

Prof. dr hab. Jacek Ulański  
Katedra Fizyki Molekularnej  
Politechnika Łódzka  
90-924 Łódź  
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 13. 09. 2020

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Macieja Chrzanowskiego  
pt. *Cienkowarstwowe diody elektroluminescencyjne z warstwą aktywną  
w postaci koloidalnych kropek kwantowych ze związków grupy II-VI***

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Artura Podhorodeckiego

w Katedrze Fizyki Doświadczalnej

Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań z zakresu gwałtownie się rozwijającej dziedziny niekonwencjonalnej elektroniki wykorzystującej zarówno nowe materiały półprzewodnikowe jak i inne nowe materiały potrzebne do budowy elementów elektronicznych, np. materiały do wytwarzania elektrod. Badania w tej dziedzinie obejmują zarówno elektronikę organiczną jak i hybrydową, organiczno-nieorganiczną, których wspólną celem jest opracowanie technologii taniego i energooszczędnego wytwarzania elementów i urządzeń elektronicznych powszechnego użytku. Takie warunki mogą spełniać roztworowe metody przetwarzania materiałów, w szczególności techniki drukarskie. W języku potocznym tę nową, rodzącą się dziedzinę często nazywa się 'elektroniką plastikową', co jest ewidentnie błędnym określeniem, bo większość używanym materiałów, nawet jeśli są to polimery, nie zalicza się do klasy plastików. Pewnym usprawiedliwieniem dla stosowania tego terminu jest to, że wytworzone organiczne lub hybrydowe urządzenia elektroniczne mogą wykazywać cechy kojarzone z polimerami, takie jak elastyczność, lekkość, przezroczystość no i łatwość wytwarzania układów o dużej powierzchni tanimi metodami roztworowymi.

Badania prowadzone w Katedrze Fizyki Doświadczalnej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej kierowanej przez prof. dr. hab. inż. Artura Podhorodeckiego doskonale wpisują się w ten nurt, czego bardzo dobrym przykładem jest praca doktorska mgr. inż. Macieja Chrzanowskiego. Bardzo wysoko oceniam koncepcję pracy, gdyż Doktorant postanowił skupić się na

rozwiązywaniu kilku istotnych problemów technicznych związanych z wytwarzaniem diod elektroluminescencyjnych z warstwami emisyjnymi na bazie kropek kwantowych zwanych skrótowo QLEDs. Do wytwarzania warstw emisyjnych w swoich badaniach postanowił wykorzystać znane z literatury kropki kwantowe CdSe@ZnS/ZnS o gradientowej kompozycji rdzenia, natomiast główny nacisk położył na opracowanie nowych materiałów niezbędnych do wytwarzania wydajnych diod elektroluminescencyjnych, takich jak warstwy transportujące dziury lub elektrony czy przezroczyste elektrody. Świadczy to, że Doktorant trafnie rozpoznał jedną z głównych przeszkód we wdrażaniu technologii QLED do praktyki, którą stanowi brak tego typu materiałów, umożliwiających wytwarzanie struktur wielowarstwowych metodami roztworowymi i to najlepiej w normalnej atmosferze.

Układ rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Chrzanowskiego jest klasyczny; cały tekst pracy liczący razem ze spisem cytowanej literatury 170 stron, jest podzielony na Wstęp, Część literaturową, Metody eksperymentalne, Wyniki eksperymentalne, Podsumowanie, Dodatek A, Wykaz publikacji oraz Literaturę. Od strony edytorskiej rozprawa jest przygotowana bardzo starannie (poza jednym, ale istotnym wyjątkiem, co omawiam w dalszej części recenzji); tekst jest napisany jasnym i poprawnym językiem, co nie jest obecnie cechą często spotykaną w rozprawach doktorskich, także ilustracje są przygotowane starannie i są czytelne.

Pan Maciej Chrzanowski ma bardzo dobry dorobek publikacyjny - jest współautorem 7 publikacji, z czego 5 to są publikacje z tematyki rozprawy, które ukazały się w dobrych i bardzo dobrych czasopismach. W tych pięciu publikacjach mgr Chrzanowski jest pierwszym autorem, więc mógłby swoją pracę doktorską przygotować w formie zbioru publikacji uzupełnionych krótkim opisem swojego wkładu do tych prac i oświadczeniami współautorów. Doktorant jednak podjął trud napisanie pełnej rozprawy, z bardzo rozbudowanym opisem stanu wiedzy oraz, co najważniejsze, z krytycznym podsumowaniem uzyskanych wyników opisanych w poszczególnych podrozdziałach rozdziału 4, co należy docenić.

W rozdziale 1 zatytułowanym *Wstęp* Doktorant najpierw w p. 1.1 w zwięzły, ale przekonujący sposób uzasadnia wybór tematyki swojej pracy doktorskiej, a następnie w p. 1.2 formułuje cele prowadzonych badań. Cele pracy są w mojej opinii określone zbyt ogólnie i w tej formie mogłyby pasować do każdego projektu dotyczącego badań nad diodami QLED. Konkretnie i dobrze sprecyzowane cele

szczegółowe są natomiast przedstawione w p. 1.3 *Struktura pracy*, gdzie są opisane poszczególne etapy zrealizowanych badań.

W rozdziale 2. pt. *Część literaturowa* mgr Chrzanowski na 61 stronach przedstawia stan wiedzy w z zakresu zarówno podstawowych zjawisk fizycznych w diodach QLED jak i różnych aspektów materiałowych i technologicznych dotyczących budowy i działania diod. Imponujący jest spis literatury, który wraz z publikacjami Doktoranta zawiera 400 pozycji. Warto podkreślić, że w przeglądzie literatury nie ma seryjnych cytowań i niemal każda pozycja ze spisu literatury jest cytowana osobno. Jednak przy takiej liczbie pozycji literaturowych skutkuje to bardzo lakonicznym i powierzchownym opisem zawartości cytowanych prac, co nie pozwala ocenić w jakim stopniu Autor poznał i zrozumiał opisywane w publikacjach zagadnienia. Uważam, że byłoby lepiej, gdyby Doktorant skupił się na bardziej szczegółowym omówieniu kilku wybranych zagadnień, kluczowych z punktu widzenia jego własnych badań. Jednak ten rozdział może być bardzo przydatny dla studentów i doktorantów rozpoczynających badania w tej dziedzinie, jako bogate źródło odnośników literaturowych, szczególnie że w spisie literatury są podane tytuły artykułów.

Przeгляд literatury ma jednak bardzo poważny mankament – w podpisach do umieszczonych tam rysunków nie ma podanych źródeł z których te rysunki, lub dane użyte do ich przygotowania, pochodzą. Nie można się także tego dowiedzieć z tekstu w którym te rysunki są opisywane. Jedynie w podpisach do rys. 2.3, 2.5 i 2.12 są podane odnośniki, ale chyba błędnie. Ten sam zarzut dotyczy opisu wyników w rozdziale 4, w którym Doktorant pokazuje ilustracje z własnych publikacji, ale to można stwierdzić dopiero przez porównanie rozprawy doktorskiej z publikacjami, bo w podpisach pod rysunkami nie ma podanych odnośników źródłowych. Jestem przekonany, że pan Maciej Chrzanowski nie chciał złamać praw autorskich i popełnił te błędy nieświadomie. Jednak nie można pozostawić pracy doktorskiej w tej formie i dlatego zalecam, aby w możliwie krótkim czasie (a na pewno minimum 2 tygodni przed planowaną obroną pracy doktorskiej) Doktorant przygotował korektę błędów zawierającą listę podpisów pod rysunkami z podanymi źródłami i dołożył wszelkich starań, aby ta lista została dołączona do wszystkich egzemplarzy jego rozprawy doktorskiej. Taki tryb postępowania umożliwia § 6. pkt 6. *Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu*

*habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. z 2018 r. poz. 261).*

Badania własne mgr. inż. Maciej Chrzanowski przedstawia w rozdziałach 3, 4 i 5. W rozdziale 3. pt. *Metody eksperymentalne* na 9 stronach opisane są w kompetentny sposób procedury syntezy badanych materiałów, sposoby nakładania warstw w celu wytworzenia diod QLED i metody badania wybranych właściwości fizycznych oraz struktury fizycznej i chemicznej materiałów, a także aparatura zastosowana do charakteryzacji diod elektroluminescencyjnych. Uzupełnieniem tej części rozprawy jest Dodatek A, w którym Doktorant szczegółowo omawia podstawy fizyczne i metodykę wyznaczania parametrów fizycznych i fotofizycznych diod elektroluminescencyjnych. Ta część rozprawy doktorskiej demonstruje bardzo dobre przygotowanie Doktoranta do prowadzonych badań i zasługuje na wysoką ocenę.

Najważniejsza część rozprawy, wyniki eksperymentalne, przedstawione są w rozdziale 4., liczącym 45 stron i podzielonym na cztery podrozdziały.

W podrozdziale 4.1 *Kropki kwantowe CdSe@ZnS/ZnS* mgr Chrzanowski uzasadnia wybór tych kropek kwantowych do swoich badań i opisuje ich właściwości optyczne, fotofizyczne i elektryczne. Analiza uzyskanych wyników jest bardzo wnikliwa, Doktorant w przekonujący sposób omawia mechanizmy obserwowanych zjawisk i ich związek ze strukturą kropek kwantowych i metodami ich przetwarzania. Doktorant zdaje sobie sprawę że wybrane kropki kwantowe, ze względu na obecność bardzo szkodliwego kadmu raczej nie znajdą powszechnego zastosowania. Jednak ze względu na dobrze poznane właściwości i możliwość precyzyjnego kontrolowania tych właściwości, te kropki kwantowe są dogodnym materiałem do wytwarzania modelowych diod służących do testowania warstw transportujących i wstrzykujących nośniki ładunku oraz nowych przezroczystych elektrod, a właśnie te badania są zasadniczym elementem nowości pracy doktorskiej.

Podrozdział 4.2 *Diody elektroluminescencyjne* poświęcony jest pracom nad zaprojektowaniem i wytworzeniem diod zawierających zsyntezowane kropki kwantowych, przy czym Doktorant postawił sobie ambitne zadanie, aby opracować metodę wytwarzania działających diod w powietrzu, tzn. bez korzystania z komór rękawicowych. W tym celu postanowił zastosować kwas fosfomolibdenowy (PMA) jako warstwę wstrzykującą dziury, a jako warstwę transportującą elektrony tlenek cynku z magnezem (ZnMgO) wytworzony metodą zol-żel i zasadność takiego

rozwiązania szczegółowo uzasadnił. W wyniku analizy parametrów wytwarzanych diod mgr Chrzanowski opracował optymalną strukturę diod, w której istotną rolę odgrywała podwójna warstwa transportująca dziury złożona z cienkiej warstwy poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK) i *N,N'*-bis(3-metylofenylo)-*N,N'*-bifenylodibenzodiny (*p*-TPD). Tak zoptymalizowaną strukturę diod QLED Doktorant postanowił wykorzystać jako platformę do dalszych, badań aby osiągnąć kolejny cel doktoratu, czyli konstrukcję prototypu elastycznej i przezroczystej diody. Istotnym etapem tych badań była optymalizacja składu i warunków nakładania warstwy ZnMgO metodą zol-żel i zbadanie wpływu nakładania tej warstwy na właściwości fotofizyczne warstwy kropek kwantowych. Doktorant zbadał także szczegółowo strukturę poziomów energetycznych warstw ZnMgO i wpływ na tę strukturę różnego typu defektów, a następnie wpływ obecności tych defektów w warstwie ZnMgO na parametry pracy diod QLED. Bardzo wysoko oceniam wszechstronność z jaką mgr Chrzanowski zaplanował i przeprowadził ten cykl badań oraz analizował uzyskane wyniki.

W podrozdziale 4.3 *Transparentne podłoża przewodzące*, Doktorant przedstawił wyniki badań których ostatecznym celem jest konstrukcja przezroczystej diody, a ważnym etapem na drodze do tego celu jest opracowanie nowych przezroczystych elektrod które mogłyby zastąpić powszechnie stosowane warstwy tlenku indow-cynowego (ITO). Elektrody ITO wykazują znakomite właściwości elektryczne i optyczne, ale mają także bardzo istotne wady, takie jak łamliwość, co ogranicza ich stosowanie w elektronice elastycznej; wadą są także ograniczone zasoby indu. Mgr Chrzanowski zaproponował oryginalną strukturę przezroczystej elektrody o konfiguracji DMD (dielektryk/metal/dielektryk) w której w roli dielektryka zastosował PMA, który jednocześnie pełni rolę warstwy wstrzykującej dziury. Przetestował układ PMA/Ag/PMA oraz PMA/Au/PMA i wykazał, że aczkolwiek obydwa układy mają pewne wady i możliwości ich zastosowania w praktyce są ograniczone, to koncepcja zaproponowanej struktury przezroczystej elektrody jest poprawna i umożliwia wytwarzania działających diod. Strukturę DMD zastosował także w diodzie o konfiguracji ITO/PMA/*p*-TPD/PVK/QDs/ZnMgO/Au/PMA, gdzie warstwa PMA działała jako warstwa antyrefleksyjnej.

Podrozdział 4.4 *Ekspozycja ZnMgO na powietrze* zawiera opis wieloetapowych badań mających na celu optymalizację struktury QLEDs z punktu widzenia stabilności diod. Doktorant postanowił zastąpić warstwy ZnMgO

wytwarzane metodą zol-żel nanocząstkami ZnMgO, co uzasadnił mniej skomplikowanym procesem wytwarzania, lepszymi właściwościami transportu nośników ładunku, oraz chęcią zbadania wpływu powietrza na nanocząstki ZnMgO. Mgr Chrzanowski zsyntezował i zbadał nanocząstki ZnMgO o różnej zawartości Mg. Wykazał że dodatek Mg podwyższa stabilność nanocząstek i zmienia także właściwości elektryczne wskutek zmiany poziomów energetycznych oraz pułapkowania elektronów, co można byłoby użyć do uzyskania balansu w transporcie dziur i elektronów w diodach, jednak uznał, że tego efektu nie warto wykorzystywać przy optymalizacji struktury diod. W kolejnym etapie swoich badań Doktorant optymalizował wielowarstwową strukturę diod QLED przez stosowanie warstw nanocząstek ZnMgO z różną zawartością Mg, różnych grubości warstw kropek kwantowych, oraz stosowanie kompozytowych warstw transportujących dziury. Uzyskane wyniki są bardzo interesujące i zostały wnikliwie przeanalizowane przez Doktoranta, który jednak stwierdził, że konieczne są dalsze badania, aby opracować optymalną strukturę diody QLED. Oceniam to pozytywnie, bo krytyczne podejście do wyników własnych badań jest pożądaną cechą naukowca. Ostatnim etapem badań były testy środowiskowe wytworzonych diod, a uzyskane wyniki były analizowane głównie pod kątem wpływu powietrza na warstwę ZnMgO. Bardzo cenne są wnioski, jakie mgr Chrzanowski sformułował na podstawie tych badań, z których najważniejszym jest stwierdzenie że wysoka wrażliwość nanocząstek ZnMgO na wodę i tlen stanowi poważny problem przy wykorzystaniu nanocząstek ZnMgO jako warstwy transportującej elektrony, jeśli chce się wytwarzać diody QLED w powietrzu.

W podsumowaniu stwierdzam, że uwagi krytyczne zawarte w recenzji nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny wyników badań i ich analizy przedstawionych w recenzowanej pracy doktorskiej. Jeżeli zgodnie z moim zaleceniem wszystkie egzemplarze rozprawy doktorskiej zostaną uzupełnione listą podpisów pod rysunkami poprawionych zgodnie z regułami prawa autorskiego, to wówczas rozprawa mgr. inż. Macieja Chrzanowskiego pt. *Cienkowarstwowe diody elektroluminescencyjne z warstwą aktywną w postaci koloidalnych kropek kwantowych ze związków grupy II-VI*, będzie spełniała wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych i pod tym warunkiem zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie pana mgr. inż. Macieja Chrzanowskiego do dalszych

etapów przewodu doktorskiego. Biorąc także pod uwagę wysoki poziom i wszechstronność badań przeprowadzonych przez Doktoranta, wnikliwą i krytyczną analizę uzyskanych wyników oraz fakt opublikowania znaczącej części tych wyników w pięciu bardzo dobrych publikacjach, przedstawiam wniosek o uznanie tej pracy doktorskiej za wyróżniającą.

*Prof. dr hab. Jacek Ulański*