doktoranta we wszystkich stosowanych metodach badawczych rozprawa doktorska została zredagowana w sposób klasyczny. Zawiera się na 137 ponumerowanych stronach ze spisem treści, rysunków, tabel i stosowanych skrótów. Część merytoryczna rozpoczyna się od rozdziału *Abstract*, po którym następuje *Introduction* (rozdział 2), *Methodology* (rozdział 3), *Compounds* (rozdział 4), *Results* (rozdział 5), *Conclusions* (rozdział 6) i *References* (rozdział 7). Najważniejsze części rozprawy doktorskiej zawarte są na 82 stronach, na których dużo miejsca zajmują tabele i często całostronicowe rysunki (14 tabel i 88 rysunków).

Rozdział *Introduction* jest ogólnikowym wprowadzeniem w elektronikę molekularną oraz prostym opisem procesów fotoluminescencyjnych zachodzących w cząsteczkach organicznych. Trudno na tej podstawie zdobyć głębszą wiedzę na temat zjawisk fizycznych zachodzących w badanych przez Doktoranta układach molekularnych czy nabrać opinii na temat poziomu ich znajomości przez Doktoranta.

Podobnie ogólnikowy charakter ma rozdział *Methodology*. Związki, które charakteryzował Doktorant zostały zsyntezowane przez grupy współpracujące z zespołem badawczym promotora prof. Przemysława Daty. Z tego powodu w dysertacji doktorskiej nie ma informacji o syntezie i czystości badanych związków.

Doktorant nie określił jednoznacznie motywacji i celu swoich badań. Informacje o przyczynach i celach są rozproszone na wiele miejsc w rozdziale *Results* a czytelnik

dowiaduje się o przyczynach wykonywanych pomiarów analizując przedstawione wyniki i ich interpretację.

Najważniejszą część rozprawy doktorskiej stanowi rozdział 5. *Results*. Został on podzielony na 4 części charakteryzujące cztery typy badanych związków, które są układami donor-akceptor. Każdy z rozdziałów stanowi osobną część z zastosowaniem tych samych metod elektrochemicznych i spektroskopowych służących do identyfikacji mechanizmów transferu energii i ładunku pomiędzy donorem a akceptorem, które prowadzą do emisji światła. W przypadku trzech pierwszych układów Doktorant wytwarzał i charakteryzował laboratoryjne modele OLED, w których warstwy emitujące światło (EML) stanowiły badane cząsteczki D-A umieszczone w małych stężeniach w matrycy CBP i Zeonex lub też tworzyły samoistny film układów D-A. Był to sprawdzian potencjału aplikacyjnego badanych układów. Każdy z czterech rozdziałów kończy się podsumowaniem.

Rozdział 5.1 przedstawia nie publikowane wyniki badań układów D-A izomerów metylowych pochodnych triazolopirydyny (PyBTA) połączonych z trzema różnymi donorami (PTZ, PXZ, DPA) sprawdzając jak położenie grupy CH3 wpływa na wydajność procesu (thermally activated deylayed fluorescence – TADF). Elektrochemicznie wyznaczono poziomy HOMO i LUMO badanych układów, wyznaczono różnicę energii między najniższymi stanami singletowymi i trypletowymi. Konformery aksialne i ekwatorialne PyBTA z donorami scharakteryzowano szczegółowo metodami spektroskopii optycznej a zwłaszcza wnoszącej istotne informacje o ścieżkach transferu i szybkości przekazywania energii i ładunku impulsowymi metodami czasowo-rozdzielczych pomiarów emisji światła.

Najważniejszym testem przydatności badanych pochodnych triazolopirydyny z donorami było wytworzenie laboratoryjnych modeli OLED w procesie mokrym (nanoszenie badanych układów poprzez powlekanie obrotowe z roztworów w celu wytworzenia warstw emitujących światło (EML) oraz termicznie nanoszonych warstw elektrodowych. Nie jest zaskoczeniem, że właściwości spektralne a zwłaszcza wydajności fotoluminescencji w roztworach zasadniczo różnią się od tych dla OLED.

Druga część rozprawy mgr. N. O. Decarli jest prezentacja wyników charakteryzacji pochodnych acenaftopirydo[2,3-b]pirazyny (NQPy) w publikacji "Multifunctional Properties of D-A Luminophores Based on Acenaphtopyrido[2,3-b]pyrazine Core: Photophysics, Photochemistry, and Efficient Solution-Processed OLEDs" (J. Mater. Chem. C, 2023). Doktorant skupia się na analizie relacji struktura-właściwość układów D-A NQPy z 8. różnymi

donorami (fenotiazyna (PTZ), fenoksazyna (PXZ), dimetyloakrydyna (DMAC), difenyloakrydyna (DPAC), difenyloamina (DPA), karbazol (CBZ), dihydrodibenzoazepina (DDA) oraz dibenzoazepina (IMD).

W tej części dysertacji doktorskiej wykazano, że pochodne NQPy realizują różne drogi migracji energii wzbudzenia, takie jak TADF, TTA, RTP, AIE oraz AIEE, w zależności od donora tak w roztworach izotropowych jaki i w warstwach EML diod świecących. Związki te zdolne są do generacji tlenu singletowego, co czyni je interesujące dla fototerapii medycznej. Podobnie jak w części pierwszej dysertacji tak i w tej najciekawsze są charakterystyki wykonanych modeli OLED wykazujący ich interesujące właściwości dla zastosowań. Badania wykonano w dwóch matrycach Zeonex i CBP z procedurą odgazowywania w celu sprawdzenia roli tlenu na parametry emisyjne diod.

Publikacja, której mgr N.O. Decarli jest drugim współautorem zawiera znacznie więcej danych a zwłaszcza wyników obliczeń kwantowo-mechanicznych (DFT), które w istotny sposób weryfikują wnioski na temat ścieżek migracji energii w badanych układach D-A. W wieloetapowych procesach fotofizycznych występujących w złożonych układach D-A znaczenie obliczeń kwantowo-mechanicznych jest nie do przecenienia. Należy wyciągnąć wniosek, że Doktorant nie wykonywał symulacji komputerowych skoro nie ujął ich w swojej rozprawie doktorskiej.

Trzecią część dysertacji mgr. N.O. Decarli stanowi prezentacja wyników charakteryzacji emiterów światła pochodnych tris(triazolo)triaziny (TTT) jako akceptora oraz trzech cząsteczek PTZ jako donorów. Cząsteczki D-A zostały zmodyfikowane przez dodanie grupy metylowej w dwóch różnych pozycjach: w łącznikach fenylowych łączących części D i A oraz w donorze dla zmiany sposobu przekazywania energii wzbudzenia. Wykazano występowanie AIEE, TADF, AIDF, AIE i RTP. Dodanie grup metylowych dało możliwość precyzyjnego dostrajania właściwości luminescencyjnych poprzez zmianę ścieżki przepływu energii. Jak podkreśla Doktorant układ D-A TTT-PTZ jest pierwszym emiterem, który w jednym związku wykazuje właściwości identyfikowane jako TADF, AIEE i AIDF.

Doktorant zastosował układy TTT-PTZ, TTT-PTZ-Me, TTT-CH3-PTZ jako warstwy EML w modelach OLED wytwarzane metodą powlekania obrotowego z zastosowaniem matrycy CBP i bez matrycy. Przeprowadził charakterystykę spektralną i wyznaczył najważniejsze parametry wytworzonych OLED.

Ostatnia, czwarta część dysertacji doktorskiej mgr. Nicolas Olivier Decarli zawiera wyniki pomiarów i ich interpretację dla układów D-A z emiterem dibenzofenazyną (JAP). Rozszerzoną wersją można znaleźć w publikacji „The regioisomeric effect on the excited-state fate leading to room-temperature phosphorescence or thermally activated delayed fluorescence in a dibenzo[a,j]phenazine -cored donor-acceptor-donor system.", *J. Mater. Chem. C* z 2022r., gdzie N.O. Decarli jest drugim współautorem. Pochodne JAP zostały podstawione 5. różnymi donorami tworząc układy D-A-D o różnych zawadach sterycznych. Pochodne JAP wykazują emisje światła typu TADF, TADF+RTP lub RTP, w zależności od typu donora i sposobu podstawienia. Osiągnięciem Doktoranta charakteryzacja spektralna 5. układów D-A-D w rozpuszczalnikach izotropowych.

Ostatni rozdział 6. dysertacji *Conclusions* to raczej podsumowanie całości wyników eksperymentów wchodzących w skład dysertacji. Jedynie ostatni akapit można uznać za wnioski wynikające z badań czterech różnych emiterów różnorako związanych z kilkoma typami donorów. Wydaje się, że pomimo dużego materiału doświadczalnego nie można wyciągnąć ogólnego, generalnego wniosku wskazującego drogę projektowania układów D-A o zadawalających właściwościach wymaganych dla komercyjnych zastosowań w źródłach światła OLED.

Analiza całej dysertacji doktorskiej N.O. Decarli skłania do zadania kilku pytań.

- Warstwy EML w OLED nie mają struktury monokrystalicznej, zatem możliwa jest duża różnorodność konformerów i agregatów cząsteczek D-A oraz różny wpływ lokalnego pola pochodzącego od otoczenia. Na ile analiza spektralna przedstawiona w dysertacji jest pełna? Czy nie należy rozszerzyć ilość modeli branych pod uwagę przy interpretacji widm?

- Czy są jakiś inne drogi migracji energii wzbudzenia, poza tymi prezentowanymi w dysertacji, prowadzące do maksymalizowania EQE (*External Quantum Efficiency*) i luminancji związane ze specyficzną budową cząsteczek? Czy pojawia się idea innej struktury budząca duże nadzieje na jeszcze lepsze parametry elektrooptyczne?

- W *Conclusions* brakuje podsumowania stabilności foto-fizycznej i foto-chemicznej badanych układów. Który z badanych układów lub ich kolejna modyfikacja jest najstabilniejsza i preferowana do zastosowań?

Stronę merytoryczną rozprawy doktorskiej mgr. N. O. Decarli należy pozytywnie ocenić za logiczne przedstawienie podjętego problemu badawczego, zwięzły opis bardzo obszernego materiału badawczego oraz jego interpretację. Można wyciągnąć wniosek, że Doktorant posiada szeroką wiedzę i znajomość złożonych procesów fizycznych zachodzących

w organicznych materiałach luminezujących. Całość przeprowadzonych badań został wykonany przez zespół naukowców z renomowanego w Polsce i na świecie ośrodka naukowego jakim jest grupa badawcza kierowana przez prof. dr hab. Przemysława Datę z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej we współpracy z ośrodkami zagranicznymi w tym z Brazylii i Japonii.

Część edytorska dysertacji zawiera dużo błędów oraz powtórzeń, nieprawidłowych zestawień wyników w tabelach w porównaniu z wielkością błędu.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że mgr Nicolas Olivier Decarli przedstawił oryginalne i wartościowe wyniki poparte wnikliwą analizą. Tematyka prac jest bardzo aktualna z uwagi na stałe poszukiwanie nowych, stabilnych materiałów dające szanse na technologiczne zastosowanie w komercyjnych produktach optoelektronicznych. Dużym atutem rozprawy jest kompleksowe przebadanie właściwości fotofizycznych i fotochemicznych czterech klas związków organicznych bez atomów ziem rzadkich. Zastosowane metod badawcze pozwoliły na wyciągnięcie wartościowych wniosków, poszerzenie wiedzy i głębszy wgląd w fizykochemię zachodzących procesów. Badane pochodne emiterów z kilkoma donorami różniące się zawadami sterycznymi ograniczającymi dynamikę molekularną pozwoliło na wykazanie, że możliwe jest łamanie kwantowego zakazu przejść międzysystemowych i powstawanie różnych ścieżek przekazywania energii w tym takich, które efektywnie zwiększają wydajność emisji światła i osiąganie dużych luminancji.

Dorobek publikacyjny Doktoranta jest duży, tak co do ilości publikacji (5 publikacji związanych tematycznie z migracja energii i ładunku w związkach organicznych), jak i poziomu, o czym świadczą czasopisma, w których zostały opublikowane. Pan mgr Nicolas Olivier Decarli udowodnił, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie i efektywnie współpracować w silnym zespole naukowym.

W moim przekonaniu przedłożona do oceny praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz.1669 z późn. zm.) z dnia 3 lipca 2018 roku i wnoszę o dopuszczenie mgr. Nicolas Olivier Decarli do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora