

Prof. dr hab. Agnieszka Iwan,
Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej
im. profesora Józefa Kosackiego
ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław

Wrocław 13.08.2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Chlebosz
pt.: „Struktura i przemiany fazowe dwuskładnikowych mieszanin
poli(3-heksylofenu) z N,N'-alkilowanymi aromatycznymi diimidami”**

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem
dr hab. inż. Adama Kiersnowskiego oraz
dr inż. Krzysztofa Janusa jako promotora pomocniczego

Praca doktorska mgr inż. Doroty Chlebosz poświęcona jest szczegółowej analizie rentgenograficznej i kalorymetrycznej komercyjnie dostępnego poli(3-heksylofenu) (P3HT) o różnych masach molowych, 5 syntezowanych na potrzeby pracy doktorskiej aromatyczno-alifatycznych diimidów takich jak N,N'-diheksylo-1,2,4,5-piromelitodiimid, N,N'-dibutylo-1,4,5,8-naftalenodiimid, N,N'-diheksylo-1,4,5,8-naftalenodiimid, N,N'-dioktylo-1,4,5,8-naftalenodiimid, N,N'-diheksylo-3,4,9,10-perylenodiimid, (w oparciu o znany z literatury przepis preparatywny, w tym 2 nowe diimidy) oraz ich mieszanin z P3HT, w zależności od warunków eksperymentalnych wytwarzania warstw i roztworów dla zastosowań w tranzystorach polowych. Rozprawa doktorska została napisana w języku polskim i obejmuje 125 stron (plus suplement 12 stron), zilustrowana jest 53 rysunkami oraz 23 tabelami. Spis literatury zawiera 136 pozycji literaturowych z okresu 1979-2020.

Na wstępie należy zauważyć, iż Doktorantka podjęła się analizy niełatwego zagadnienia w oparciu o popularny polimer P3HT, który jest bardzo szeroko badany przez naukowców w kraju i na świecie dla różnych zastosowań. Godnym wyróżnienia jest fakt, iż bazując na popularnym polimerze Doktorantka potrafiła zaproponować i zrealizować z sukcesem postawione cele dysertacji proponując dogłębną analizę strukturalną układów dwuskładnikowych w oparciu o technikę rentgenograficzną.

Praca doktorska składa się z 6 rozdziałów i dodatku. Rozdział 1 przedstawia tezę pracy sformułowaną jako: *„Przemiany fazowe oraz krystalizacja w mieszaninach poli(3-heksylofenu) z poliaromatycznymi związkami małowcząsteczkowymi w istotny sposób zależą od budowy chemicznej poliaromatycznych związków małowcząsteczkowych i składu mieszanin. Tym samym wytwarzanie mieszanin poli(3-heksylofenu) z poliaromatycznymi związkami małowcząsteczkowymi może być narzędziem kontroli struktury krystalicznej tych układów.”*

W moim odczuciu teza ma zbyt ogólny charakter i nie przedstawia w jaki sposób przemiany fazowe oraz krystalizacja w mieszaninach zależą od budowy chemicznej diimidów i składu mieszanin P3HT:diimid. Nie zbyt trafnie użyto sformułowania poliaromatyczne związki małowcząsteczkowe, gdzie rdzeń diimidu zawierał od 1 do 4 pierścieni aromatycznych.

Rozdział 2 obejmuje 1-no stronicowe uzasadnienie, cel i metodologię pracy. Rozdział 3 przedstawia przegląd literaturowy w którym zawarto podstawowe informacje na temat badanych dotychczas w literaturze materiałów i mieszanin na bazie P3HT i diimidów. W sposób klarowny i przejrzysty Doktorantka przedstawia obecny stan wiedzy w analizowanym

temacie i wskazuje na luki badawcze, co świadczy o właściwym analitycznym podejściu do realizowanego zagadnienia. Wśród aspektów dotychczas nie poruszanych w pracach naukowych Doktorantka wymienia brak prac analizujących wpływ zmian stopnia krystaliczności P3HT w zależności od składu mieszaniny (strona 29) oraz brak w literaturze naukowej kompleksowego podejścia do układów wieloskładnikowych obejmującego analizę wpływu parametrów technologicznych wytwarzanych warstw na ich strukturę krystaliczną w aspekcie zastosowań praktycznych w urządzeniach elektrycznych. Proszę o wyjaśnienie zdania na stronie 20: „*P3HT w pewnych warunkach może stać się półprzewodnikiem typu p.*” Wiadomym jest iż P3HT jest materiałem o charakterze donorowym typu p”. Proszę o wyjaśnienie na stronie 28 sformułowania: „...*polimer odgrywa rolę akceptora, a związek małowcząsteczkowy pełni rolę donora elektronów.*” Dla przykładu w organicznych ogniwach słonecznych jest zazwyczaj odwrotnie, polimer np. P3HT jest donorem, a związek małowcząsteczkowy np. diimid czy pochodna fulerenu PCBM pełni rolę akceptora. W rozdziale 4 przedstawiono szczegółowo opis prac eksperymentalnych obejmujący zastosowane materiały, przygotowanie próbek do badań oraz opis zastosowanej aparatury i pomiarów. Omówienie wyników badań i ich interpretacja zostały przedstawione w rozdziale 5 złożonym z sześciu podrozdziałów. Pracę zamyka czterostronicowe podsumowanie. Do rozprawy doktorskiej dołączony został również wykaz używanych skrótów i symboli.

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Chlebosz było określenie w jaki sposób budowa chemiczna poszczególnych składników oraz wytworzonych mieszanin dwuskładnikowych wpływa na stopień uporządkowania oraz wymiary domen krystalicznych w mieszaninach na bazie P3HT i diimidów.

Drugim celem pracy doktorskiej było określenie przemian fazowych w badanych mieszaninach w aspekcie zastosowań jako warstwy organiczne w tranzystorach polowych. W tym celu przeprowadzono wstępną analizę w kierunku skorelowania budowy chemicznej badanych materiałów z transportem nośników ładunków w wytworzonych warstwach dwuskładnikowych.

Należy podkreślić, że przeprowadzona przez Doktorantkę szczegółowa analiza właściwości strukturalnych i termicznych przy zastosowaniu metod rentgenograficznych i kalorymetrycznych wnosi nowe, interesujące spojrzenie na zagadnienia dotyczące zarówno transportu ładunku w materiałach organicznych jak i roli przemian fazowych w ujęciu ilościowym w organicznych tranzystorach polowych.

Dyskusja otrzymanych wyników badań eksperymentalnych nie budzi zastrzeżeń. Doktorantka zaproponowała prawidłową metodologię badań dotyczącą charakterystyki materiałów i mieszanin dwuskładnikowych jak i organicznych tranzystorów polowych. Przedstawione wyniki badań i wnioski będące rezultatem realizacji poszczególnych zadań wzbogacają wiedzę na temat proponowanych rozwiązań oraz wykazują zalety i wady proponowanego układu.

Poniżej ustosunkuję się do opisu badań i ich interpretacji przedstawionych w rozdziale 5. Rozdział 5 Doktorantka podzieliła na 6 podrozdziałów mając świadomość, iż w celu wyciągnięcia właściwych wniosków dla wytworzonych mieszanin w pierwszej kolejności należy przeprowadzić szczegółową analizę właściwości poszczególnych składników mieszaniny. W związku z tym podrozdział 5.1. poświęcono omówieniu właściwości termicznych, rozpuszczalności i krystalizacji P3HT z roztworu. Doktorantka podkreśla, iż dotychczas dostępne dane literaturowe dotyczące rozpuszczalności i krystalizacji P3HT nie są jej zdaniem zupełnie spójne w związku z tym wyznaczyła sobie cel aby przeprowadzić badania porównawcze dla P3HT o różnych masach molowych (34,1 kg/mol, 65,2 kg/mol i 94,1 kg/mol) z zastosowaniem zunifikowanej metody. Pomimo ogromnej ilości literatury

odnoszącej się do analizy P3HT jako materiału czy też komponentu warstwy organicznej w urządzeniach elektrycznych takich jak ogniwa słoneczne czy tranzystory polowe Doktorantka w umiejętny sposób wykazała lukę badawczą i postanowiła ją wypełnić poprzez przeprowadzenie w pierwszym etapie prac charakterystyki fizykochemicznej badanych polimerów obejmującej stabilność termiczną określoną metodą termogravimetryczną, rozpuszczalność w chloroformie i toluenie oraz pomiar właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis i parametry struktury krystalicznej. Przeprowadzono bardzo szczegółową analizę UV-Vis dla P3HT określając także proces agregacji P3HT w roztworze, co jest zjawiskiem znanym z literatury. Nowością, było przeprowadzenie tych badań dla roztworów nienasyconych o stężeniu 1 mg/ml. Stwierdzono, że w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika agregacja roztworów P3HT rozpoczyna się po upływie 30 minut (toluen) i po upływie 8 godzin (chloroform) od przygotowania roztworu, niezależnie od masy molowej P3HT. Ważną część rozprawy stanowi analiza właściwości rentgenograficznych warstw o grubości około 200 nm otrzymanych z roztworów tzw. świeżych i „starzonych”. Na podstawie przeprowadzonej integracji dwuwymiarowych dyfraktogramów rentgenowskich do jednowymiarowych krzywych określono, że krystalizacja P3HT z obu rozpuszczalników skutkuje wytworzeniem kryształów o takiej samej budowie wewnętrznej. Zabrakło informacji, ile warstw przebadano eksperymentalnie dla każdego układu, w celu przeprowadzenia statystyki otrzymanych danych.

Dodatkowo, wyznaczono dla P3HT o różnych masach molowych, krystalizowanych z toluenu i chloroformu względne wartości stopnia krystaliczności oraz wymiarów domen krystalicznych w ich charakterystycznych kierunkach wzrostu poprzez rozkład jednowymiarowych dyfraktogramów rentgenowskich i zweryfikowano za pomocą techniki DSC, uwidaczniając pewnego rodzaju rozbieżności w określeniu stopnia krystaliczności metodą DSC i XRD. Doktorantka stara się wytłumaczyć powstałe rozbieżności bądź krystalizacją z roztworu i tworzeniem się oprócz rozwiniętych, uporządkowanych domen krystalicznych także małych domen, których rozmiary są niewystarczające, aby mieć wpływ istotny do spójnych efektów dyfrakcyjnych. Bądź sposobem wyznaczania stopnia krystaliczności P3HT metodą DSC z endotermii topnienia (ogrzewanie próbki przed pomiarem około 20 minut, co wpływa na rozrost istniejących kryształów i tworzenie nowych). Dlatego też otrzymane wartości są wyższe poprzez zastosowanie metody DSC niż XRD. Podczas wyznaczania i analizy domen krystalicznych Doktorantka używa nietrafnego sformułowania *kierunki składania pierścieni aromatycznych*, co może wpływać na niewłaściwe zrozumienie. Pomocny byłby tutaj rysunek schematyczny. Podrozdział 5.1. zamyka podsumowanie z którego jasno wynika, iż przeprowadzona analiza posłużyła do wytypowania do dalszych badań P3HT o masie molowej 65,2 kg/mol, ze względu na otrzymany najwyższy stopień krystaliczności, zaś jako rozpuszczalnik wytypowano chloroform, ze względu na powolniejszy proces agregacji, co zdaniem Doktorantki winno mieć przełożenie na powtarzalność realizowanych eksperymentów, co świadczy o świadomości Doktorantki, iż konstrukcja urządzeń elektrycznych wymaga precyzji i dobrej powtarzalności.

Podrozdział 5.2. dotyczy analizy alifatyczno-aromatycznych diimidów w aspekcie określenia parametrów fizykochemicznych identycznie jak dla P3HT. Doktorantka przeprowadziła obszerną analizę właściwości strukturalnych badanych diimidów w formie próbek izotropowych jak i warstw o grubości około 200 nm za pomocą techniki XRD. Dla wszystkich badanych diimidów faza krystaliczna obserwowana w temperaturze pokojowej była tożsama z fazą krystaliczną obserwowaną dla monokryształów diimidów (faza alfa). Zaobserwowano istnienie w kryształach diimidów układów warstwowych tzw. lamelarnych, co w obrazowy sposób przedstawiono schematycznie na rysunku 5.2.1. Ponadto dla badanych

diimidów wyznaczono w oparciu o badania rentgenograficzne parametry komórek elementarnych. Kolejnym, właściwym krokiem w celu określenia właściwości strukturalnych i termicznych diimidów było przeprowadzenie badań DSC podczas ogrzewania i chłodzenia związku. Dla związku NDI_nC₄ zabrakło próby interpretacji istniejących mezofaz, podobnie jak dla związku PDInC₆, gdzie zaobserwowano powstanie nowych odmian polimorficznych. Przeprowadzone badania mogłyby zostać wzbogacone o pomiary za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego (POM) i skorygowane z wynikami badań DSC i XRD.

Podrozdział 5.3. dotyczy analizy właściwości strukturalnych mieszanin P3HT:diimid za pomocą techniki rentgenograficznej. Doktorantka ma świadomość, iż transport nośników ładunków w półprzewodnikach organicznych jest związany z ich strukturą krystaliczną. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu poszczególnych komponentów na krystalizację w badanych układach. Zaobserwowano, iż skład mieszanin wywiera wpływ na stopień krystaliczności P3HT oraz wymiary domen krystalicznych zarówno P3HT jak i diimidów. Na podstawie przeprowadzonych analiz nie można było wyciągnąć jednoznacznych wniosków. Dla układów P3HT:PIR_nC₆ i P3HT:NDI stopień krystaliczności P3HT malał wraz z zmniejszeniem ilości P3HT i był niższy od stopnia krystaliczności niedomieszkowanego diimidem P3HT. Zaś dla pozostałych badanych układów obserwowano efekt odwrotny. Zarówno dla P3HT jak i dla diimidów zaobserwowano zależność wymiarów domen krystalicznych od składu. Doktorantka zaobserwowała, iż wymiary domen krystalicznych diimidów w mieszaninie P3HT:ADI o najmniejszej zawartości diimidu są około dwukrotnie mniejsze od wymiarów domen krystalicznych czystych diimidów.

Bardzo istotną i najszerzej opracowaną częścią dysertacji jest podrozdział 5.4. dotyczący analizy diagramów fazowych badanych mieszanin, opracowanych w oparciu o wyniki badań DSC i XRD. Analizę diagramów fazowych przeprowadzono w zależności od temperatury i składu mieszanin. Doktorantka, na podstawie przeprowadzonych badań i analiz zaproponowała następujące wnioski. Bez względu na skład mieszanin, wymiary domen krystalicznych P3HT na skutek ogrzewania rozrastają się do około 200 Å, a końcowe wymiary domen krystalicznych polimeru są skorelowane z wymiarami początkowymi. Niestety w przypadku diimidów, nie można było wyciągnąć jednoznacznych wniosków ze względu na fakt iż diimidy ulegają szeregowi przemian fazowych poprzedzających izotropizację. Na wyróżnienie zasługuje fakt, iż Doktorantka cechowała się dużą determinacją podczas analizy otrzymanych wyników i pomysłowością. W związku z tym zaproponowała dodatkowy eksperyment mający na celu określenie termicznie indukowanego rozrostu kryształów diimidów w zależności od składu mieszaniny poprzez wykonanie badań rentgenowskich mieszanin w zakresie temperatur 25-185 °C. Dla każdego z analizowanych układów zaproponowano sekwencję przemian fazowych, co jest niezwykle istotne przy doborze odpowiednich materiałów do wytworzenia warstw aktywnych w urządzeniach elektronicznych. Doktorantka, podsumowuje wyniki badań przedstawione w podrozdziale 5.4. stwierdzeniem, iż określenie czy mamy do czynienia z fazami krystalicznymi czy ciekłokrystalicznymi jest zagadnieniem ważnym i interesującym i będzie przedmiotem przyszłych badań. Ciekawą częścią pracy byłoby wykonanie badań POM dla badanych mieszanin w zależności od składu mieszaniny.

Kolejnym krokiem w dogłębnej analizie właściwości fizykochemicznych badanych mieszanin było określenie struktury krystalicznej i rekrystalizacji cienkich warstw na bazie P3HT:diimid. Doktorantka, ma świadomość iż właściwości mieszanin, proszków mogą się różnić od właściwości wytworzonych warstw, które są istotnym elementem konstruowanych urządzeń elektronicznych. Zagadnieniu temu poświęcono podrozdział 5.5. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu budowy chemicznej diimidów oraz ich wybranych właściwości na krystalizację mieszanin P3HT:diimid. Na podkreślenie zasługuje

fakt znajomości natury diimidów przez Doktorantkę i ich tendencji do sublimacji, toteż zaproponowano zastosowanie rekrytalizacji w parach chloroformu w temperaturze otoczenia w celu tzw. końcowej obróbki podczas wytwarzania warstw, zamiast tradycyjnie stosowanego wygrzewania. Analizę otrzymanych warstw przeprowadzono w oparciu o badania mikroskopii SEM i rentgenograficzne, przeprowadzając w zależności od składu mieszaniny badania jakościowe bądź ilościowe. Doktorantka na podstawie wyników badań SEM stwierdza, iż w badanych warstwach dwuskładnikowych bez i po procesie rekrytalizacji widoczne są dwie warstwy: dolna P3HT i górna (chropowata) diimidowa. Proszę o szerszą interpretację zaproponowanego wniosku. Naturalną konsekwencją wytwarzania warstw z mieszanin dwuskładnikowych z roztworu jest otrzymywanie warstw objętościowych typu bulk heterojunction (BHJ), gdzie w objętości warstwy mieszają się dwa związki o charakterze donorowo-akceptorowym. Prawdopodobnym jest, iż diimid znajduje się i w objętości i na powierzchni. Innym wytłumaczeniem może być fakt słabej rozpuszczalności diimidów w chloroformie. Bardziej właściwym byłoby użycie terminu chropowatość niż szorstkość warstw. Szczegółowa analiza rentgenograficzna GID warstw umożliwiła wyciągnięcie wniosku o porównywalności otrzymanych wyników z wynikami otrzymanymi dla próbek izotropowych, czyli układów w których nie obserwuje się efektów ograniczenia objętości. Udowodniono, iż technika GID może być zastosowana do oceny orientacji badanego materiału tylko w ograniczonym zakresie, po spełnieniu szeregu warunków eksperymentalnych.

Ostatni podrozdział 5.6. poświęcono omówieniu wybranych parametrów elektrycznych, w tym transportu nośników ładunku dla wytworzonych tranzystorów polowych z warstwą P3HT:diimid. Nie zbyt trafnie na stronie 105 sformułowano cel podrozdziału. Dla zastosowań aplikacyjnych bardzo istotna, wręcz kluczowa jest powtarzalność warunków eksperymentalnych w celu pełnej optymalizacji wytwarzanych urządzeń o jak najlepszych parametrach elektrycznych. Są to wymogi nierozdzielnie ze sobą powiązane i nie powinno się ich rozdzielać a wręcz przeciwnie dążyć do pełnej wielopłaszczyznowej optymalizacji. Wytworzone tranzystory polowe wykazywały niską lub brak ruchliwości elektronów, co Doktorantka tłumaczy morfologią wytwarzanych warstw w oparciu o analizę SEM. Zabrakło informacji ile tranzystorów wytworzono dla każdej warstwy aktywnej. Wszystkie przebadane układy P3HT:diimid wykazywały natomiast zdolność do transportu dziur, gdzie otrzymane wartości zależne były od składu mieszaniny i formy końcowej obróbki warstwy. Rekrytalizacja warstw w parach chloroformu wpłynęła na wartości ruchliwości dziur, aczkolwiek nie w sposób jednakowy dla każdego z badanych układów. Doktorantka próbuje wytłumaczyć to zachowanie analizą budowy chemicznej diimidów, w tym stosunkiem części aromatycznej do alifatycznej w każdym diimidzie oraz zmianami orientacji kryształów P3HT po rekrytalizacji w parach chloroformu. Zabrakło obrazowego przedstawienia proponowanej interpretacji. Ciekawym uzupełnieniem badań byłoby zbadanie układu P3HT:PCBM.

Recenzowana praca doktorska jest przygotowana w sposób bardzo staranny i dokładny. Zauważone drobne błędy edytorskie i kolokwializmy (filmów (strona 18), raczej powinno być warstw, powstawiania (strona 26), rychliwość (strona 31), dewettingu (strona 103)), nie ujmują jakości niniejszej pracy.

Doktorantka w sposób bardzo szczegółowy omawia każdy układ, co w niektórych miejscach pracy daje odczucie pewnej niejasności podczas czytania. Bezwzględnie przeprowadzone badania udowodniły, iż poszukując „idealnego” związku/mieszaniny dla zastosowań w urządzeniach elektronicznych tylko indywidualne podejście do każdego badanego układu może przyczynić się do znalezienia właściwego.

Podsumowując, pomimo wyrażonych powyżej zastrzeżeń uważam, że Pani mgr. inż. Dorota Chlebosz udowodniła sformułowaną tezę pracy poprzez realizację poszczególnych zadań badawczych, tym samym osiągając założone cele dysertacji.

Uwagi, które nasunęły mi się w trakcie czytania rozprawy nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. Doktorantka jest współautorką 5 publikacji naukowych w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej związanych z tematyką rozprawy doktorskiej (*J. Mat. Chem. C, Dyes and Pigments, Langmuir, Polimery*), 1 pracy w recenzji (*Crystal Growth&Design*) oraz 8 wystąpień konferencyjnych i kilku opracowań naukowych z realizacji projektów badawczych.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Doroty Chlebosz pt.: *Struktura i przemiany fazowe dwuskładnikowych mieszanin poli(3-heksylofenu) z N,N'-alkilowanymi aromatycznymi diimidami* spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Iwan