

Gdańsk, 30.10.2024

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Sypniewskiej

**pt. „Wytwarzanie i charakterystyka cienkich warstw zawierających związki cynku i glinu z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi do zastosowań w optoelektronice”**

Podstawą formalną do przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej było pismo nr 20/112N/2024 od Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne, dr. hab. Piotra Maślowskiego, prof. UMK. Promotorem pracy jest dr hab. Beata Derkowska-Zielińska, prof. UMK, a rolę promotora pomocniczego pełni dr Robert Szczęsny.

### 1. Zasadność podjęcia tematu oraz ocena oryginalności problematyki

Praca doktorska koncentruje się na syntezie i badaniach metalochinolin jako warstw emisyjnych lub transportujących elektrony w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED). Są to niezwykle interesujące związki organiczne wykazujące wysokie efektywności elektroluminescencyjne, ale jednocześnie skomplikowane w syntezie dla uzyskania homogenicznej struktury molekularnej jak i jednorodnego pokrycia elektrod. Doktorantka podjęła się w swoich pracach ambitnego zadania tj. opracowania procedur technologicznych wytwarzania cienkich organicznych warstw zawierających nowo zsyntetyzowane metalochinoliny, tj. bis(8-hydroksychinolinę) cynku z grupą styrylową (-H, -Cl lub -OCH<sub>3</sub>) zdyspergowane w przewodzącym polimerze (PVK).

Główną hipotezą pracy jest stwierdzenie, że możliwe jest wytworzenie cienkich warstw metalochinolin Alq<sub>3</sub> i Znq<sub>2</sub> oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego i zastosowanie ich w diodach OLED w roli warstwy emisyjnej.

---

#### Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu



Założone cele i hipotezy badawcze są mierzalne oraz cechują się istotną wartością naukową. Podjęta problematyka badawcza jest nowatorska i wymagająca, zmuszająca Autorkę do wykazania się zaawansowaną wiedzą z wielu dziedzin. Implementacja zróżnicowanych rozwiązań, zarówno w wymiarze technologicznym jak i doświadczalnym, stawiała przed Doktorantką złożone wyzwania, wymagające gruntownej znajomości fizyki, chemii, inżynierii materiałowej i optoelektroniki. Co więcej, Autorka musiała zademonstrować kompetencje w obszarze syntezy związków organicznych oraz zrozumienia kompleksowych mechanizmów warunkujących zaobserwowane zjawiska transportowe i emisyjne. Prezentowane wielowymiarowe podejście znacznie wzbogaca wartość naukową oraz aplikacyjną przedłożonej rozprawy doktorskiej.

Autorka przedstawiła szczegółowo wyniki syntez organicznych związków o właściwościach półprzewodnikowych, które są już obecnie efektywnie stosowane w elektronice organicznej. Stanowią one ważny materiał porównawczy do opracowywanych nowych pochodnych. Istotnym elementem badań Doktorantki jest również analiza mechanizmów formowania się warstw wytworzonych z tych materiałów w połączeniu z PVK, w celu optymalizacji metodologii wytwarzania takich pokryć ze związków wieloskładnikowych. W szczególności Autorka skupiła się na wytworzeniu jednolitej i równomiernej powłoki na różnych podłożach, co jest kluczowe dla efektywności urządzeń optoelektronicznych. W rozprawie poza badaniami materiałów emisyjnych zostały również na bazie nowych związków wytworzone i przebadane struktury OLED. Warto podkreślić, że struktury wytworzono metodą powlekania obrotowego, co stanowi potencjalną, tańszą alternatywę dla naporowywania i osadzania próżniowego.

Synteza cienkich organicznych warstw zawierających nowo zsyntetyzowane metalochinolinoliny dla technologii OLED stanowi istotny i aktualny kierunek badań ze względu na rosnące zapotrzebowanie na wydajne i trwałe materiały elektroluminescencyjne. Originalność tej problematyki wynika z innowacyjnego połączenia struktur metalochinolin, które dzięki swoim unikatowym właściwościom fotofizycznym i elektronowym, mogą znacząco poprawić parametry diod elektroluminescencyjnych. Badania w tym zakresie są szczególnie wartościowe, ponieważ oferują potencjał optymalizacji wydajności kwantowej, stabilności termicznej oraz czasu życia urządzeń OLED. Dotychczasowa literatura naukowa wskazuje na ograniczoną ilość badań nad tego typu związkami, co podkreśla nowatorski charakter

---

**Kontakt:**

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu



proponowanych rozwiązań i stwarza przestrzeń do ważnych badań naukowych w dziedzinie optoelektroniki organicznej.

**Doktorantka w swojej rozprawie podchodzi do tematu w sposób niezwykle kompleksowy, obejmując swoimi badaniami szeroki zakres zagadnień: od syntezy materiału, poprzez diagnostykę strukturalną i technologię OLED, aż po zaawansowaną metrologię wytworzonych struktur. Głównym celem badań było opracowanie organicznych warstw metalochinolin / polimeru PVK charakteryzujących się ulepszonymi właściwościami emisyjnymi w porównaniu do obecnie rozwiązań w strukturach OLED. Warto podkreślić, że recenzowana rozprawa powstała we współpracy z kilkoma krajowymi oraz zagranicznymi jednostkami naukowymi, co dodatkowo podnosi jej wartość merytoryczną.**

## **2. Szczegółowa charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej**

Recenzowana rozprawa doktorska, zredagowana w języku polskim, liczy 107 stron maszynopisu, z podziałem na 7 rozdziałów. Praca zawiera 55 rysunków, 3 tabele oraz bibliografię obejmującą 158 pozycji. Stanowi ona odpowiedni materiał przeglądowy, wzbogacony o oryginalny wkład technologiczny, diagnostyczny i badawczy, co świadczy o znaczącym wysiłku i zaangażowaniu Doktorantki w realizację i przygotowanie dysertacji.

Rozdział wstępny prezentuje szczegółowo motywację, cele i hipotezy badawcze. Autorka umiejętnie wprowadza czytelnika w strukturę pracy, przedstawiając przewodnik po zawartości poszczególnych rozdziałów, co znacznie usprawnia nawigację i selektywną lekturę. Precyzyjne określenie celów i założeń wskazuje na przemyślany plan badawczy, bazujący na spójnych podstawach teoretycznych i wnikliwych studiach literaturowych. Na pochwałę zasługują starannie sformułowane cele i hipoteza rozprawy, wyznaczające ścieżkę dla dalszych badań.

Rozdział 1 przedstawia zagadnienia cienkiej warstwy oraz metod ich wytwarzania, ze szczególnym uwzględnieniem techniki powlekania obrotowego. Rozdział 2 analizuje interakcje promieniowania elektromagnetycznego z materia, choć zawiera zbyt wiele podstawowych i ogólnych informacji. Uważam, że w rozprawie wystarczyłoby skupić się na konkretnych

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu



przykładach z literatury dotyczących materiałów emisyjnych oraz struktur OLED. Rozdział 3 omawia charakterystykę półprzewodników organicznych i organicznych diod elektroluminescencyjnych, prezentując rys historyczny OLED, ich zalety i wady oraz mechanizmy działania. Przedstawiony tu stan wiedzy wyraźnie pokazuje, że technologie OLED są obecnie istotnym zagadnieniem zarówno naukowym, jak i przemysłowym. W Rozdziale 4 Autorka zestawia istniejące rozwiązania organicznych materiałów emisyjnych, polimerów przewodzących oraz materiałów elektrodowych. W tych rozdziałach Autorka odnosi się do 104 pozycji bibliograficznych. Ta część pracy efektywnie wprowadza czytelnika w aktualny stan wiedzy, jednocześnie demonstrując szeroką wiedzę Autorki w zakresie badań podstawowych i aplikacyjnych.

Rozdział 5 rozprawy przedstawia szczegółowy opis eksperymentalnych syntez warstw organicznych, tlenku cynku i diod OLED, wraz z prezentacją zastosowanych metod badawczych i technik pomiarowych, zawierając dokładną charakterystykę wykorzystanej aparatury. Doktorantka wykorzystwała zaawansowany sprzęt badawczy do analizy opracowanych materiałów i struktur. Topografię badano przy pomocy SEM oraz konfokalnej mikroskopii optycznej. Do określenia składu atomowego wykorzystano EDX, a absorpcję badano spektrofotometrią UV-Vis. Struktura molekularna była analizowana za pomocą spektroskopii FTIR. Do pomiaru elektroluminescencji przygotowanych diod użyto spektrofotometru, a fotoluminescencję mierzono spektrofotometrem fluorescencyjnym. Umieszczenie szczegółów technicznych bezpośrednio przed wynikami znacząco poprawiło czytelność pracy, szczególnie biorąc pod uwagę różnorodność zastosowanych metod i specyfikę badanych materiałów.

Rozdziały 6 i 7 skupiają się na prezentacji i analizie oryginalnych wyników badań Autorki. W rozdziale 6 przedstawiono wyniki pomiarów dla cienkich warstw i diod OLED bazujących na Alq<sub>3</sub>, Znq<sub>2</sub> i ZnStq<sub>R</sub>. Pierwsze dwa podrozdziały prezentują referencyjne wyniki badań właściwości optycznych i morfologii cienkich warstw Alq<sub>3</sub> i Znq<sub>2</sub>. Istotnym elementem było opracowanie metody wytwarzania cienkich warstw tych materiałów w matrycy polimerowej PVK. Szczegółowo opisano proces wytworzenia zdyspergowanego materiału i struktur OLED z Alq<sub>3</sub>:PVK jako warstwą aktywną, stworzoną metodą mokrego osadzania, stanowiącą alternatywę dla naparowywania termicznego Alq<sub>3</sub>. Badano podstawowe charakterystyki

---

**Kontakt:**

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu

OLED, w tym elektroluminescencję i zależność gęstości prądu od napięcia. Opracowana dioda OLED osiągnęła maksymalną jasność około 1049 cd/m<sup>2</sup> przy wydajności prądowej 0,86 cd/A. W kolejnej części przedstawiono wyniki dla cienkich warstw Znq<sub>2</sub>, które okazały się mniej jednorodne niż warstwy Alq<sub>3</sub>:PVK. Po analizie wytworzonych warstw i zbadaniu ich właściwości, wytworzono strukturę OLED z Znq<sub>2</sub>:PVK jako warstwą aktywną. Wyniki nie były satysfakcjonujące - osiągnięto jasność około 83 cd/m<sup>2</sup> przy wydajności prądowej 0,12 cd/A. Autorka szczegółowo omawia te wyniki w kontekście literatury, porównując je z rezultatami innych grup badawczych i wskazując na większą efektywność technik próżniowych w tym przypadku. Zaproponowano modyfikację technologii poprzez wstępne rozpuszczenie Znq<sub>2</sub> w dichloroetanie, osadzanie z kropli na podłożach i wygrzewanie dla uzyskania przejścia fazowego. W pomiarach fotoluminescencji zaobserwowano znaczące przesunięcie maksimum emisji Znq<sub>2</sub> z 505 nm na 550 nm po wygrzaniu próbki. Niestety, nie wytworzono struktury OLED w tych warunkach, co uniemożliwiło pełną ocenę skuteczności nowej procedury.

Sekcja 6.3, uznana za najbardziej wartościową naukowo, przedstawia wyniki badań warstw pochodnych bis-(8-hydroksychinolinyl) cynku z grupą styrylową (ZnStq<sub>R</sub>:PVK) zdyspergowanych w PVK. Szczegółowo przeanalizowano wpływ podstawników donorowych i akceptorowych. Obrazy z mikroskopii SEM i konfokalnej wykazały, że nowe pochodne tworzyły bardziej jednorodne i ciągłe warstwy w porównaniu do Znq<sub>2</sub>:PVK. Stwierdzono, że podstawnik chlorowy (akceptor elektronów) powoduje niewielkie przesunięcie maksimum elektroluminescencji w kierunku krótszych fal, podczas gdy grupa OCH<sub>3</sub> (donor elektronów) przesuwa je w stronę dłuższych fal.

Struktury z warstwami ZnStq i różnymi podstawnikami charakteryzowały się węższymi pasmami emisji elektroluminescencji. Wpływ podstawników na parametry widmowe elektroluminescencji był niewielki, co wskazuje na subtelny efekt dostrajania pasma wzbronionej energii. Maksymalne jasności OLED wyniosły 2595 cd/m<sup>2</sup> dla ZnStq<sub>H</sub>, 2244 cd/m<sup>2</sup> dla ZnStq z podstawnikiem donorowym i 1793 cd/m<sup>2</sup> dla podstawnika elektronoakceptorowego. Wyniki te są obiecujące, ale niestety wymagają dalszych badań. Czy Doktorantka planuje je kontynuować?

Rozdział 7 opisuje próby syntezy hybrydowych warstw ZnO:ZnStq<sub>R</sub>:PVK. Krystaliny tlenku cynku wytworzone metodą strącenia dodano do mieszaniny PVK i ZnStq<sub>R</sub>, tworząc cienkie

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu



warstwy hybrydowe. W próbce ZnO:ZnStq\_OCH3:PVK tlenek cynku był bardziej równomiernie rozdypergowany i tworzył mniejsze skupiska krystalitów niż w pozostałych próbkach, choć nadal obserwowano niewielkie aglomeraty organiczne. Wskazuje to, że układ ZnStq\_OCH3 najlepiej nadaje się do mokrych technik osadzania. Badania fotoluminescencji struktur hybrydowych wykazały, że ZnO nie wpływa negatywnie na intensywność luminescencji ani nie powoduje znaczącego przesunięcia spektralnego. Mimo interesujących wyników, nie podjęto próby wytworzenia struktur OLED na bazie hybrydowych układów ZnO:ZnStq\_R:PVK, gdzie ZnO zastąpiłoby PEDOT:PSS.

Praca kończy się obszernym podsumowaniem wszystkich wyników, podkreślającym parametry potwierdzające osiągnięcie założonych celów i hipotez. Załączony dorobek naukowy Autorki obejmuje publikacje, prezentacje konferencyjne, staże naukowe i udział w projektach, co świadczy o jej wkładzie w rozwój technologii organicznych półprzewodników i struktur OLED.

**Przedstawiona dyskusja wyników pokazuje wszechstronne podejście Doktorantki do badań technologicznych i pomiarowych oraz jego zaawansowaną wiedzę o zjawiskach występujących w syntezowanych materiałach i strukturach. Autorka wykazuje znajomość aktualnego stanu wiedzy, odwołując się do najnowszej literatury. Doceniona została jej naukowa dociekliwość w zrozumieniu badanych zjawisk i weryfikacji użyteczności opracowanych rozwiązań w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Doktorantka jest współautorem 4 publikacji w czasopismach z listy ISI bezpośrednio związanych z rozprawą oraz 5 innych publikacji JCR z dziedziny syntezy organicznych materiałów półprzewodnikowych.**

### 3. Dyskusja i pytania do Doktoranta

Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska została opracowana prawidłowo. Rysunki i tabele są w większości przejrzyste, właściwie zacytowane i przedyskutowane w tekście. Autorka wykazuje się sprawnym posługiwaniem specjalistycznym słownictwem w przeważającej części pracy, co zapewnia płynność jej czytania. Występujące sporadycznie

---

#### Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu



usterki edycyjne lub redakcyjne nie stanowią istotnej przeszkody w prawidłowym zrozumieniu treści rozprawy, dlatego pomijam ich szczegółowe omówienie.

W kontekście rezultatów zaprezentowanych w dysertacji, zwracam się do Autorki z prośbą o bardziej wnikliwą dyskusję następujących zagadnień:

(strona 62) SEM oraz obrazy mikroskopowe na rysunkach 6.1. i 6.2. Proszę przedyskutować w jaki sposób indukowane są takie topografie. Czy struktury były powtarzalne dla różnych stosunków półprzewodnika i PVK? Jaka jest skala na obrazach z mikroskopu optycznego?

(strona 62) Czy dla obrazów 6.1. Alq<sub>3</sub>:PVK wykonano również analizy EDX?

(strona 70) „Dodatkowo stwierdzili, że urządzenie z warstwami Alq<sub>3</sub>:PVK, gdzie stosunek Alq<sub>3</sub>:PVK wynosi 2:10 wykazało maksymalną wydajność EL...” – Jaki był stosunek materiału półprzewodnikowego do PVK stosowany w rozprawie i czy był on optymalizowany?

(strona 81) Jakie były przyczyny braku realizacji struktury OLED na bazie materiału wygrzewanego Znq<sub>2</sub> do 130°C. Proszę głębiej przedyskutować ich potencjalną efektywność?

(strona 84) „... podstawnik Cl wyciąga elektrony...” – chyba warto tu raczej mówić o efekcie mezomerycznym zmniejszającym lub zwiększającym gęstość elektronową.

(strona 92) Dla bezpośredniej oceny i dyskusji warto było zestawzić w jednej sumarycznej tabeli dane otrzymanych struktur (Tabela 2) wraz z danymi z literatury (Tabela 3). Proszę o szerszą dyskusję wraz z najnowszymi danymi literaturowymi.

(strona 95) „...poprawić wydajność energetyczną OLED, co jest kluczowe dla rozwoju bardziej ekologicznych i oszczędnych technologii wyświetlaczy...” – Proszę o dyskusję wpływu środowiskowego syntezowanych materiałów półprzewodnikowych. Czy są one sprawniejsze energetycznie do obecnie stosowanych na rynku? Czy podejmowano studia / próby badania ich trwałości w kwestii starzenia?

**Abstrahując od przedstawionych wcześniej uwag i spostrzeżeń, które stanowią element naukowej dyskusji, mogę z całkowitą pewnością stwierdzić, że dysertacja reprezentuje wysoki poziom naukowy i w pełni zasługuje na pozytywne zaopiniowanie.**

---

**Kontakt:**

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu

#### 4. Wnioski końcowe

Chciałbym podkreślić, że Doktorantka w całości zrealizowała zaplanowany program badawczy, osiągając wszystkie wyznaczone cele i dokonując weryfikacji postawionych hipotez w swojej rozprawie doktorskiej. W swoich badaniach Autorka zastosowała zaawansowane metody syntezy oraz kompleksowe analizy optyczne, co jednoznacznie wskazuje na wysoką wartość naukową dysertacji. Rozprawa doktorska cechuje się znaczącym stopniem innowacyjności, co znajduje potwierdzenie w opublikowanych przez Autorkę pracach naukowych. Opracowane przez nią materiały organiczne i konstrukcje OLED mają znaczenie zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i praktycznym, co podkreśla aplikacyjną wartość przeprowadzonych badań.

Po dogłębnej analizie rozprawy i zapoznaniu się z podanymi publikacjami, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że Doktorantka całkowicie sprostала postawionemu przed nią zadaniu badawczemu, potwierdzając słuszność sformułowanych tez. Zaprezentowane rezultaty eksperymentalne, obejmujące wszechstronną analizę fizykochemiczną, optyczną oraz optoelektroniczną OLED, bez wątplenia wnoszą nowatorskie i wartościowe spostrzeżenia, przyczyniając się do rozwoju wiedzy w obszarze nauk ścisłych, w szczególności w dyscyplinie nauk fizycznych.

**Biorąc pod uwagę powyższe wnioski stwierdzam, że opiniowana rozprawa mgr Małgorzaty Sypniewskiej, pt. „Wytwarzanie i charakterystyka cienkich warstw zawierających związki cynku i glinu z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi do zastosowań w optoelektronice” spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych, w dyscyplinie nauki fizyczne, określone w Ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Art. 187 Ust. 1-4) i wnioskuję o dopuszczenie Autorki rozprawy do publicznej obrony.**

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz, prof. PG

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG

---

#### Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG  
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl  
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu