

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej

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

Recenzja manuskryptu pracy doktorskiej została przygotowana na zlecenie przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Pana dr hab. Piotra Mastowskiego, prof. UMK, pismo z dnia 19.09.2024 (L.Dz.:21/112N/2024).

Praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej została zrealizowana w dyscyplinie fizyka pod kierunkiem promotor, Pani dr hab. Beaty Derkowskiej-Zielińskiej prof. UMK oraz Pana dra Roberta Szczęsnego, który w ocenianym przewodzie doktorskim pełnił rolę promotora pomocniczego. Manuskrypt pracy doktorskiej został napisany w języku polskim.

Sylwetka naukowa Doktorantki, na podstawie danych zawartych w manuskrypcie pracy doktorskiej i zapisów bibliometrycznych, publikacje związane z pracą doktorską

Doktoranta w sekcji manuskryptu „*Dorobek naukowy*” wykazała 9 artykułów naukowych, których jest współautorką. W sześciu artykułach występuje na pozycji pierwszego autora. Wyniki swej pracy prezentowała na 12-tu międzynarodowych konferencjach, 6 prezentacji miało charakter prezentacji ustnych a pozostałe 6 były to prezentacje posterowe. Wszystkie z wykazanych artykułów i prezentacji konferencyjnych są związane z tematyką ocenianej pracy doktorskiej.

Doktorantka odbyła 8 staży naukowych. Sześć staży we Francji (INSA, Lyon), jeden w Ukrainie (Uniwersytet w Kijowie) i jeden staż krajowy w Politechnice Krakowskiej.

Ponadto Doktorantka wykazała udział w charakterze wykonawcy w dwóch grantach.

Baza SCOPUS, na dzień sporządzania recenzji, wykazała 10 prac współautorstwa Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej, które były 74 razy cytowane. Z wyłączeniem autocytowań były cytowane 56 razy. W obu przypadkach indeks Hirscha jest taki sam i wynosi $h=4$.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że Pani mgr Małgorzata Sypniewska spełnia z nadlatkiem wymagania bibliometryczne, jakie stosowana ustawa stawia pracom doktorskim.

Tematyka rozprawy doktorskiej

Klasyczna elektronika bazująca na nieorganicznych platformach materiałowych, głównie na krzemie, ma swoje początki w latach czterdziestych ubiegłego wieku. Jej nieustający rozwój i znaczące osiągnięcia przyczyniły się do istotnego postępu w wielu dziedzinach życia człowieka, czy wręcz nawet do powstania nowych dziedzin. Najbardziej spektakularnym przykładem rozwoju elektroniki jest postęp w technologii mikroprocesorów, które są centralnymi jednostkami komputerów i wielu urządzeń elektronicznych. Elementy i układy bazujące na półprzewodnikach

nieorganicznych są wytwarzane w wysokotemperaturowych procesach technologicznych, konsumujących znaczne ilości energii. Jest to jeden z najważniejszych powodów, które zdecydowały o poszukiwaniu alternatywnych rozwiązań dla niektórych struktur elektronicznych, głównie optoelektronicznych o dużych powierzchniach, takich jak komórki fotowoltaiczne, diody elektroluminescencyjne do zastosowań w ekranach wyświetlaczy informacyjnych, w ekranach telewizorów czy w monitorach komputerowych. Do realizacji takich układów odpowiednimi wydają się być półprzewodniki organiczne, tj. polimery przewodzące. Technologią wytwarzania polimerów przewodzących i ich zastosowaniami w optoelektronice zajmują się liczne grupy badawcze w Świecie, w tym potentaci branży elektronicznej. Do najważniejszych osiągnięć w tej tematyce można zaliczyć organiczne komórki fotowoltaiczne o wydajności ponad 19% oraz wyświetlacze OLED stosowane już powszechnie w ekranach smartfonów i w telewizorach. Pomimo tak znaczących osiągnięć zagadnienie technologii wytwarzania polimerów przewodzących, badania ich właściwości i zastosowań pozostają nadal aktualne. Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej Pani Małgorzaty Sypniewskiej dotycząca wytwarzania, charakteryzacji i zastosowań w diodach OLED organicznych warstw polimerowych, bazujących na 8-hydroksychinolinie i modyfikowanych związkami cynku i glinu wpisuje się w ten nurt poszukiwań. Tematykę tę oceniam jako ważką i aktualną.

Cel główny, hipoteza i cele szczegółowe rozprawy doktorskiej

Doktorantka przedstawiając cel swojej pracy doktorskiej napisała:

„Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie procedury otrzymywania oraz zbadanie właściwości fotofizycznych cienkich warstw organicznych zawierających nowo zsyntezowane metalochinoliny, tj. bis(8-hydroksychinolinę) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R, gdzie R = H, Cl lub OCH₃) zdyspergowane w poli(N-winylokarbazolu), tj. polimerze przewodzącym, który został użyty jako matryca polimerowa, a następnie ocena możliwości zastosowania tych warstw w strukturach typu OLED.”

Planując swoje działania Doktorantka założyła, że wyniki uzyskane z nowoopracowanymi związkami, tj. ZnStq_R będą porównywane ze znanymi już związkami Alq₃ i Znq₂ i stąd postawiła hipotezę, że: *„Możliwe jest wytworzenie cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinolin) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego i zastosowanie ich w diodach OLED w roli warstwy emisyjnej.”*

Doktorantka sformułowała również cztery cele szczegółowe, które odnoszą się do poszczególnych etapów realizacji pracy doktorskiej, które w rozumieniu recenzenta obejmują trzy zagadnienia:

- (i) opracowanie procedury wytwarzania cienkich warstw metalochinolin z odpowiednimi grupami w matrycy polimerowej PVK z użyciem metody powlekania obrotowego (spin-coating),
- (ii) określenie właściwości optycznych wytwarzanych warstw,
- (iii) zastosowanie opracowanych warstw w strukturach OLED.

W mojej ocenie cel pracy doktorskiej został poprawnie sformułowany i jest on spójny z tytułem dysertacji a postawiona hipoteza i założone cele szczegółowe są zasadne.

Struktura i zawartość pracy doktorskiej

Manuskrypt recenzowanej pracy doktorskiej obejmuje 128 stron (numeracja zaczyna się od strony tytułowej, stąd ostatnia strona ma numer 132) i zawiera 7 numerowanych rozdziałów. Rozdziałom takim jak: „Spis treści”, „Spis symboli i skrótów”, „Wprowadzenie i cel pracy” oraz znajdujące się w końcowej części manuskryptu „Podsumowanie i wnioski”, „Streszczenie”,

„Abstrakt”, „Referencje”, „Dorobek literaturowy” nie została nadana numeracja. W manuskrypcie zamieszczono 57 rysunków i 3 tabele.

W nienumerowanej sekcji manuskryptu zatytułowanej „*Wprowadzenie i cele pracy*” Doktorantka po stwierdzeniu, że co prawda w strukturach OLED stosowane są już pochodne metalochinolin, to jednak nadal występują problemy związane z ich syntezą, kontrolą struktury molekularnej i czystości chemicznej. W oparciu o te przesłanki sformułowany został cel pracy doktorskiej do którego odniosłem się we wcześniejszej części tej recenzji. Dla uzasadnienia przyjętego celu swej pracy Doktorantka zaznacza, że „*pochodna bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową jest nowym i potencjalnie przyszłościowym materiałem, który może wykazywać korzystne właściwości fizykochemiczne, np. emisję światła o dużej intensywności czy emisję o określonej długości fali.*” W dalszej części tej sekcji manuskryptu Doktorantka przedstawia postawioną hipotezę swej pracy doktorskiej, jej cele szczegółowe i opisy etapów jej realizacji.

Pierwszy numerowany rozdział manuskryptu, zatytułowanym „*Cienkie warstwy i techniki ich otrzymywania*” poświęcony jest kolejno zdefiniowaniu pojęcia cienkiej warstwy oraz technikom ich wytwarzania. Szczególną uwagę Doktorantka poświęciła technikom wytwarzania warstw z fazy ciekłej. Opisana została metoda spin-coating, której Doktorantka używała w swych badaniach oraz metoda dip-coating.

W Rozdziale 2 pracy, zatytułowanym „*Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią*” przedstawiane są podstawy fizyczne zjawiska absorpcji promieniowania elektromagnetycznego i opisane podstawy zjawiska luminescencji.

W Rozdziale 3 manuskryptu, zatytułowanym „*Półprzewodniki organiczne*” Doktorantka po przedstawieniu podstawowych informacji na temat półprzewodników organicznych i wyjaśnieniu ich właściwości elektrycznych skupiła się na ich zastosowaniach w organicznych diodach elektroluminescencyjnych OLED. W kolejnych sekcjach tego Rozdziału przedstawiana jest historia rozwoju diod OLED z uwzględnieniem ich generacji, zalety i wady diod OLED oraz ich budowa i zasada działania.

Rozdział 4 zatytułowany „*Materiały*” poświęcony jest właśnie materiałom, które Doktorantka używała w badaniach zrealizowanych w ramach doktoratu. W pierwszej części tego rozdziału Doktorantka przedstawia właściwości fizyko-chemiczne zsyntetyzowanych pochodnych bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq_2) z grupą styrylową z różnymi podstawnikami ($ZnStq_R$), przedstawia również właściwości związku bazowego tj. bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq_2) oraz właściwości używanej już w optoelektronice metalochinoliny, tj. tris(8-hydroksychinolinę) glinu (Alq_3).

W drugiej części tego rozdziału Doktorantka opisuje właściwości powszechnie używanych w elektronice organicznej materiałów, takich jak: (i) poli(*N*-winylokarbazol) powszechnie znany jako PVK o dziurowym charakterze przewodnictwa i używany do wytwarzania warstw o takich właściwościach bądź używany jako matryca polimerowa, w której wiązane są polimery aktywne, (ii) poli(3,4-etylenodioksytiofen): poli(styrynosulfonian) znany powszechnie jako PEDOT:PSS, który używany jest do wytwarzania warstw przewodzących dziury, (iii) tlenek indowo-cynowy, którego warstwy używane są jako elektrody transparentne (anody), oraz (iv) tlenek cynku używany do wytwarzania warstw przewodzących elektrony.

W Rozdziale 5, zatytułowanym „*Część eksperymentalna*” przedstawione zostały sposoby pozyskania bądź wytworzenia materiałów użytych do wytworzenia diod OLED i zaprezentowanych jest ich pięć różnych architektur. W dwóch typach wytworzonych diod OLED, spełniających rolę referencyjnych zastosowano warstwy aktywne odpowiednio Alq_3 :PVK i Znq_2 :PVK. Natomiast w trzech pozostałych typach diod OLED zastosowano nowe pochodne bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową ($ZrStq_R$), z podstawnikami odpowiednio H, Cl i OCH_3 umieszczone w matrycy polimerowej PVK. Przedstawione zostały procedury przygotowania diod OLED. Trzecia

sekcja tego rozdziału poświęcona została przedstawieniu metod pomiarowych użytych w trakcie realizacji doktoratu.

Clou ocenianego manuskryptu pracy doktorskiej stanowią Rozdziały 6 i 7, w których Doktorantka prezentuje wyniki swoich badań. W Rozdziale 6, zatytułowanym „*Wyniki badań*”, w Sekcji 6.1 opisane zostały działania zmierzające do opracowania metody wytwarzania warstw aktywnych Alq₃ w matrycy PVK. Warstwy wytwarzane były z fazy ciekłej z użyciem techniki spin-coating. Doktorantka zwraca przy tym uwagę, że wcześniej warstwy Alq₃ wytwarzane były metodą naparowania próżniowego. Badania topografii powierzchni wytwarzanych warstw z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii konfokalnej pozwoliły wybrać odpowiedni rozpuszczalnik. Badania metodą spektroskopii FTIR pozwoliły określić wiązania chemiczne w matrycy PVK, w warstwie Alq₃ i w kompozycie Alq₃:PVK. Badania absorpcyjności matrycy PVK oraz warstwy aktywnej Alq₃:PVK pozwoliły zidentyfikować pasma absorpcyjne, natomiast badania fotoluminescencyjne pozwoliły określić położenia pasm fotoluminescencji. Ich obecność wskazywała na możliwość wystąpienia zjawiska elektroluminescencji. Stąd warstwy Alq₃:PVK zastosowano w strukturach diod OLED a wyniki ich badań przedstawione zostały w Sekcji 6.1.1 manuskryptu. Dla wykonanej diody OLED wyznaczona została charakterystyka widmowa intensywności elektroluminescencji, charakterystyka intensywności elektroluminescencji od napięcia polaryzacji i charakterystyka prądowo-napięciowa. Dla wykonanej diody OLED z warstwą aktywną Alq₃:PVK o grubości 103 nm wyznaczono jasność 1049 cd/m², przy napięciu 6,91 V.

Takie same cykle badawcze Doktorantka wykonała dla warstw Znq₂:PVK oraz dla warstw z trzema nowo zsyntezowanymi materiałami ZnStq_R (gdzie R=H, Cl, OCH₃). Doktorantka wykonała badania FTIR dla proszku Znq₂ i kompozytu Znq₂:PVK. Wyzaczyła absorpcję warstw Znq₂:PVK oraz widma fotoluminescencji dla pobudzeń światłem o długościach fal odpowiednio 296, 344 i 440 nanometrów. Badania FTIR pozwoliły stwierdzić, że zakupiony proszek Znq₂ występuje w pożądanej nieuwodnionej formie a dla warstw Znq₂:PVK określono na ich podstawie wiązania chemiczne. Badania absorpcyjności i fotoluminescencji warstw kompozytowych Znq₂:PVK wykazały złożony charakter zarówno widm absorpcyjności, jak i fotoluminescencji. Badania morfologii powierzchni warstw kompozytowych Znq₂:PVK wykazały ich słabszą jednorodność niż warstw Alq₃:PVK, co odbiło się niekorzystnie na jasności wytworzonej diody OLED, która wynosiła zaledwie 83 cd/m² przy napięciu progowym 8,94 V. Ponowione badania FTIR wykazały, że przyczyną tak niskiej jasności jest fakt uwodnienia bis(8-hydroksychinoliny) cynku do postaci Znq₂·2H₂O. W celu pozbycia się grup hydroksylowych Doktorantka wygrzała wytworzone warstwy kompozytowe Znq₂:PVK w temperaturze 130°C. Ponownie wykonane badania absorpcyjności wykazały przesunięcia pasm absorpcyjności w kierunku UV oraz zmianę w stosunkach pomiędzy maksymalnymi amplitudami absorpcyjności. Natomiast pasma fotoluminescencji w wyniku wygrzania próbek ulegają przesunięciom w kierunku podczerwieni. Niestety Doktorantka nie wykonała diod OLED z wygrzаныmi warstwami aktywnymi natomiast zamieściła deklarację ich realizacji w przyszłości.

Wszystkie z tych materiałów zostały użyte do wytworzenia diod OLED. Wyznaczone parametry diod OLED wytworzonych z nowo zsyntezowanymi materiałami zestawione zostały w Tabeli 2 (str.88). Również w przypadku tych materiałów badania FTIR pozwoliły określić rodzaje występujących w nich wiązań chemicznych. Wykonane badania absorpcyjności pokazały złożony charakter widm absorpcyjności, z których wyznaczono położenia poszczególnych pasm absorpcyjności. Badania fotoluminescencji wykazały obecność dwóch pasm emisyjnych. Pasma emisyjne w zakresie krótszych fal pochodzi od PVK a pasma występujące przy dłuższych falach pochodzą od bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupami styrylowymi. Z zarejestrowanych charakterystyk fotoluminescencji wynika, że podstawnik elektroakceptorowy (ZnStq_{Cl}) spowodował

przesunięcie maksimum widma elektroluminescencji w kierunku UV a podstawnik donorowy (ZnStq_OCH₃) spowodował przesunięcie maksimum fotoluminescencji w kierunku podczerwieni. Dla obu przypadków odniesieniem było widmo ZnStq_H:PVK. Obecność pasm fotoluminescencji wskazuje na możliwość wystąpienia zjawiska elektroluminescencji. Obrazy SEM powierzchni badanych warstw, jak i obrazy z mikroskopu konfokalnego wykazały obecność w warstwach aglomeratów substancji aktywnych. W ocenie Doktorantki najlepszą pod tym względem okazała się warstwa z podstawnikiem donorowym, tj. ZnStq_OCH₃:PVK.

Wytworzone diody elektroluminescencyjne z użyciem nowo zsyntezowanych związków ZnStq_R charakteryzowały się emisjami w zbliżonych zakresach spektralnych. Z charakterystyk jasności elektroluminescencji w funkcji przyłożonego napięcia wyznaczone zostały napięcia zapłonu i maksymalne jasności a po uwzględnieniu charakterystyk prądowo – napięciowych wyznaczone zostały wydajności prądowe. Wyznaczone parametry wytworzonych diod OLED zestawione zostały w Tabeli 2. Doktorantka zwraca uwagę, że wytworzone przez nią diody OLED posiadają lepsze parametry niż diody wytworzone z podobnych związków w innych grupach badawczych (Tabela 3).

W Rozdziale 7, zatytułowanym „Hybrydowe cienkie warstwy ZnO:ZnStq_R:PVK” przedstawione zostały wyniki badań nanocząstek tlenku cynku zsyntezowane z octanu cynku metodą strąceniową. Metodą SEM zbadano morfologię wytworzonego proszku ZnO a metodą FTIR określono występujące w nim wiązania chemiczne, zbadane zostały również jego właściwości fotoluminescencyjne. Doktorantka wytworzyła warstwy hybrydowe poprzez dodanie zsyntezowanych nanocząstek ZnO do wcześniej wytworzonych blend z udziałem bis(8-hydroksychinolin) cynku z grupami styrylowymi (ZrStq_R). Zbadana morfologię powierzchni wytworzonych warstw metodą SEM i rozmieszczenie atomów pierwiastków składowych metodą EDS. Wykonała również badania fotoluminescencji wytworzonych warstw hybrydowych. Wykonane badania nie wykazały aby warstwy hybrydowe miały lepsze właściwości fotoluminescencyjne od warstw organicznych. Jednakże pozytywnym wynikiem jest stwierdzenie, że obecność tlenku cynku nie pogarsza właściwości fotokatalitycznych warstw aktywnych, natomiast istnieją przesłanki pozwalającymi przypuszczać, że poprawa technologii wytwarzania warstw kompozytowych może korzystnie wpłynąć na parametry diod OLED wytwarzanych z ich użyciem.

W nienumerowanym Rozdziale zatytułowanym „Podsumowanie i wnioski” Doktorantka zawarła obszerne syntetyczne podsumowanie pracy.

Strukturę manuskryptu pracy doktorskiej oceniam pozytywnie z dwoma zastrzeżeniami.

- (i) Ostatni akapit z Sekcji 5.2 zatytułowanej „Przygotowanie diod OLED” a opisujący pomiary grubości warstw metodą elipsometrii spektroskopowej powinien być włączony do Sekcji 5.3.
- (ii) (ii) treść Rozdziału 7, zatytułowanego „Hybrydowe cienkie warstwy ZnO:ZnStq_R:PVK” powinna być włączona do wcześniejszego Rozdziału 6, zatytułowanego „Wyniki i dyskusja”.

Ponadto uważam, że korzystnie dla manuskryptu byłoby zamieszczenie w nim schematów układów pomiarowych niektórych z metod, np. pomiar absorpcji, elipsometria, fotoluminescencja (Sekcja 5.3).

Metodyka badań

Recenzowana praca doktorska jest pracą eksperymentalną, obejmującą badania technologiczne i pomiarowe. Badania technologiczne realizowane były we współpracy z innymi ośrodkami badawczymi, w których Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej odbywała staże naukowe. W ramach badań technologicznych wytworzone zostały różne warstwy kompozytowe. Na etapach przygotowania roztworów materiałów aktywnych w roztworach PVK zdyspergowane zostały odpowiednio tris(8-hydroksychinolina) glinu (Alq₃), tris(8-hydroksychinolina cynku) (Znq₂) oraz

tris(8-hydroksychinolina) cynku z grupami styrylowymi, z podstawnikami takimi jak wodór (H), chlor (Cl) i grupa metoksy (OCH₃). Z przygotowanych roztworów wytworzone zostały warstwy poddane badaniom oraz wytworzone zostały warstwy aktywne diod OLED. Ostatecznie wytworzonych zostało pięć rodzajów diod OLED. Osobnym wątkiem badań technologicznych było wytworzenie nanocząstek ZnO, które zostały wykorzystane do wytworzenia hybrydowych warstw organiczno-nieorganicznych, tj. ZnO:ZnStq_R w matrycy PVK. Warstwy nanoszone były na odpowiednich podłożach metodą spin-coating.

Badania pomiarowe polegały na charakteryzacji wytworzonych warstw i struktur diod OLED. Grubości wytworzonych warstw wyznaczane były metodą elipsometryczną, z użyciem elipsometru spektroskopowego. Właściwości absorpcyjne warstw badane były z użyciem spektrofotometru UV-Vis. Dla określenia rodzaju wiązań chemicznych w badanych materiałach zastosowana została spektroskopia FTIR ATR. Właściwości fotoluminescencyjne warstw badane były z użyciem spektrofotometru fluorescencyjnego. W badaniach elektroluminescencyjnych emitowane światło badano z użyciem spektrofotometru a charakterystyki prądowo-napięciowe rejestrowano standardową metodą z użyciem źródła prądowego. Morfologię powierzchni wytworzonych warstw badano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i metodą optyczną z użyciem mikroskopu konfokalnego.

Zastosowaną przez Doktorantkę metodykę badań, pomimo pewnych zastrzeżeń dotyczących badań morfologii powierzchni warstw oceniam pozytywnie

Prezentacja i dyskusja wyników

Doktorantka wyniki swoich badań przedstawiła na 32 rysunkach. Na 26-ciu rysunkach przedstawione zostały 63 charakterystyki pomiarowe a na 6-ciu rysunkach pokazanych zostało w sumie 14 obrazów SEM i 5 obrazów z mikroskopu konfokalnego. Wyznaczone parametry wytworzonych diod OLED zestawiono w dwóch tabelach.

Schematy diod OLED, prezentowane obrazy morfologii powierzchni warstw, jak i wykresy zostały wykonane w kolorze, co znacznie ułatwia ich odbiór przez czytelnika. Natomiast nie stosowanie się przez Doktorantkę do zasady, że rysunek zamieszcza się w tekście najbliższej miejsca, w którym po raz pierwszy jest do niego odwołanie, może wywołać u czytelnika irytację. Moje zastrzeżenie budzą zbyt małe powiększenia obrazów SEM.

Doktorantka na bieżąco, prezentując wyniki swoich badań komentuje je i często porównuje je z wynikami innych autorów. Interpretację przedstawianych wyników uznaję generalnie za właściwą.

Bibliografia i jej wykorzystanie

Bibliografia zamieszczona w manuskrypcie pracy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej liczy 158 pozycji, w trzech z tych pozycji Doktorantka jest współautorką, wymienioną na pierwszym miejscu. 25 prac jest z ostatnich 5-ciu lat a 45 pozycji jest z ostatnich 10-ciu lat. 10 referencji to adresy internetowe. Dobór bibliografii i jej wykorzystanie w manuskrypcie pracy doktorskiej oceniam pozytywnie.

Uwagi i komentarze

W trakcie lektury manuskryptu pracy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej nasunęło mi się wiele uwag i komentarzy, które zamieszczam w poniższej tabeli.

Lp.	Nr strony	Uwagi i komentarze
1	11	W manuskrypcie jest napisane: „W szczególności badania skupiają się na wytworzeniu jednolitej i równomiernej powłoki na podłożu, co jest kluczowe dla efektywności urządzeń optoelektronicznych.” W Rozdziale 6 przedstawione zostały jedynie wyniki badań

		<p>morfologii powierzchni wytwarzanych warstw natomiast nie przedstawiono wyników badań ich jednorodności grubości. Czy takie badania były przeprowadzone? Jeśli tak, to jaką metodą? Jaką metodą można badać jednorodność warstw?</p>
2	15	<p>Doktorantka napisała: „Można zatem stwierdzić, iż nie ma precyzyjnej definicji pojęcia cienkiej warstwy”. Nie zgadzam się z tym stwierdzeniem Doktorantki. Uważam, że można podać precyzyjną definicję cienkiej warstwy, jednakże będzie ona zależać od tego jaki przyjmujemy punkt widzenia. Doktorantka pracuje w dyscyplinie fizyka, stąd uważam, że cienkie warstwy powinna postrzegać z fizycznego punktu widzenia. Oczekuję zatem, że podczas swojej prezentacji taką definicję przedstawi.</p>
3	15	<p>W Sekcji 1 można przeczytać: „<u>Połączenie związku organicznego, metaloorganicznego czy nieorganicznego może w konsekwencji doprowadzić do uzyskania materiału o jeszcze bardziej zaawansowanych właściwościach niż to wynika z właściwości poszczególnych materiałów.</u>” A w dalszej części tekstu: „<u>W optyce, nanocząstki mogą być z kolei wykorzystane do wytwarzania zaawansowanych materiałów optycznych o specjalnych właściwościach...</u>” Uważam, że bardziej właściwym byłoby operować terminem <i>materiały o nowych właściwościach</i>.</p>
4		<p>Doktorantka używa zamiennie terminów „cienka warstwa”, „film” i „folia” a powinna się konsekwentnie trzymać jednej nazwy „cienka warstwa”, tak jak wynika to z tytułu Rozdziału 1 i Sekcji 1.1.</p>
5	18	<p>Jest napisane: „<u>Po pierwsze, przyspieszenie odśrodkowe prowadzi do rozprzestrzeniania się badanego materiału i skutkuje pozostawieniem cienkiej warstwy na wybranym podłożu.</u>” Pozwolę sobie zauważyć, że nie ma przyspieszenia odśrodkowego a zdanie to powinno brzmieć następująco „<u>Po pierwsze, siła odśrodkowa prowadzi do rozprzestrzeniania się badanego materiału i skutkuje pozostawieniem cienkiej warstwy na wybranym podłożu.</u>”</p>
6	18, 19	<p>W opisach metod spin-coating i dip-coating Doktorantka pominęła ostatnie etapy, tj. wygrzewania.</p>
7	23-24	<p>We wzorach (2.3) i (2.4) występuje współczynnik α, który w obu przypadkach jest nazwany współczynnikiem absorpcji, co jest niewłaściwe. W pierwszym przypadku, tj. prawo Lamberta (wzór 2.3) współczynnik α ma wymiar odwrotności długości. Natomiast w przypadku prawa Lamberta-Beera (wzór 2.4) współczynnik α jest masowym lub molowym współczynnikiem absorpcji, w zależności od tego, czy stężenie b danej substancji jest podane w ilości masy, czy w ilości moli na jednostkę objętości.</p>
8	26	<p>Jest napisane: „<u>Przejście międzysystemowe jest wzbronione, ale ze względu na sprzężenie spin-orbital można zaobserwować emisję, która wynosi około od 10^3 do 1 s^{-1}, a czas życia od milisekundy do nawet sekundy [13].</u>” To sformułowanie jest niezrozumiałe.</p>
9		<p>Doktorantka chcąc być poprawną, odnosząc się do wartości wielkości fizycznej przed podaniem nazwy wielkości fizycznej używa słowa „wartość”, np. „wartość przerwy energetycznej”, „maksymalna wartość jasności”, „uzyskane wartości jasności”. Wystarczyłoby zamiast tych przesadnie poprawnych zwrotów napisać: „szerokość przerwy energetycznej”, „maksymalna jasność”, „uzyskana jasność”. Z definicji są to skalowane wielkości fizyczne, są zatem określone przez wartość i jednostkę.</p>
10	67, 87	<p>W kilku miejscach tekstu manuskryptu można przeczytać: „o wysokiej funkcji pracy”. Domyślam się, że w obu przypadkach chodzi o duże prace wyjścia.</p>
11	37	<p>Doktorantka napisała: „<u>W warstwie emisyjnej następuje rekombinacja pary elektron-dziura i generacja stanu wzbudzonego zwanego ekscytonem. Promienista dezaktywacja ekscytonów mająca miejsce w kolejnym kroku, powoduje emisję fotonów o określonej długości fali.</u>” Doktorantka użyła w tym miejscu skrót u myślowego. Uważam, że mechanizm generacji promieniowania w warstwie aktywnej powinien być dokładniej wyjaśniony.</p>
12	46	<p>Jest napisane: „<u>W PEDOT:PSS cząsteczka PSS działa jako przeciwjon równoważący przenoszenie ładunku, w wyniku czego powstają nośniki dziur [86].</u>” Doktorantka nie wyjaśnia co rozumie przez nośniki dziur.</p>
13	47	<p>Doktorantka napisała: „<u>Materiał ten jest wykorzystywany szeroko jako anoda w OLED ze względu na stosunkowo wysoką przezroczystość dla światła widzialnego (około 90%) [91]...</u>” i dotyczy to ITO. To jest pewien skrót myślowy często powtarzany w literaturze.</p>

		W zakresie widzialnym warstwy ITO są niemal doskonale przezroczyste a te 90%, które podaje Doktorantka za referencją [90] nie jest miarą przezroczystości lecz jest efektem wysokiego współczynnika odbicia światła od warstwy ITO.
14	55	Jest napisane: „ <i>W powstałych widmach analizowane są położenia poszczególnych pasm...</i> ”. Wydaje się że bardziej właściwym byłoby napisać: <i>w zarejestrowanych widmach.</i>
15	57	Jest napisane: „ <i>Finalnie cewki odchylające nadają uformowanej ostatecznie wiązce ruch skanujący.</i> ” Doktorantka użyła w tym miejscu skrótu myślowego.
16	59	Jest napisane: „ <i>powierzchni wynosiła 645×645μm.</i> ” A powinno być: <i>powierzchni wynosiła 645×645μm².</i>
17	61	Doktorantka napisała: „ <i>...w przypadku zastosowania dichloroetanu jako rozpuszczalnika otrzymane zostały stosunkowo jednorodne i ciągłe warstwy.</i> ” Jednakże nie wyjaśniła jak należy rozumieć <i>stosunkowo jednorodne warstwy.</i>
18	67	Doktorantka napisała: „ <i>W ten sposób nośniki elektronów i dziur są transportowane do Alq3:PVK, gdzie następuje rekombinacja par elektron-dziura.</i> ” Jak należy rozumieć nośniki elektronów i dziur?
19	69	W Tabelach 1 i 2 podane są napięcia zaptónu diod OLED i jedynie grubości warstw emisyjnych. Czy grubości pozostałych warstw składowych diody OLED mają wpływ na napięcie zaptónu?
20	73	Zarówno przebieg widma absorpcji przedstawionej na rys. 6.11a, jak i na dwóch widmach intensywności fotoluminescencji dostrzegalne są ich złożone charaktery, podobnie jak na rysunkach 6.16, 6.17, 6.19, Nasuwa się zatem pytanie; czy Doktorantka podejmowała próby dekonwolucji tych widma?
21		Na kilku wykresach zależności intensywności fotoluminescencji od napięcia polaryzacji diody OLED na osiach rzędnych zamiast <i>Intensywność fotoluminescencji</i> Doktorantka napisała <i>Fotoluminescencja.</i>
22	79	„ <i>Ponadto wraz ze wzrostem wartości wzbudzenia dla próbek wygrzanych...</i> ” To jest jakiś skrót myślowy.
23	85	Na rys.6.21 poszczególne zdjęcia nie są ponumerowane.
24	87	Doktorantka napisała: „ <i>Ekscytony wytworzone w warstwie emisyjnej wracają do stanu podstawowego i emitują światło.</i> ” Domyślam się, że chodzi tutaj o rekombinację ekscytonów.
25	97	Rys.7.2 przedstawia obraz SEM proszku ZnO. W tekście Doktorantka podaje, że wielkości nanocząstek wyznaczone z tego obrazu wynoszą 50-80 nm. W moim przekonaniu, na podstawie przedstawianego obrazu SEM nie można jednoznacznie rozstrzygnąć, że są to nanokrystality a nie ziarna. Można to rozstrzygnąć jednoznacznie na podstawie widm transmitancji i analizy ogona Tauc’a.
26	101	Doktoranta napisała: „ <i>Badania fotoluminescencji struktur hybrydowych pokazują, że ZnO nie wpływa negatywnie na intensywność luminescencji, a także nie powoduje znaczącego przesunięcia w stronę krótszych lub dłuższych długości fal.</i> ” Wniosek ten wydaje się oczywisty skoro ZnO występowało w odseparowanej fazie.

Pytania do doktorantki

Oprócz przedstawiony powyżej, kieruję do Doktorantki dodatkowe pytania.

- 1) Na rysunkach 6.2, 6.16, 6.19 przedstawiane są charakterystyki widmowe absorpcji. Na jakich podłożach nałożone zostały warstwy do pomiarów i w jaki sposób uwzględniono absorpcję podłoża?
- 2) W jakiej atmosferze wygrzewane były struktury dla pozbycia się grup hydroksylowych?
- 3) W jaki sposób wyznaczone było napięcie zaptónu diod OLED?
- 4) Na charakterystykach prądowo-napięciowych Rysunki 6.24 b, 6.25b i 6.26b widoczne są odcinki zmian niemonotonicznych, na rys. 6.15b efekt ten nie występuje. Fakt, że te anomalie występują na każdej z charakterystyk można interpretować jako prawidłowość. Jaką opinię ma Doktorantka na temat źródeł tego efektu? W jaki sposób można go wyjaśnić?

- 5) Doktorantka dla wykonanych diod OLED podaje jasności w cd/m^2 , w każdym przypadku jest to maksymalne wartości jasności odczytana dla maksymalnego napięcia przyłożonego do diody OLED, które dla każdej diody było inne. W tej sytuacji, rozstrzygnięcie o jakości diody OLED jedynie na podstawie jasności nie jest obiektywne. Czy doktorantka może podać obiektywne kryterium oceny jakości diody OLED?
- 6) Na rys.6.20a, dla każdej z badanych warstw widoczne są dwa wyraźnie rozdzielone pasma fotoluminescencji. Za pierwsze pasma z maksimami występującymi przy 410 nm odpowiada matryca PVK. Natomiast pasma występujące w zakresach dłuższych fal ~ 670 nm pochodzą od pochodnych ZnStq_R. Doktoranta komentując te wykresy odnosi się jedynie do położenia maksimów pasm fotoluminescencji wiążąc je z rodzajem podstawnika natomiast pomija różnice w ich amplitudach. Ponieważ amplitudy pasm absorpcyjnych odpowiadających PVK znacznie się różnią, to nasuwa się pytania; czy obecność metalochinolin zdyspergowanych w PVK modyfikuje jego pasmo fotoluminescencji? Jeśli nie, to dlaczego Doktorantka nie wykorzystwała ich do unormowania przebiegów fotoluminescencji? Takie normowanie ukazałoby, który z materiałów aktywnych wykazuje najlepsze właściwości fotoluminescencyjne. Jak wynika z rys.6.20a, różnice te mogą być nawet na poziomie rzędu wielkości.
- 7) Zarówno na zdjęciach SEM, jak z mikroskopu konfokalnego badanych warstw widoczne są wtrącenia. Pojawia się zatem pytanie, czy nakraplane na podłoża roztwory były filtrowane?
- 8) Ostatnie zdanie Rozdziału 6 brzmi: „Wymaga to jednak dalszych badań, m. in. w kierunku zbadania żywotności tego typu urządzeń oraz optymalizacji jej budowy (np. proporcji PVK do ZnStq_R).” Z tego zdania wynika, że Doktorantka optymalizację diody OLED sprowadza jedynie do układu materiał aktywny - matryca PVK. Mam w tym miejscu pytanie do Doktorantki: w jaki sposób można widzieć zagadnienie pełnej optymalizację diody OLED? Jakie parametry materiału i struktury diody w takiej optymalizacji powinny być brane pod uwagę?

Ocena rozprawy i osiągnięcia Doktorantki

Rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej jest pracą eksperymentalną, w której powiązała ona wątki technologiczne z wątkami pomiarowymi. W manuskrypcie swej pracy doktorskiej przedstawia wykonanie warstw zawierających materiały o właściwościach elektroluminescencyjnych, w tym trzech nowych metalochinolin, tj. bis(8-hydroksychinolinę) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R, R = H, Cl lub OCH₃) zdyspergowane w poli(N-winylokarbazolu). Dla oceny właściwości nowych materiałów wykonała warstwy referencyjne na bazie znanych już wcześniej materiałów, tj. metalochinolin Alq₃ i Znq₂. Po scharakteryzowaniu tych warstw wytworzyła z nich diody OLED, których parametry były lepsze od parametrów diod OLED wytwarzanych z podobnych materiałów w innych grupach badawczych. W ten sposób osiągnięcia pracy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej przyczyniają się do postępu w zakresie technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w trzech artykułach w renomowanych periodykach naukowych

Pracę doktorską Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej, pomimo wymienionych powyżej niedociągnięć oceniam pozytywnie.

Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej pt. "**Wytwarzanie i charakterystyka cienkich warstw zawierających związki cynku i glinu z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi do zastosowań w optoelektronice**", niezależnie od wymienionych wcześniej uwag krytycznych, stanowi samodzielne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego polegającego na wytworzeniu i scharakteryzowaniu nowych materiałów na bazie metalochinolin,

bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupami styryłowymi (ZnStq_R, R = H, Cl lub OCH₃) zdyspergowane w poli(N-winylokarbazolu) a następnie wykazanie ich przydatności do wytwarzania diod OLED. W ten sposób recenzowana praca doktorska wpisuje się w rozwój organicznych diod elektroluminescencyjnych. **Założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty a postawiona hipoteza udowodniona.** Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, **określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.).**

Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Sypniewskiej w dyscyplinie fizyka do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Fizyka Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Podpis elektroniczny
Paweł Karasiński