



# Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Dr hab. inż. Gabriela Wiosna-Sałyga

Łódź, 12.03.2026

Katedra Fizyki Molekularnej

Politechnika Łódzka

ul. Żeromskiego 114

90-924 Łódź

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Witczaka zrealizowanej w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki Rzeczypospolitej

Polskiej zatytułowanej:

***Opracowanie technologii wytwarzania diod QLED w oparciu o koloidalne półprzewodnikowe kropki kwantowe przy wykorzystaniu metody druku XTPL***

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

Wiatrowskiej (opiekun pomocniczy, XTPL S.A.)

Rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza Witczaka dotyczy dynamicznie rozwijającej się dziedziny, jaką jest drukowana elastyczna elektronika, która umożliwia tworzenie cienkich, lekkich i zginających się układów elektronicznych dzięki wykorzystaniu technik drukowania oraz elastycznych podłoży. Rozwiązania te rewolucjonizują formę urządzeń, takich jak wyświetlacze, czujniki, inteligentne etykiety czy oświetlenie. Dzięki addytywnym metodom produkcji technologia ta redukuje zużycie energii, ilość odpadów oraz koszty wytwarzania, a jednocześnie umożliwia łatwiejszy recykling i bardziej zrównoważoną produkcję. Postęp w materiałach — od przewodzących tuszy po elastyczne półprzewodniki — oraz coraz precyzyjniejsze techniki druku pozwalają tworzyć wielowarstwowe i złożone układy. Jednocześnie technologia mierzy się z wyzwaniami takimi jak stabilność materiałów, przewodność pod naprężeniem, skalowalność, niezawodność oraz integracja z bardziej złożonymi komponentami. Dlatego podjęta przez Doktoranta tematyka związana z opracowaniem technologii drukowania elastycznych transparentnych elektrod przy użyciu metody Ultra-Precyzyjnej Depozycji (UPD) rozwijanej w firmie XTPL S.A. wydaje się wyjątkowo aktualna i zasadna.



Katedra Fizyki Molekularnej

ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź, budynek A34, IV piętro

tel.: 42 631 32 05

mail: w3k31@adm.p.lodz.pl

Adres do korespondencji:

ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



Łódzkie  
Partnerstwo  
Akademickie



ECIU  
university



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Praca doktorska ma układ klasyczny, podzielona została na sześć zasadniczych rozdziałów (*Wprowadzenie, Wstęp teoretyczny, Metodologia badań i aparatura, Badania wstępne- zastosowanie technologii druku XTPL w początkowej fazie projektu, Rozwój i wytwarzanie elastycznych diod elektroluminescencyjnych opartych na kropkach kwantowych z drukowanymi transparentnymi przewodzącymi elektrodami, Wnioski i kierunki dalszych badań*). Praca liczy razem z bibliografią (108 odnośników), wykazem osiągnięć Doktoranta oraz informacjami uzupełniającymi w postaci skryptów druku 209 stron. W rozdziale pierwszym Doktorant wyjaśnia motywację podjęcia badań i definiuje, jak sam określa, zaktualizowany główny cel, który wydaje się być uszczegółowieniem bardzo szerokiego tematu pracy doktorskiej i brzmi „Opracowanie i optymalizacja technologii wytwarzania kluczowych komponentów elastycznych diod elektroluminescencyjnych z kropkami kwantowymi (QLED), ze szczególnym uwzględnieniem przezroczystych elektrod przewodzących (TCE) wykonanych zarówno ze srebra, jak i z bardziej ekonomicznej miedzi, z wykorzystaniem metody druku XTPL.”

W kolejnym podrozdziale Doktorant opisuje, jak projekt badawczy ewoluował od pierwotnego celu, którym było opracowanie tranzystorów QD-TFT, do nowego kierunku związanego z drukowanymi elektrodami dla QLED. Wyjaśnia naukowe i technologiczne trudności, które wymusiły zmianę strategii prowadzonych badań. Najbardziej obszerny rozdział 2 (76 stron) został podzielony na sześć podrozdziałów, w których zaprezentowano teoretyczne podstawy dotyczące kolejno - fizyki półprzewodników i nanostruktur, koloidalnych kropek kwantowych, działania urządzeń takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne, tranzystory z efektem polowym. Istotny z punktu widzenia idei pracy doktorskiej jest Rozdział 2.5, *Elastyczna i drukowana elektronika*, w którym Doktorant szczegółowo opisuje kwestię transparentnych przewodzących elektrod stosowanych w elastycznych układach, a cały rozdział zamyka obszerny opis technologii Ultra-Precyzyjnej Depozycji (UPD) XTPL z przykładami jej zastosowań (wraz z uwzględnieniem ograniczeń) w mikro- i optoelektronice.

W mojej ocenie zaproponowany opis stanowi bardzo dobre wprowadzenie do prezentowanych badań, praca zawiera liczne ilustracje bardzo ułatwiające zrozumienie prezentowanego materiału. Szkoda, że często wkradają się błędy w podpisach rysunków (np. Rys. 2.1.3, Rys. 2.3.1, Rys. 2.4.1) i że nie udało się uniknąć powtórzeń niektórych treści. Mam wrażenie, że czasem wystarczyłoby odwołanie do wcześniej prezentowanego materiału, rysunku, czy przytoczonego wzoru. Wprowadzenie numerowania równań mogłoby pozwolić sprawnie odwoływać się do nich w tekście zamiast ich powtarzania.

Rozdział 3 został poświęcony aparaturze, materiałom, technikom wytwarzania i charakterystyce uzyskiwanych elektrod przewodzących.

W rozdziale 4 i 5 Autor opisuje rezultaty własnych badań dotyczących zastosowania metody wysokorozdzielczego druku UPD do wytwarzania komponentów, głównie elektrod źródła, drenu czy bramki dla organicznych tranzystorów z efektem polowym czy elektrod dedykowanych organicznym diodom elektroluminescencyjnym.

Zaprezentowane wyniki uzyskane zostały we współpracy z dwoma ośrodkami: Italian Institute of Technology (IIT) oraz z Politechniką Wrocławską (PWR). We współpracy z Center for Nano Science and Technology w IIT podjęto próby uzyskania metodami roztworowymi polimerowego tranzystora z efektem polowym do pracy z sygnałami o wysokiej częstotliwości. W ramach tego zadania Doktorant podjął się opracowania technologii druku grzebieniowych elektrod źródła i drenu ze srebrnej nanopasty firmy XTPL zarówno na szklanym jak i elastycznym (folia PEN) podłożu. Wymagającej geometrii elektrod: szerokość elektrod ok. 3,4  $\mu\text{m}$  i długość kanału ok. 1,5  $\mu\text{m}$  nie udało się uzyskać na polimerowym podłożu ze względu na słabą adhezję nanopasty do powierzchni folii i niewystracającą jej stabilność termiczną do przeprowadzenia w odpowiedniej temperaturze procesu spiekania. Zadanie to zostało wykonane z sukcesem w przypadku szklanego podłoża, a uzyskane srebrne elektrody o rozmiarach kilku mikrometrów i rezystancji 75  $\Omega$  zostały zaadoptowane w tranzystorze z kanałem typu  $n$  o strukturze TGBC, całkowicie wytworzonym metodami roztworowymi. Skrócenie kanału do 1,5  $\mu\text{m}$  i wysoka rozdzielczość z jaką zostały nadrukowane (metodą UPD) srebrne elektrody źródła i drenu było jedną z przyczyn uzyskania, najwyższej dotychczas obserwowanej częstotliwości pracy organicznych tranzystorów z drukowanymi elektrodami równej 25,5 MHz. Wagę tego osiągnięcia podkreśla fakt, że wyniki opublikowano w wiodącym czasopiśmie naukowym *Advanced Functional Materials*.

Kolejne wyzwanie (wyjątkowo ambitne w mojej ocenie), którego podjął się Autor pracy, dotyczyło druku górnej elektrody bramki, którą miała stanowić bardzo cienka srebrna ścieżka przewodząca ulokowana idealnie nad kanałem przewodzącym tranzystora, swoją szerokością nieprzekraczająca odległości między dolnymi elektrodami źródła i drenu wynoszącej 3 bądź 5  $\mu\text{m}$ . Rozwiązania takie miało zwiększyć efektywność pracy urządzenia poprzez zmniejszenie pojemności pasożytniczej. W wyniku optymalizacji procesu druku uzyskano (ze wskaźnikiem sukcesu 34%) elektrody górnej bramki o zadanych rozmiarach w wielowarstwowych strukturach potencjalnych tranzystorów. Jednak ze względu na złożoność problemu i ograniczenia w optymalizacji

procesu spiekania związane ze stabilnością termiczną warstw organicznych urządzenia, właściwości przewodzące nadrukowanych linii były niezadowolające i dalsze badania w kierunku wytworzenia elastycznego tranzystora przerwano. Nie zaniechano jednak prac nad koncepcją precyzyjnego dopasowania geometrii elektrody bramki do kanału wyznaczonego przez elektrody źródła i drenu, kontynuując je we współpracy z PWR. Zaprojektowano i z sukcesem wydrukowano srebrne elektrody na szklanych podłożach o różnej geometrii wymagającej dużej rozdzielczości. Następnie podjęto próby zastosowania tych elektrod w OFETach o różnej konfiguracji. W strukturach tranzystorów z dolną elektrodą bramki kluczowym wyzwaniem okazało się zapewnienie jednorodnego pokrycia dielektrykiem relatywnie wysokich (230nm) linii srebrnych o ostrych krawędziach. Obszary, w których grubość warstwy dielektrycznej była niedostateczna, stanowiły miejsca upływu prądów (upływności bramki), co w efekcie prowadziło do utraty funkcjonalności urządzeń. Dodatkowym problemem, którego nie udało się skutecznie rozwiązać, było precyzyjne nadrukowanie elektrod źródła i drenu na strukturę szkło/ drukowana elektroda bramki/ dielektryk.

Pewne sukcesy udało się odnotować przy zastosowaniu struktury szkło/ napyłona warstwa Al (dolna elektroda bramki)/ PVP (spin coating), na którą nadrukowane zostały elektrody źródła i drenu, a następnie wylana z roztworu warstwa organicznego półprzewodnika (zastosowano P3HT, DPP-DTT, TIPS-pentacen, F8T2). Tylko w przypadku P3HT uzyskano efekt polowy i zarejestrowano charakterystyki wyjściowe typowe dla tranzystora z kanałem typu *p*. Konfiguracja tego urządzenia nie jest jednak do końca jasna, ponieważ Doktorant w tym podrozdziale raz pisze o tym, że dielektryk był wylany na przygotowaną strukturę z nadrukowanymi elektrodami źródła i drenu, a chwilę później opisuje problemy z adhezją srebrnej nanopasty z warstwą półprzewodników. Sytuacji nie wyjaśnia rysunek 4.2.11, na którym zaprezentowano konfigurację tranzystora bottom gate bottom contact (BGBC) a w opisie podano, że urządzenie posiadało konfigurację bottom gate top contact. Opis wyznaczenia stosunku prądów włącz/ wyłączy dla tego tranzystora też nie do końca koreluje z zaprezentowanymi na rysunku krzywymi. Wymieniając możliwe powody, dla których wśród wszystkich wykonanych tranzystorów, tylko te z P3HT działały, Autor podaje „nieodpowiednie dopasowanie poziomów HOMO LUMO półprzewodników do pracy wyjścia srebrnych elektrod,” Nie przedstawia jednak konkretnych wartości tych poziomów, co uniemożliwia czytelnikowi ocenę zasadności tego wniosku. Proszę Doktoranta o doprecyzowanie tej kwestii.

Oprócz druku elektrod, Doktorant podjął także próbę druku warstw dielektrycznych (poliimidu, i poli(4-winylo fenolu), jednak nie uzyskano wymaganej jednorodności i grubości koniecznych w organicznych tranzystorach.

W rozdziale 4.3 opisane zostały badania dotyczące zastosowania wysokorozdzielczej techniki UPD do druku elektrod w mikro-LEDach. W firmie XTPL zaprojektowano i drukowano srebrne anody o kształcie kwadratowych ramek o wymiarach od 5 do 100  $\mu\text{m}$  i szerokości linii od 2,5 do 5  $\mu\text{m}$  oraz srebrne katody o kształcie kwadratu wypełniającego dokładnie pole w ramce anody. Nakładanie kolejnych warstw aktywnych pomiędzy elektrodami odbyło się w laboratoriach PWr. Pomimo częściowych sukcesów w wytwarzaniu indywidualnych warstw, żaden z wykonanych mikropikseli nie emitował światła. Wśród przyczyn wymieniono nieciągłość linii srebrnych, zanieczyszczenia na próbkach, degradację elektrod i po raz kolejny zbyt niską temperaturę spiekania elektrod ze względu na ograniczoną stabilność termiczną warstwy organicznej- szkoda, że tego aspektu nie uwzględniono na etapie planowania struktury urządzenia.

Rozdział 5 poświęcono projektowaniu oraz opracowaniu procesu druku — w tym skryptu stworzonego w języku XTPL UPD — przezroczystych, siatkowych elektrod dla OLED-ów, a także ich charakterystyce optycznej i elektrycznej. Wykorzystując wcześniej opracowaną procedurę druku linii o szerokości 5  $\mu\text{m}$  z nanopasty srebrnej, zaproponowano wytwarzanie elektrod siatkowych. Autor przedstawił proces przygotowania złożonego skryptu druku siatek z 5-mikrometrowych linii Ag o różnych odstępach między nimi (od 50 do 1000  $\mu\text{m}$ ) na szklanych podłożach o wymiarach 4 × 4 mm. Najkorzystniejsze parametry pod kątem zastosowań w OLED-ach uzyskano dla siatki o stałej 100  $\mu\text{m}$ , która zapewniała optymalny kompromis między transmitancją (80% przy  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ), a rezystancją powierzchniową wynoszącą 11  $\Omega/\square$ . Doktorant wykazał ponadto, że zmniejszenie szerokości linii Ag do 3  $\mu\text{m}$  zwiększa transparentność elektrody ( $T=87\%$ ), jednak odbywa się to kosztem pogorszenia jej właściwości przewodzących ( $R_s = 18,3 \Omega/\square$ )

W kolejnej części pracy Doktorant rozszerzył badania na alternatywne materiały przewodzące, analizując zarówno aspekt ekonomiczny (miedź), jak i właściwości metali szlachetnych (złoto). Wykorzystując doświadczenia zdobyte podczas optymalizacji elektrod srebrnych, Doktorant zoptymalizował parametry druku, uzyskując dobrze zdefiniowane struktury Cu o wysokiej jakości morfologicznej. Opracował dla nich protokół spiekania w atmosferze azotu, co wynika z uzasadnionej potrzeby minimalizacji

utleniania miedzi. Brakuje jednak informacji dotyczących wpływu zastosowanych warunków na transmitancję i rezystancję powierzchniową badanych siatek.

Doktorant wytypował najbardziej perspektywiczne warianty elektrod metalicznych do dalszej integracji w urządzeniach, koncentrując się na systemach Ag i Cu charakteryzujących się najlepiej zbalansowanymi parametrami optoelektrycznymi. Elektrody Au wykluczył z dalszych badań ze względu na trudności technologiczne w uzyskaniu linii o wymaganej szerokości oraz niską powtarzalność procesu.

Aby umożliwić wytwarzanie urządzeń na elastycznych podłożach mimo konieczności wysokotemperaturowego spiekania metalicznych nanopast, Doktorant opracował proces transferu elektrod z podłoża szklanego na polimerowe. Metoda ta, stanowiąca przedmiot zgłoszenia patentowego, w największym stopniu została zoptymalizowana dla siatek Ag o szerokości linii 5  $\mu\text{m}$ . Proces polega na tym, że siatkę metaliczną drukuje się i spieka na sztywnym podłożu szklanym, następnie pokrywa ciekłym fotopolimerem NOA63, laminuje folią PET w celu równomiernego rozprowadzenia żywicy i utwardza UV, po czym utwardzony film polimerowy z osadzoną wewnątrz siatką odrywa się od szkła, otrzymując elastyczną elektrodę. Przeprowadzona po transferze charakterystyka morfologiczna, strukturalna i elektryczna potwierdziła skuteczność tego procesu i pozwoliła na ocenę jakości uzyskanych elektrod oraz wytypowanie najbardziej obiecujących struktur do przygotowania kompletnego QLED-u. Szkoda, że analiza zatopionych w polimerze siatek nie została zaprezentowana tak dokładnie, jak dla tych wykonanych na szkle. Nie przedstawiono widm transmisji, a dla miedzianych siatek nie podano nawet wartości transmitancji przy wybranej długości fali.

Ostatecznie w pracy zaprezentowano dwa działające urządzenia, w których zastosowano jako anody: elastyczną drukowaną siatkę Ag o szerokości linii 5  $\mu\text{m}$  o skoku 100 $\mu\text{m}$  ( $R_s = 11 \Omega/\square$ ,  $T = 72\%$ ) i siatkę o identycznej geometrii wykonaną z miedzi. Porównanie parametrów pracy urządzeń dowiodło, że miedziane elektrody mogą stanowić tańszą alternatywę dla srebra gwarantując porównywalne parametry urządzeń. Wytworzenie tego typu QLEDów, przy zastosowaniu metod roztworowych uważam za duże osiągnięcie, chociaż szkoda, że nie ma informacji ilościowych i statystyki udanych/nieudanych prób. Zastanawia mnie, jakie kryterium zostało zastosowane do zaklasyfikowania struktury prezentowanych OLEDów jako odwróconej. Jakich rozmiarów była zastosowana w OLEDzie drukowana elektroda siatkowa i jaka była ostatecznie powierzchnia piksela.

Recenzowana praca doktorska została przygotowana starannie pod względem edytorskim. Z obowiązku recenzenta wymieniam wybrane drobne uchybienia, które ostatecznie nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

Str. 24- dwa razy po sobie napisane "Colloidal quantum dots based on Cadmium Selenide (CdSe) are the most extensively studied and best -understood class of QDs"

Str. 27- "In a bulk materialIna bulk material.."

Str. 28-  $R_{\text{Auger}} \sim n^3$  zamiast  $n^3$

Str. 44- nieprecyzyjny opis konfiguracji BGBC- "Both the gate and S/D electrodes are on the substrate, with the semiconductor deposited on top"

Str. 52- "data at the is wavelength range"

Str. 53- "In addition, higher operating costs and a requirement for low viscosity inks, with resolution varying from 10 to 120  $\mu\text{m}$ "...

Str. 129- Rysunek 4.3.1- niejednoznaczny opis warstw

Str. 155- w tekście odwołanie do rysunku 5.19c – nie ma takiego w pracy

Bibliografia- nie jest zachowany styl; ta sama praca umieszczona w spisie literatury dwa razy (odnośnik 60 i 107); w odnośnikach 93-96 nie zostały podane źródła, tylko autorzy i tytuły prac.

Podsumowując, stwierdzam, że Doktorant zrealizował cel pracy: wydrukował metodą UPD wysokorozdzielcze siatki o bardzo dobrych właściwościach optoelektronicznych oraz zaproponował nowe rozwiązanie technologiczne umożliwiające przeniesienie tych elektrod na elastyczne transparentne podłoże bez pogorszenia ich parametrów, co potwierdził działającymi urządzeniami. Wyniki zaprezentowane w pracy stanowią istotny wkład w rozwój elastycznej elektroniki drukowanej. Chcę podkreślić, że moje nieliczne uwagi krytyczne zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i w niczym nie umniejszają mojej bardzo dobrej oceny pracy doktorskiej pana Łukasza Witczaka.

Stwierdzam, że rozprawa Pana mgr Łukasza Witczaka spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim, oraz wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr Łukasza Witczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr dab. inż. Gabriela Wiosna-Sałyga