

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Magdaleny Kalisz pt:  
Elektroluminescencja mikro- i nanostruktur polianilinowych  
przedstawionej w roku 2016 Radzie Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu  
w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych**

Recenzowana praca została wykonana w Pracowni Fizykochemii Materiałów i Nanotechnologii pod kierunkiem prof. dr. hab. Jerzego Langer, znanego specjalistę w dziedzinie chemii i fizykochemii polianiliny. Prof. Jerzy Langer jest jednym z pionierów badań nad polianiliną, który pierwsze prace dotyczące polianiliny opublikował już w latach 70-ych ubiegłego wieku i wiele wysiłku poświęcił na wykazywanie niezwykłych właściwości tego przewodzącego polimeru. Z tego powodu nie dziwi obiekt badań, jaki został wybrany dla pracy doktorskiej zrealizowanej pod jego opieką. Promotor postawił przed Doktorantką bardzo trudne zadanie – zbadanie i wyjaśnienie mechanizmu zjawiska emisji światła powstającego przy przepuszczaniu przez warstwę sprasowanej polianiliny prądu elektrycznego o dużym natężeniu.

Przedstawiona mi do recenzji praca liczy 175 stron, podzielonych na 6 rozdziałów, (wliczając w to Wstęp i Streszczenie) i zawiera także spisy rycin, schematów i tabel oraz spis cytowanej literatury, który liczy 327 pozycji.

We Wstępie mgr Magdalena Kalisz w lakoniczny sposób przedstawiła tematykę swojej pracy doktorskiej. Rozdział drugi - Część literaturowa - liczy 34 strony i składa się z 4 podrozdziałów, w których Doktorantka starała się przedstawić stan wiedzy dotyczący właściwości, syntezy i zastosowań polianiliny, elektroluminescencji materiałów organicznych, rozpraszania Ramana i laserów typu random. Zapewne wielość poruszanych tematów sprawiła, że w tym krótkim przeglądzie literatury poszczególne zagadnienia są omówione bardzo ogólnie, na podstawowym poziomie. Mimo to, Autorka nie uniknęła błędów, z których jeden jestem zmuszony wskazać, gdyż dotyczy bezpośrednio zakresu badań prowadzonych w ramach doktoratu. W podrozdziale 2.2.1. *Zasada działania urządzeń elektroluminescencyjnych* na str. 29 Doktorantka napisała, cytując: „W podstawowej dwuwarstwowej strukturze OLED, jedna z warstw organicznych transportuje dziury a druga - elektrony. Oddziaływanie między tymi warstwami prowadzi do efektywnej rekombinacji wstrzykniętych par dziura-elektron, co powoduje elektroluminescencję.” Drugie zdanie jest błędne, podobnie jak rysunek 5 na str. 30, gdyż niewłaściwie przedstawiają mechanizmy transportu nośników ładunku, tworzenia się ekscytonów i ich rekombinacji promienistej, jakie zachodzą w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Dziwi także fakt, że Doktorantka w przeglądzie organicznych materiałów elektroluminescencyjnych nie omówiła polimerów z układem wiązań sprzężonych, które są tylko zdawkowo wspomniane na str. 32. Przecież polianilina należy do tej klasy materiałów i do polimerowych diod emitujących światło Doktorantka odwołuje się we Wstępie uzasadniając wybór tematyki pracy.

W rozdziale trzecim pracy mgr Kalisz sformułowała podstawowy cel przeprowadzonych badań, cytując: „... próba wyjaśnienia unikatowych cech zjawiska świecenia w czasie przepływu prądu elektrycznego (elektroluminescencji) mikro- i nanostruktur polianilinowych oraz materiałów kompozytowych zawierających te struktury.” Ponadto sformułowała jeszcze kilka celów szczegółowych, w tym syntezę polianiliny w różnych formach, należy jednak zaznaczyć, że od strony badań chemicznych praca zawiera bardzo skromny materiał i nie prezentuje żadnego oryginalnego osiągnięcia.

Rozdział 4. rozprawy należy uznać za najważniejszą część rozprawy, gdyż zawiera dyskusję wyników i poprzedza rozdział 5. w którym opisane są materiały, metody ich badania i wyniki pomiarów. Ta dziwna kolejność rozdziałów prezentujących wyniki własne nieco utrudnia zapoznanie się z rozprawą, tym bardziej, że podział nie jest konsekwentny, gdyż w rozdziale 4. są także opisane materiały, wyniki i metody prowadzenia eksperymentów.

Przed ustosunkowaniem się do zawartości merytorycznej rozdziałów 4. i 5. muszę stwierdzić, że opis i dyskusja wyników są ogólnikowe, a użyte sformułowania są często nieprecyzyjne i niespójne. Autorka szermuje różnymi terminami nie zawsze w uzasadniony sposób. Poniżej przedstawiam kilka przykładów ilustrujących mało staranny i zagmatwany styl, w jakim jest napisana rozprawa.

> Na str. 68 Autorka twierdzi, że temperatura próbek nigdy nie przekraczała 600 K, ale na str. 98 stwierdza, że: „Gęstość prądu, konieczna do aktywacji elektroluminescencji, umożliwia osiągnięcie temperatury, która jest wystarczająco wysoka, aby wywołać degradację termiczną (przynajmniej lokalnie, w pobliżu kanału przewodzenia). Tak więc produkt degradacji, taki jak ten utworzony przy temperaturze 500°C odgrywa kluczową rolę w tym przypadku.” Temperatura 500°C znacznie przekracza 600 K.

> Na str. 71 Autorka napisała: „Dla części próbek, progowa gęstość prądu zmienia się proporcjonalnie do odwrotności kwadratu średnicy tabletki ..., co oznacza identyczny przebieg zjawisk elektrycznych i optycznych w obu przypadkach, ponieważ obserwowane zmiany są jedynie skutkiem różnicy rozmiarów pola przekroju próbek.” Nie rozumiem, jak z przedstawionych argumentów ma wynikać wniosek, że przebieg zjawisk optycznych (cokolwiek to znaczy) jest identyczny.

> Na str. 83 omawiany jest wpływ geometrii próbek: „Grubość tabletki jest parametrem, który wpływa bezpośrednio na natężenie przyłożonego pola elektrycznego, określa również efektywną oporność elektryczną próbki (wzrastającą liniowo przy zwiększaniu grubości próbki), a przez to wpływa na gęstość prądu przepływającego przy określonym napięciu na elektrodach. Efekt optyczny zmian grubości, to przede wszystkim wpływ na intensywność emisji.” Oporność elektryczna jest cechą materiału i nie powinna zależeć od grubości próbki, a sens ostatniego zdania jest zupełnie niejasny. Jego znaczenia nie rozjaśnia także inny, równie zagmatwany fragment z tego podrozdziału na str. 86: „Zależność intensywności świecenia od grubości próbek, przedstawiona na ryc. 36, wydaje się wynikać z różnicy przebiegu procesów optycznych (absorpcja, rozpraszanie światła), ponieważ odpowiednia korelacja z parametrami elektrycznymi (natężenie pola elektrycznego, gęstość prądu, czy moc elektryczna) ma inny charakter.” Przecież ten tekst niczego nie wyjaśnia, a przeciwnie, wywołuje pytania, dlaczego procesy optyczne mają zależeć od grubości tabletki i o jaką korelację (o innym charakterze?) z parametrami elektrycznymi chodzi.

> Na str. 99 i 100 Autorka napisała: „Na ryc. 45 przedstawiono widma emisyjne elektroluminescencji PANI/SA 1 -01. Maksima przy 525 nm, 561 nm, 612 nm i 756 nm są wynikiem wymuszonego efektu Ramana. Intensywność oraz rozmieszczenie przestrzenne pasm Ramana są typowe dla wymuszonego anty-Stokesowskiego rozpraszania Ramana, które normalnie indukowane jest poprzez intensywną wiązkę laserową w kolejnych dwufotonowych procesach a rozproszone światło propaguje na powierzchni stożka.” Nie jest jasne, czy Doktorantka uznaje omawiane widmo za efekt elektroluminescencji według mechanizmu opisanego w podrozdziale 2.2.1., czy wynik wymuszonego rozpraszania Ramana. Nie rozumiem także stwierdzenia, że intensywność oraz rozmieszczenie przestrzenne (co to znaczy?) pasm są typowe dla wymuszonego anty-Stokesowskiego rozpraszania Ramana.

Powyższe przykłady pokazują, że recenzent chcąc rzetelnie ocenić rozprawę doktorską i nie skrzywdzić Doktorantki, stoi przed trudnym zadaniem, gdyż musi często domyślać się, co Autorka miała na myśli i zakładać, że przedstawiane argumenty oparte są na wiedzy i głębszej analizie wyników, choć nie zawsze wynika to z tekstu. Dlatego zasadnicza część recenzji jest sformułowana w postaci pytań, na które Doktorantka powinna odpowiedzieć w wyczerpujący sposób w czasie obrony.

Przedmiotem badań była polianilina zsyntezowana przez Doktorantkę w standartowy sposób z użyciem nadsiarczanu amonu i protonowana trzema kwasami. Niektóre próbki otrzymane zostały metodą elektroprzędzenia z użyciem polistyrenu i poli(tlenku etylenu) jako matrycy. Ani synteza materiałów ani użyte metody ich charakteryzacji opisane w rozdziale 5. nie mają elementów nowości, zatem nie będą części chemicznej rozprawy bliżej omawiać, gdyż nie stanowi ona o wartości naukowej i oryginalności doktoratu.

Badania zjawiska emisji światła prowadzono z wykorzystaniem układu pomiarowego przedstawionego na Ryc. 64 (str. 133). Nie jest wyjaśnione, jak mierzono intensywność emitowanego światła w sposób pozwalający porównywać ten parametr dla różnych próbek i różnych warunków eksperymentalnych, co jest dyskutowane w wielu miejscach rozprawy. Nie jest także podane, za pomocą jakiego przyrządu wykonano zdjęcie na Ryc. 44 (str. 99) obrazujące, zgodnie z podpisem „*Emisję światła białego w centrum wiązki, otoczonego przez kolorowe pierścienie SRS*”. Na jakiej podstawie stwierdzono, że jest to światło białe (należałoby podać koordynaty trójkąta barw CIE 1931) i skąd wiadomo, że kolorowe pierścienie są wynikiem wymuszonego rozpraszania ramanowskiego.

Najważniejsze wyniki są opisane w podrozdziałach 4.2. *Świecenie materiałów polianilinowych indukowane przepływem prądu elektrycznego*, 4.3. *Nieliniowe efekty optyczne elektroluminescencji PANI*, oraz 5.4. *Wyniki pomiarów emisji światła mikro- i nanostruktur polianilinowych*. Doktorantka zebrała obszerny materiał doświadczalny i opisała szereg interesujących efektów. Jednak niekompletność opisu warunków eksperymentalnych i uzyskanych wyników oraz wskazana już powyżej niejasna interpretacja obserwowanych efektów sprawia, że bez dodatkowych informacji i wyjaśnień nie można ocenić wartości rozprawy. Dlatego oczekuję, że w czasie prezentacji pracy doktorskiej na obronie, Doktorantka udzieli wyczerpujących odpowiedzi na następujące podstawowe pytania:

1) Jaka jest przezroczystość warstwy sprasowanej polianiliny o grubości 0,5 mm przed i po przepuszczeniu przez nią prądu o wysokim natężeniu i czy można oszacować, jaka część światła, jeśli byłoby generowane wewnątrz pastylki w wyniku elektroluminescencji, może wyjść na zewnątrz próbki o średnicy 3 mm.

2) Jaka jest struktura chemiczna próbek polianiliny po przepuszczeniu przez nią prądu o mocy tak dużej jak była stosowana przez Doktorantkę? W szczególności dotyczy to punktów widocznych na Ryc. 24 a (str. 72), które według Doktorantki są kanałami o wysokim przewodnictwie elektrycznym. Czy to nadal jest polianilina i czy w związku z tym tytuł pracy mówiący o elektroluminescencji struktur polianilinowych jest uzasadniony? Jak wiele razy można powtórzyć eksperyment ze wzbudzeniem emisji światła dla tej samej próbki i czy za każdym razem efekt emisji jest taki sam?

3) Na jakiej podstawie Doktorantka twierdzi, że opisane w rozdziale 4.3 efekty są wynikiem wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w polianilinie? Argumenty przedstawione w tym rozdziale nie są przekonujące, ale jeśli przyjąć te podane na str. 98, to z nich wynika, że obserwowane zjawiska zachodzą w produkcie degradacji, a nie w polianilinie, co Doktorantka tam wprost napisała. Przedstawiona na str. 98 dyskusja dotyczy polianiliny domieszkowanej kwasem chlorowodorowym, dlaczego zatem na poprzedniej stronie Autorka chwali się, że: *„Należy podkreślić, że w naszym laboratorium (z udziałem autorki niniejszej pracy), zaobserwowano po raz pierwszy emisję ... będącą skutkiem wymuszonego rozpraszania ramanowskiego w polianilinie domieszkowanej kwasem chlorowodorowym, co zaowocowało publikacją w Journal of Materials Chemistry”*. Oczekiwałbym raczej stwierdzenia, że w cytowanej publikacji błędnie zinterpretowano opisywany efekt, jako wymuszone rozpraszanie ramanowskie w polianilinie i sądzę, że autorzy powinni opublikować w tym czasopiśmie stosowne sprostowanie. Tym bardziej, że w streszczeniu na str. 159 Autorka uogólnia to dla wszystkich rodzajów badanej polianiliny pisząc, że to zjawisko zachodzi w, cytując: *„... jednostkach diacetylenowych ... w zdegradowanych cząsteczkach polianiliny pod wpływem drastycznych warunków wzbudzenia.”*, a więc nie w polianilinie.

4) Jakie są dowody eksperymentalne popierające twierdzenie sformułowane w rozdziale 4.3, że opisane tam zjawisko jest efektem laserowania typu ‘random’. W szczególności Ryc. 34 (str. 84) i Ryc. 50 (str. 105) i ich opis budzą następujące wątpliwości:

a) współczynnik odbicia światła przez szkło jest bardzo niski, więc przedstawianie rurki szklanej, jako cylindrycznego lustra wklęsłego jest nieuzasadnione, ponadto, dlaczego cylindryczna rurka miałaby odbijać światło jednokierunkowo, jak to jest postulowane na str. 105?

b) dlaczego na w/w rysunkach promienie światła przechodzą na wprost przez czarną pastylkę polianiliny bez absorpcji, bez odbicia, bez załamania?

c) na str. 104 Autorka napisała: *„Zaobserwowano emisję intensywnego światła o ograniczonej spójności przestrzennej ... . Wiązka światła wychodzi z wnętrza warstwy polimerowej. Światło jest w dużym stopniu skolimowane, a zarazem także częściowo spójne. ... Centrum emisji blisko krawędzi próbki jest źródłem wiązki pierwotnej lub w niewielkim stopniu zmodyfikowanej.”* Proszę wytłumaczyć sens sformułowań: ‘ograniczona spójność przestrzenna światła’ i ‘światło w dużym stopniu skolimowane’. Proszę wyjaśnić także jak stwierdzono, że światło wychodzi z wnętrza warstwy, a także, że światło jest częściowo spójne i co to znaczy. Proszę szczegółowo także wyjaśnić znaczenie ostatniego powyżej cytowanego zdania: co jest tym ‘centrum emisji’, jaki jest mechanizm emisji światła i czym się różni ‘wiązka pierwotna’ od ‘zmodyfikowanej’.

Jeżeli odpowiedzi Doktorantki na powyższe pytania rozwieją wątpliwości, co do głównych tez rozprawy doktorskiej, wówczas poproszę, aby w czasie dyskusji nad rozprawą dokorską ustosunkowała się do bardziej szczegółowych problemów i pytań sformułowanych poniżej.

5) Jaki jest mechanizm zjawiska elektroluminescencji w znanych i opisanych w literaturze polimerowych diodach emitujących światło i jakie są podstawowe różnice w stosunku do elektroluminescencji w nieorganicznych diodach emitujących światło? Czy ryc. 5 na str. 30 prawidłowo ilustruje mechanizm elektroluminescencji w OLEDach, tzn. w organicznych diodach emitujących światła?

6) W wielu miejscach nie jest zrozumiały opis mechanizmu emisji światła w pastylkach polianiliny indukowanej przepływem prądu elektrycznego:

a) proszę o wyjaśnienie zdania ze str. 68: „...*indukowanie łuku elektrycznego możliwe byłoby dla wyższych napięć (powyżej 100 V), stosowanych wyłącznie w fazie aktywacji próbek polianiliny i jedynie wobec materiałów o niskim przewodnictwie elektrycznym.*” Na czym polegała ta aktywacja próbek, jak zmieniały się właściwości i struktura próbek w wyniku aktywacji? Czy bez tej aktywacji próbki nie emitowały światła?

b) proszę o uzasadnienie stwierdzeń sformułowanych na str. 89: „*Potwierdzone zostały obserwacje z przeprowadzonych poprzednio eksperymentów, a także ogólna zasada - im mniejszy opór próbki, tym większa jest intensywność elektroluminescencji. Opór koreluje z ilością wydzielanego ciepła i ogranicza gęstość prądu. Intensywność elektroluminescencji maleje wraz z dostarczoną mocą do wartości progowej (56 W), po przekroczeniu której następuje ponowny wzrost intensywności emisji (ryc. 38).*” Proszę o opisanie także, jak mierzono intensywność emisji, gdyż stanowisko do pomiarów elektroluminescencji przedstawione na Ryc. 64 (str. 133) nie daje możliwości takiego pomiaru.

c) na str. 95 Doktorantka stwierdza: „... *o ile materiały protonowane przy użyciu kwasu siarkowego i kwasu chlorowodorowego zachowują się podobnie, wprowadzenie anionów CSA skutkuje przesunięciem emisji w niebiesko-fioletowy zakres widma (Ryc. 42), co odpowiada zwiększeniu przerwy energetycznej w elektronowej strukturze pasmowej.*” Jak postulowane zwiększenie przerwy energetycznej wpływa na właściwości optyczne (absorpcję w świetle widzialnym) polianiliny z anionami CSA?

d) Ryc. 55 na str. 110 przedstawia, według Autorki „*Zdjęcie emisji polianiliny z charakterystycznymi plamkami interferencyjnymi*”. Skąd wiadomo, że to efekt interferencji, a nie np. rozpraszania na nierównościach powierzchni?

7) Dyskusja procesów przewodzenia prądu przez pastylki sprasowanej polianiliny także budzi wątpliwości, konieczne jest wyjaśnienie następujących zagadnień:

a) na str. 68 Doktorantka twierdzi, że temperatura próbek polianiliny w czasie przepuszczania przez nią prądu nie przekraczała nigdy 600 K i powołuje się na pomiar bezpośredni mikrosondą - termoparą zainstalowaną wewnątrz lub w bezpośrednim kontakcie z tabletką polianiliny. Proszę o dokładne wyjaśnienie jak technicznie dokonano tego pomiaru, w szczególności wewnątrz pastylek polianiliny, których grubość według informacji na str. 134 była w zakresie 0,15 – 0,35 mm.

b) w odniesieniu do powyżej cytowanej informacji proszę o omówienie wyników badań (własnych lub literaturowych) trwałości struktury i właściwości badanych

trzech rodzajów polianiliny w temperaturze 600 K, w szczególności chodzi o zmiany przewodnictwa w wysokich temperaturach polianiliny protonowanej kwasem chlorowodorowym.

c) charakterystyki prądowo-napięciowe pokazane w wielu miejscach (Ryc. 31, 32, 33, 48, 56, 57) oraz opisane w podrozdziale 5.4 wykazywały efekt nazywany przez Autorkę „ujemną rezystancją”. Jaki był kształt charakterystyki przy obniżaniu napięcia? Czy obserwowano histerezę? Czy przy powtórnych pomiarze powtarzał się efekt „ujemnej rezystancji” i uzyskiwano powtarzalne efekty emisji światła?

d) Sposób wyliczania gęstości prądu płynącego przez pastylki polianiliny, gdzie wzięto do obliczeń całą powierzchnię pastylek, a także analiza możliwych efektów termicznych są niespójne ze zdjęciem i informacją na str. 72, gdzie wykazuje się, że prąd płynie w kanalikach o średnicy około 150  $\mu\text{m}$ . Gęstość prądu w tych kanalikach i temperatura może być bardzo wysoka, co stwierdza także Autorka na str. 98 i 109.

e) Proszę wyjaśnić sens stwierdzenia ze str. 72: „*Kanały te, o średnicy około 150  $\mu\text{m}$ , zasilają centra emisji światła, ...*”. W jaki sposób te kanały zasilają centra emisji światła, tzn. jaki jest mechanizm transferu energii? Jaka jest natura tych centrów emisji, ich struktura i mechanizm generowania światła?

Podsumowując recenzję stwierdzam, że mgr Magdalena Kalisz opisała w swojej rozprawie doktorskiej szereg przeprowadzonych doświadczeń i uzyskanych interesujących, często zaskakujących wyników. Jednak zarówno opis badań jak i dyskusja wyników obarczone są różnymi mankamentami, gdyż brakuje istotnych informacji eksperymentalnych, a podawane argumenty są mało przekonujące i często wzajemnie sprzeczne. Doktorantka sformułowała kilka bardzo śmiałych hipotez, postulując występowanie w badanych próbkach polianiliny zarówno elektroluminescencji będącej efektem rekombinacji ekscytonów, jak i wymuszonego rozpraszania ramanowskiego, a także akcji laserowej typu random. Stawianie śmiałych hipotez można uznać za pozytywną cechę młodego badacza, ale powinno temu towarzyszyć głębokie zrozumienie podstaw fizycznych omawianych zjawisk, rozważne i poparte argumentami odwoływanie się do złożonych mechanizmów tych efektów opisanych w literaturze i krytyczne podejście do własnych wyników, a recenzowana rozprawa budzi pod tym względem wiele zastrzeżeń. Część wyników uzyskanych w ramach doktoratu zostało opublikowanych w dwóch pracach w dobrych czasopismach (Journal of Materials Chemistry i Journal of Materials Chemistry C), jednak w publikacjach tych nie znalazłem informacji, które rozwiałyby moje wątpliwości przedstawione w recenzji.

Zakładam, że Doktorantka będzie potrafiła na obronie udzielić kompetentnych odpowiedzi na powyżej sformułowane pytania, dlatego, mimo poważnych wątpliwości, co do zasadności tez sformułowanych w recenzowanej rozprawie doktorskiej, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie mgr Magdaleny Kalisz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Jacek Ulański