

Prof. dr hab. Piotr Perlin, Instytut
Wysokich Ciśnień PAN, Ul. Sokołowska
29/37 01-142 Warszawa

Warszawa, 18 października 2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana magistra Macieja Chrzanowskiego zatytułowanej:
„Cienkowarstwowe diody elektroluminescencyjne z warstwa aktywną w postaci
koloidalnych kropek kwantowych ze związków grupy II-VI”**

Wstęp

Rozprawa doktorska magistra Macieja Chrzanowskiego dotyczy wytwarzania i charakteryzacji diod elektroluminescencyjnych z warstwą aktywną zbudowaną z kropek kwantowych (nanokryształów) wytworzonych metodą mokrej syntezy chemicznej. Praca została wykonana w Katedry Fizyki Eksperymentalnej Politechniki Wrocławskiej pod opieką prof. dr hab. Artura Podhorodeckiego. Użycie nanokryształów (przeważnie nanokryształów półprzewodników grup II-VI takich jak CdSe) jako centrów rekombinacji promienistej w emiterach światła ma wiele interesujących aspektów. Należą do nich łatwa regulowalność długości fali emisji poprzez kontrolę rozmiarów kryształitów, łatwość ich wytwarzania, możliwość taniego wytworzenia wielkopowierzchniowych emiterów światła, potencjalnie również łatwiejsza do osiągnięcia integracja wielobarwnych pikseli (RGB) w ramach jednej płytki podłożowej. Trudnością jest osiągnięcia dobrego transportu elektronów i dziur oraz wydajnego wstrzykiwania nośników z warstw transportowych do warstwy aktywnej. Dodatkowym wyzwaniem związanym z użyciem organicznych warstw półprzewodnikowych jest kwestia ich stabilności w czasie i w trakcie funkcjonowania tego typu przyrządów. W rozprawie pana Macieja Chrzanowskiego dyskutowane są wszystkie te fundamentalne kwestie

Omówienie pracy

Rozprawa składa się z 6 rozdziałów. Wstęp (Rozdział 1) omawia krótko cele pracy i jej strukturę wprowadzając czytelnika w kolejne etapy badań przeprowadzonych przez doktoranta.

Rozdział 2 zawiera wprowadzenie do fizyki kropek kwantowych oraz bardzo obszerną część literaturową poświęconą metodom wytwarzania diod (QLED), ich właściwościom, mechanizmom rekombinacji oraz efektom starzenia (degradacji) takich przyrządów. Przegląd literaturowy zajmuje około 50% całej rozprawy i w formie przypomina dobrą monografię tematu z imponującą liczbą referencji (ponad 300).

Rozdział 3 opisuje metody eksperymentalne, syntezę materiałów, przygotowanie nanokryształów i warstw transportujących nośniki, ich późniejszą charakteryzację strukturalną, chemiczną, optyczną i elektryczną.

Rozdział 4 jest kluczową częścią pracy, raportującą wyniki eksperymentalne. Obejmuje ona:

-syntezę nanokryształów typu core-shell z gradientem składu kadmu: CdSe/CdZnS/Zn,
ich charakteryzację wieloma metodami
-konstrukcję całej diody elektroluminescencyjnej QLED i jej charakteryzację
-optymalizację konstrukcji diody pod kątem jej przejrzystości
-pierwsze podejście do badań niezawodnościowych, starzenia przyrządów i struktur
Rozdział 5 stanowi podsumowanie wyników. Pracę zamyka bardzo obszerny zestaw referencji oraz aneks dotyczący pomiarów kolorometrycznych i badania sprawności QLED.

Najważniejsze osiągnięcia badawcze doktoranta.

Waga optoelektroniki dla współczesnej cywilizacji jest ogromna. Wszyscy byliśmy świadkami rewolucji w oświetleniu, która rozpoczęła się w ostatnich latach poprzedniego stulecia. Wprowadzenie oświetlenia LED i praktycznie eliminacja Edisonowskich żarówek, była ogromnym przełomem w drodze do uzyskania ultrawydajnych i bardzo funkcjonalnych źródeł światła. Oczywiście, użycie planarnych struktur nieorganicznych półprzewodników III-V nie zamyka innych interesujących dróg rozwojowych. Poszukujemy tanich, ekologicznych w produkcji, często wielkopowierzchniowych źródeł światła. Kropki kwantowe czy też nanokryształy związków II-VI są już szeroko używane w wyświetlaczach telewizorów QLED. W tych urządzeniach obecność kropek kwantowych powoduje wzrost wydajności ekranu (jasność i polepszenie dynamiki barw). Jednak kropki kwantowe pompowane są tam optycznie co ma wady i zalety. Autor tej rozprawy koncentruje się na innym problemie, otrzymaniu źródeł światła poprzez bezpośrednie wstrzykiwanie nośników do warstw zawierających kropki kwantowe, czyli na konstrukcji diody elektroluminescencyjnej. Istotnym aspektem jest wytworzenie całej struktury przy pomocy niskotemperaturowej metody chemicznej, bez drogich procesów epitaksji. Zamysłem pracy ma być znalezienie alternatywnych, tanich i łatwych w użyciu materiałów, które zastąpiłyby problematyczne ITO, ale również zapewniłyby przyrządom wysoką przezroczystość. Cele pracy są więc ambitne, a całość mieści się w głównym nurcie badań nad nowymi emiterami światła.

Poniżej omawiam główne wyniki rozprawy.

1. Synteza kropek kwantowych (nanokryształów).

Autor rozprawy zdecydował się na wybór nanokryształów : CdSe/CdZnS/ZnS, czyli kryształów z rdzeniem CdSe, gradientowym płaszczem CdZnSeS i grubym płaszczem ZnS. Idea takiej konstrukcji bierze się ze standardowego zamiaru odcięcia się od stanów powierzchniowych (płaszcz ZnS) i redukcji naprężeń (warstwa gradientowa). Tego typu nanokryształy, były raportowane jako posiadające wysoką sprawność PLQY = 88% , i występują również jako polecany produkt dużych firm chemicznych (Sigma Aldrich).

Nanokryształy zostały zsyntetyzowane w oparciu o dostępne w literaturze receptury. Doktorant zademonstrował dobrą jakość tego materiału PLQY >50%. Zbadane zostały własności strukturalne (TEM), własności optyczne (PLE, PL, absorpcja optyczna, czasowo rozdzielona fotoluminescencja. Jak rozumiem nie było celem doktoranta poświęcać zbyt wiele energii optymalizacji tej technologii, jako już dobrze przebadanej.

W tym momencie pojawiają się następujące pytania:

1. Opis struktury nanokryształów w formie CdSe@ZnS/Zn, choć oczywiście stosowany, nie jest wprowadzony przez autora rozprawy.
2. Czy na podstawie badań transmisyjną mikroskopią elektronową jesteśmy w stanie ustalić grubość płaszcz ZnS? Dlaczego autor rozprawy mówi że ten płaszcz jest gruby?
3. Czy była dokonana optymalizacja grubości płaszcz ZnS.
4. Jaki jest rozmiar rdzenia CdSe?
5. Jaka jest energia związana z przestrzennym ograniczeniem nośników w kropce kwantowej?
6. Termin ML (monolayer) ma chyba inne znaczenie dla półprzewodnikowych struktur planarnych. Brakuje definicji dla układów złożonych z nanokryształów.
7. Naświetlone ultrafioletem nanocząstki wykazują przejściowy wzrost PLQY do prawie 100%. 100 % brzmi prawie zawsze jak błąd eksperymentalny. Brakuje mi tu komentarza.

2. Wytworzenie diody elektroluminescencyjne z warstwa aktywną z nanokryształów CdSe@ZnS/Zn.

Aby wytworzyć diodę elektroluminescencyjną, poza warstwą aktywną potrzebujemy warstwy dostarczającej (transportującej) dziury, i warstwy transportującej elektrony, jak również dwóch elektrod doprowadzających prąd (napięcie) do przyrządów. Autor rozprawy posiadał ograniczenia technologiczne (brak komory rękawicowej), i w związku z tym musiał odejść od klasycznej konstrukcji literaturowej, w której używa się substancji, które nie powinny mieć kontaktu z parą wodną.

Doktorant podjął więc decyzję o użyciu PMA jako warstwy transportującej i wstrzykującej dziury oraz warstwy ZnMgO otrzymanej metodą zol-żel jako warstwy transportującej elektrony.

Skonstruowano diodę elektroluminescencyjną o schemacie warstw: ITO/PMA/PVK/QDs/ZnMgO/Al. Dioda emitowała światło o poprawnym (nie zmodyfikowanym) widmie, ale napięcie pracy było powyżej 10 V, a sprawność niewielka. Autor rozprawy w tym momencie stwierdza:

„Obliczona na podstawie charakterystyk J–V–L maksymalna wydajność kwantowa EQE urządzenia wyniosła około 7,3%, a wydajność prądowa 23 cd/A (rys. 4.10b,c). Maksymalna wydajność świetlna urządzenia była jednak stosunkowo niska i wyniosła 7 lm/W, co miało związek z niską przewodnością polimeru PVK i wysokim napięciem zasilania. Głównym czynnikiem ograniczającym uzyskanie wyższych wydajności EQE była wartość PLQY, która dla warstw QDs osadzonych na warstwie PVK i przykrytych warstwą ZnMgO wynosiła około $37 \pm 5\%$. Przy założeniu współczynnika ekstrakcji światła na poziomie 20% wynik ten pozwolił oszacować maksymalną wartość EQE na 7,4% i wysunąć wniosek, że wytworzona dioda osiągnęła parametry bliskie maksymalnym możliwym do osiągnięcia przy zastosowaniu tego typu QDs.”

Wydaje mi się bardzo dziwne, że nie obserwuje się strat związanych z nie-stoprocentową wydajnością wstrzykiwania nośników (injection efficiency). W bardzo dopracowanych diodach elektroluminescencyjnych opartych o związki nieorganiczne wytwarzane metodą epitaksji, „injection efficiency” bywa wyższa niż 80% ale dla bardzo wysokiej jakości, dopracowanych komercyjnych struktur.

W dalszej części pracy doktorant raportuje użycie zmodyfikowanej struktury diody:

ITO/PMA/p-TPD/PVK/QDs/ZnMgO/Al. Użycie tej struktury doprowadziło do obniżenia napięcia pracy poniżej 10 V przy jednoczesnym utrzymaniu EQE na poziomie 6%. W dalszej części rozprawy autor analizuje własności tlenku ZnMgO otrzymywanego metodą zol-żel, i wpływu depozycji tego tlenku na „zagrzebane” kropki kwantowe. Doktorant obserwuje zależność między intensywnością fotoluminescencji kropek a zawartością magnezu w stopie ZnMgO. Źródłem tego efektu mogą być reakcje chemiczne w trakcie depozycji tlenku i/lub wygrzewania, ale nie wydaje mi się żeby ta tendencja była jasno wytłumaczona. Czy nie może to być związane z pompowaniem kropek przy pomocy niebieskiego lasera (np.: wzrost rozpraszania wiązki laserowej)? Rozdział 4.2.5 opisuje po raz kolejny struktury QLED z warstwą ZnMgO. Dla czytelnika nie jest w tym miejscu jasna intencja autora, gdyż poprzedni rozdział dotyczył też struktur z warstwą ZnMgO. Dodatkowo doktorant podaje strukturę przyrządu jako: ITO/PMA(12 nm)/p-TPD(20 nm)/PVK(5 nm)/QDs(25 nm)/Al., bez wskazania w niej warstwy ZnMgO? Rysunek 4.19 pokazuje, jak sądzę charakterystyki I-V dla przyrządów typu EOD i HOD, rozumiem, że podana wcześniej struktura odpowiada strukturze HOD, jaka jest struktura EOD? Rysunek 4.19 nie pokazuje czy charakterystyki diody są prostujące? Rysunki 4.20 i 4.21 mają ten sam problem dla czytelnika, nie jest jasne jaki dokładnie typ struktur badano?

3. QLED na podłożach przezroczystych.

Kolejnym celem badawczym doktoranta było wytworzenie QLED z przezroczystymi elektrodami i własnościami mechanicznymi umożliwiającymi konstrukcję diody na podłożach elastycznych.

Autor rozprawy zaproponował elektrodę PMA/Ag/PMA. Badania tej struktury pokazały, że wartość transmisji światła w zakresie zielonym jest na poziomie 80%. Niestety, tego typu elektroda nie mogła być wygrzewana w temperaturach wyższych od 100 °C, co wykluczyło zastosowanie tej elektrody w pełnej strukturze diodowej.

Aby rozwiązać wzmiankowany powyżej problem autor rozprawy zaproponował użycie elektrody PMA/Au/PMA o dużej stabilności temperaturowej. Używając takiej elektrody doktorant zrealizował diody na podłożu szklanym i elastycznym (PET). Dioda miała następującą sekwencję warstw:

PET/DMD/p-TPD/PVK/QDs/ZnMgO/Al.

EQE dla tych przyrządów były bliskie 3%, to znaczy mniej niż dla wcześniej użytego schematu konstrukcji.

Nie wszystko jest w tym fragmencie pracy dla mnie jasne, na przykład nie rozumiem poniższego fragmentu:

Strona 112 „Wartość średnia transmitancji w zakresie 400–700 nm wyniosła 70%, co przełożyło się na współczynnik jakości wynoszący nieco ponad $1,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$.”

Nie rozumiem jaki jest związek między transmisją optyczną światła a własnościami elektrycznymi? Co to jest współczynnik jakości?

4. Diody QLED z warstwą z nanocząstek ZnMgO.

Ze względu na uruchomienie nowego stanowiska laboratoryjnego (suchej komory rękawicowej), doktorant zdecydował się na zastąpienie warstwy ZnMgO wytwarzanej wcześniej metodą zol-żel na warstwę zbudowaną z nanocząstek ZnMgO.

Docelowo struktura była testowana w konfiguracji: ITO/PEDOT:PSS/TFB:TCTA/QDs/ZnMgO/Al. Badania przyrządów z warstwami ZnMgO o różnej koncentracji Mg wykazały, że urządzenie z warstwą $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ NPs charakteryzowało się najwyższą wartością EQE (ponad 3%). Zmiana grubości warstwy kropek kwantowych nie zmieniała w istotny sposób EQE. Diody zostały poddane badaniom starzeniowym poprzez ich ekspozycję na powietrze zawierając parę wodną i poprzez oświetlenie ultrafioletem. Zaobserwowano spektakularną poprawę EQE diody po kontakcie z parą wodną. Doktorant podejmuje się ciekawej, lecz chyba na tym etapie spekulatywnej analizy procesów degradacyjnych i trwałości chemicznej struktur.

Uwagi ogólne:

Praca jest ciekawie przygotowana pod względem graficznym, niestety rysunki w pracy są miniaturowe co w papierowej wersji pracy stanowi problem (dla starszych recenzentów).

Rysunki w części literaturowej (Rozdział 2) nie posiadają odnośników. Czy wszystkie były samodzielnie narysowane przez autora rozprawy?

Za mało jest w tekście odniesień do światowego „state of the art.” Jakie są najlepsze EQE raportowane w literaturze?

W sferze motywacji, autor nie napisał wiele o potencjalnych przewagach struktur QLED na standardowych LED na bazie GaN/InGaN osiągających EQE na poziomie 80%. Czy wiodącym zastosowaniem miałyby być wyświetlacze wielkopowierzchniowe?

Podsumowanie

Muszę powiedzieć, że rozprawa przygotowana przez mgr. inż. Macieja Chrzanowskiego imponuje rozległością tematyki, ilością wykonanych eksperymentów i niezwykle szczegółowym opisem literaturowym.

Jako bardzo wartościowe oceniam podjęcie problematyki starzenia struktur i przyrządów, tematu nieczęsto lubianego przez naukowców a decydującego o praktycznej użyteczności wyników badań. Choć część zagadnień poruszanych w pracy ma charakter odtworzenia badań innych naukowców, ale wiele jest tu wątków oryginalnych. Praca może mieć charakter kompendium wiedzy, użytecznej dla naukowców wchodzących w tematykę diod elektroluminescencyjnych z warstwą aktywną z nanokryształów.

Pan mgr. Chrzanowski opublikował wyniki swoich prac w 5 dobrych międzynarodowych czasopismach w tym w wysoko punktowanym ACS Applied Materials and Interfaces. We wszystkich tych publikacjach był pierwszym autorem, co dobrze świadczy o doktorancie, ale też o organizacji grupy badawczej.

Konkludując, uważam, że przedstawiona tu rozprawa spełnia wymagania, stawiane pracom doktorskim (zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym) i wnioskuje o dopuszczenie pana Macieja Chrzanowskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę rozmach i kompleksowość pracy wnioskuję o wyróżnienie rozprawy pana Macieja Chrzanowskiego. Powodem wyróżnienia jest:
„Opracowanie podstaw technologii i zbadanie procesów fizycznych odpowiedzialnych za transport nośników i emisję światła w diodach elektroluminescencyjnych z warstwą aktywną zbudowaną z nanokryształów CdSe”

Piotr Perlin

