



Łódź, 31.01.2025

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pani mgr Alicji Zielińskiej

pt. *„Synteza i badanie właściwości heterocyklicznych emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) w organicznych diodach elektroluminescencyjnych ”*

Rozprawa doktorska pani mgr Alicji Zielińskiej została przygotowana w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych „Academia Scientiarum Thoruniensis” i zrealizowana pod opieką promotora, dr hab. Jacka Nowaczyka, prof. UMK, oraz promotora pomocniczego, dr Mariusza Bosiaka. Praca ta wpisuje się w niezwykle aktualny nurt badań nad nowoczesnymi materiałami do zastosowań w optoelektronice, a w szczególności nad emiterami TADF przeznaczonymi do organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED).

Pani mgr Alicja Zielińska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. W trakcie studiów doktoranckich wykazała się dużą aktywnością naukową, uczestnicząc w licznych projektach badawczych, współpracując zarówno z krajowymi, jak i zagranicznymi ośrodkami badawczymi. Jest współautorką wielu publikacji naukowych w prestiżowych czasopismach z zakresu chemii organicznej, optoelektroniki oraz nauk materiałowych. Jej prace spotkały się z dużym zainteresowaniem środowiska naukowego, czego dowodem są liczne cytowania oraz zaproszenia na konferencje naukowe, w tym międzynarodowe kongresy poświęcone technologii OLED.

W ramach swojej działalności badawczej pani Zielińska aktywnie uczestniczyła w projektach dotyczących syntezy nowych materiałów luminescencyjnych, badając ich potencjał w

aplikacjach optoelektronicznych. Otrzymała również kilka wyróżnień za swoje wystąpienia konferencyjne oraz nagrody za osiągnięcia naukowe na poziomie doktoranckim. Jej interdyscyplinarne podejście do badań, łączące aspekty chemii organicznej, fizykochemii i inżynierii materiałowej, czyni jej rozprawę istotnym wkładem w rozwój tej dziedziny.

Rozprawa doktorska liczy łącznie 128 stron i składa się z ośmiu rozdziałów: wprowadzenia, części literaturowej, części badawczej, podsumowania i wniosków, części eksperymentalnej, bibliografii oraz wykazów rysunków i tabel. Układ pracy jest spójny i zgodny z wymaganiami stawianymi rozprawom eksperymentalnym w dziedzinie nauk chemicznych. W części wprowadzającej autorka przedstawia motywację do podjęcia badań oraz ich znaczenie w kontekście rozwoju nowoczesnych technologii OLED. Część literaturowa obejmuje kompleksowy przegląd literatury dotyczącej emisji fotoluminescencyjnej, mechanizmu TADF oraz ich zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. Przedstawiono w niej także różne strategie projektowania emiterów TADF oraz analizę ich właściwości elektrochemicznych i fotofizycznych w kontekście stosowanych materiałów.

Głównym celem rozprawy było uzyskanie nowych emiterów TADF na bazie heterocyklicznych struktur oraz ich wszechstronna analiza w kontekście zastosowań w technologii OLED. Synteza i badanie emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) odgrywa kluczową rolę w rozwoju nowoczesnej technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). Emitery TADF stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych materiałów luminescencyjnych, oferując możliwość uzyskania wysokiej wydajności kwantowej bez konieczności stosowania kosztownych i rzadkich metali przejściowych, takich jak iryd czy platyna. Dzięki mechanizmowi konwersji triplet-singlet, związki TADF pozwalają na pełniejsze wykorzystanie wzbudzonych ekscytonów, co bezpośrednio przekłada się na zwiększoną efektywność energetyczną i mniejsze straty energii w postaci ciepła. Technologia OLED znajduje szerokie zastosowanie w produkcji nowoczesnych ekranów i wyświetlaczy w urządzeniach takich jak smartfony, telewizory, tablety oraz panele sterujące w samochodach. Jednym z głównych wyzwań w jej rozwoju jest jednak obniżenie kosztów produkcji oraz zwiększenie trwałości urządzeń. Tradycyjne emitery fosforescencyjne, mimo wysokiej wydajności, są kosztowne i często ulegają degradacji w wyniku długotrwałej pracy. Wprowadzenie emiterów TADF pozwala na

uzyskanie materiałów o porównywalnej wydajności, ale znacznie niższych kosztach wytwarzania oraz dłuższej żywotności, co sprawia, że ich rozwój może przyczynić się do powszechnej komercjalizacji bardziej ekonomicznych i trwałych wyświetlaczy OLED. Oprócz redukcji kosztów, badania nad emiterami TADF mają również istotne znaczenie dla poprawy jakości obrazu. Dzięki precyzyjnej kontroli nad długością fali emisji możliwe jest uzyskanie wyświetlaczy o lepszym odwzorowaniu barw, wyższym kontraście i szerszej gamie kolorów. Ma to kluczowe znaczenie w zastosowaniach profesjonalnych, takich jak monitory dla grafików i fotografów, a także w zaawansowanych systemach wideo i technologii rozszerzonej rzeczywistości (AR). Dodatkowo, odpowiednio zaprojektowane emitery TADF mogą zmniejszyć problem nierównomiernego starzenia się wyświetlaczy, co nadal stanowi wyzwanie w przypadku wielu urządzeń OLED. Synteza nowych emiterów TADF wpisuje się również w globalne trendy ekologiczne. Tradycyjne materiały OLED często zawierają metale ciężkie, które są szkodliwe dla środowiska i trudne do odzyskania. Emitery TADF, oparte głównie na związkach organicznych, eliminują ten problem, umożliwiając rozwój bardziej zrównoważonych technologii oświetleniowych. Dodatkowo, dzięki wyższej efektywności energetycznej, OLED-y z emiterami TADF zużywają mniej energii, co przyczynia się do redukcji globalnego zapotrzebowania na energię elektryczną oraz zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W tym kontekście Doktorantka zsyntetyzowała czternaście nowych związków, z czego dwanaście wykazywało właściwości TADF potwierdzone spektroskopią czasowo-rozdzielczą. Na podstawie przeprowadzonych badań, osiem związków zostało wykorzystanych w strukturach OLED, a ich charakterystyka elektryczna i luminescencyjna dowiodła wysokiej wydajności kwantowej – w jednym przypadku przekraczającej 30%. Wyniki badań wskazują na potencjał aplikacyjny tych materiałów, co stanowi istotny wkład w rozwój nowoczesnych technologii wyświetlaczy.

Metodologia badań jest starannie zaplanowana i oparta na szerokim zakresie technik analitycznych, takich jak NMR, UV-Vis, spektroskopia czasowo-rozdzielcza oraz woltamperometria cykliczna. Autorka wykazała dużą świadomość w doborze technik badawczych, co pozwoliło na rzetelną ocenę właściwości uzyskanych materiałów. Dodatkowym atutem pracy jest zastosowanie metod fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) do przygotowania struktur OLED, co umożliwiło przeprowadzenie pełnej charakterystyki urządzeń.

Praca jest napisana w sposób klarowny, a prezentacja wyników jest przejrzysta i logiczna. Autorka wykazuje się bardzo dobrą znajomością terminologii chemicznej i fizykochemicznej. Ilustracje, schematy syntez i wykresy są starannie przygotowane i adekwatnie opisane, co znacząco ułatwia zrozumienie przedstawionych treści. Mimo wysokiej wartości merytorycznej rozprawy, warto zwrócić uwagę na kilka aspektów wymagających dopracowania. Przykładowo, chociaż przedstawiony przegląd literatury jest bardzo szeroki, w niektórych miejscach brakuje głębszej analizy porównawczej dostępnych w literaturze rozwiązań w kontekście nowo opracowanych związków. W niektórych miejscach występują pewne uproszczenia dotyczące mechanizmów działania OLED-ów, szczególnie w odniesieniu do generacji materiałów emisyjnych. Brakuje precyzyjnych odniesień do nowszych badań na temat stabilności emiterów trzeciej i czwartej generacji. Dodatkowo, niektóre aspekty uzyskanych wyników, szczególnie dotyczące mechanizmu emisji TADF, mogłyby zostać przedstawione w bardziej pogłębiony sposób, uwzględniając porównanie z innymi istniejącymi systemami. Autorka sugeruje możliwe zastosowanie otrzymanych materiałów w przemyśle optoelektronicznym, jednak warto byłoby bardziej szczegółowo przedyskutować ich praktyczne zalety w porównaniu do komercyjnych emiterów TADF. Uważam, że część eksperymentalna a konkretnie wykorzystane metody eksperymentalne powinna być bardziej opisana, opis jest bardzo ogólnikowy i można znaleźć pewnie nieścisłości jak np. dla pomiarów elektrochemicznych. Autorka napisała, że wykorzystwała elektrody przeciwległą, roboczą i odniesienia co jest niezgodne z przyjętą nomenklaturą (elektroda pracująca, pomocnicza i odniesienia). Doktorantka napisała na stronie 100 „Roztwór 0,1 M nadchloranu tetrabutylamonowego (Bu_4NClO_4) w acetonitrylu użyto jako elektrody pomocniczej.”, roztwór nie jest elektrodą. Dlaczego wykorzystano ferrocen i dlaczego wartości przeskalowano do SCE? W pracy Doktorantka przelicza wartości potencjałów (ale jakich?, potencjał piku czy onset?) na wartości energii HOMO i LUMO co jest błędnym stwierdzeniem ponieważ z wartości potencjału w pomiarach elektrochemicznych możemy uzyskać wartości powinowactwa elektronowego (EA) oraz potencjału jonizacji (IP). Nie znalazłem informacji, jak te wartości zostały wyliczone. Na stronie 84 Autorka pisze „Z widm absorpcyjnych, a dokładnie ich początków, zostały wyznaczone wartości przerwy energetycznej (E_g), którą wykorzystano do obliczenia energii orbitali HOMO i LUMO”, nie ma możliwości wyznaczenia z przerwy energetycznej

wartości HOMO i LUMO. Można znaleźć też trochę błędów stylistycznych i w nazewnictwie, Część Literaturowa a nie Cześć Literaturowa na stronie 19, na wielu grafikach urządzeń nazwa związku powinna być HAT-CN a nie HATCN. W tabeli 1, mamy informację o czystości koloru urządzeń co jest błędnym sformułowanie, powinno być czystość barwy emisji urządzeń, kolor urządzenia nie ma znaczenia. W tabeli 2, 4, 6 mamy „Roztworowe”, „Cienka warstwa”, ale co? Rysunek 34, 35, 36, 38, 39, 49, 50, 52, 53 brakuje polskich znaków.

Pomimo błędów, uważam, że rozprawa doktorska mgr Alicji Zielińskiej stanowi wartościowy wkład w rozwój nauki o materiałach optoelektronicznych. Praca ta łączy zarówno innowacyjny aspekt syntezy nowych materiałów, jak i ich wszechstronną charakterystykę, co może mieć istotne znaczenie dla przyszłych badań nad emiterami OLED. Pozytywnie oceniam zarówno stronę eksperymentalną, jak i teoretyczną rozprawy, wskazując na wysoką wartość naukową i aplikacyjną przedstawionych wyników.

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska pt. *„Synteza i badanie właściwości heterocyklicznych emiterów termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) w organicznych diodach elektroluminescencyjnych”* spełnia ustawowe wymagania określone w art.13 ust. 1 Ustawy z dn. 14 marca z 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65, poz.595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o dopuszczenie Pani mgr Alicji Zielińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wykonany zakres prac, osiągnięcia w otrzymanych wynikach oraz wpływ pracy na dyscyplinę, wnioskuję do Rady Dyscypliny o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani Alicji Zielińskiej.

Z wyrazami szacunku,

.....

Prof. dr hab. inż. Przemysław Data