Prof. dr hab. inż. Wojciech Łużny
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Kraków, 19 sierpnia 2020

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty CHLEBOSZ

pt. „Struktura i przemiany fazowe dwuskładnikowych mieszanin poli(3-heksylotiofenu) z *N,N'*-alkilowanymi aromatycznymi diimidami"

Praca doktorska pani Doroty Chlebosz dotyczy bardzo aktualnego obszaru badań naukowych z pogranicza fizyki polimerów, inżynierii materiałowej i chemii organicznej. To obszar związany z wytwarzaniem i badaniem własności materiałów organicznych o fascynujących potencjalnych zastosowaniach w elektronice i optoelektronice organicznej, zwłaszcza do konstruowania organicznych tranzystorów polowych i/lub fotoogniw. Jest jasne, że jednym z najważniejszych i najtrudniejszych zagadnień tego obszaru jest zrozumienie związków między: budową chemiczną cząsteczek i makrocząsteczek, strukturą krystaliczną i nadcząsteczkową materiałów, a ich własnościami fizykochemicznymi, w szczególności zdolnością do transportu nośników ładunku elektrycznego. Bez wątpienia, to właśnie stanowi fundament projektowania i doboru materiałów do zastosowań w elektronice, a wyniki uzyskane przez doktorantkę stanowią wartościowy wkład do wiedzy w tym obszarze.

Celem pracy pani Chlebosz było określenie wpływu budowy cząsteczkowej składników oraz składu mieszanin na strukturę, stopień uporządkowania oraz wymiary domen krystalicznych w mieszaninach poli(3-heksylotiofenu) z *N,N'*-alkilowanymi diimidami. Starano się również – tam gdzie to było możliwe – o prześledzenie przemian fazowych zachodzących w badanych mieszaninach pod wpływem zmian temperatury i składu. Z uwagi na potencjalne zastosowania badanych mieszanin w warstwach aktywnych organicznych urządzeń optoelektronicznych, doktorantka podjęła także próbę skorelowania struktury

otrzymanych próbek z ich własnościami opisującymi transport nośników ładunku elektrycznego w cienkich warstwach badanych mieszanin.

Praca doktorska mgr Chlebosz została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej Politechniki Wrocławskiej, pod kierownictwem promotora dr. hab. inż. Adama Kiersnowskiego i promotora pomocniczego, dr. inż. Krzysztofa Janusa.

Rozprawa doktorska pani Chlebosz składa się z części zasadniczej, liczącej ok. 120 stron, oraz suplementu o ponad dziesięciu stronach. Jest zredagowana bardzo starannie, z troską o czytelnika, i zawiera wszystkie elementy, których najbardziej wnikliwy i wymagający czytelnik mógłby sobie życzyć. Rozpoczyna się od streszczenia (w wersji polskiej i angielskiej) oraz listy skrótów i symboli stosowanych w pracy, po czym następują kolejno trzy rozdziały prezentujące główną tezę pracy, jej uzasadnienie, cel i metodologię, a wreszcie przegląd literatury, dotyczącej odpowiednio: półprzewodników organicznych, poli(3-heksylotiofenu) (dalej P3HT), *N,N'*-alkilowanych aromatycznych diimidów (dalej ADI), oraz mieszanin P3HT z ADI. Kolejny rozdział czwarty przedstawia opis technik eksperymentalnych stosowanych przez doktorantkę; na ok. 20-tu stronach prezentowane są materiały użyte do otrzymania próbek, sposób ich przygotowania, a wreszcie aparatura wykorzystywana do badań metodami: analizy termograwimetrycznej, różnicowej kalorymetrii skaningowej, spektroskopii UV-Vis, dyfrakcji rentgenowskiej różnych typów (również z wykorzystaniem źródeł promieniowania synchrotronowego), skaningowej mikroskopii elektronowej oraz pomiarów własności elektrycznych w celu otrzymania charakterystyk badanych tranzystorów polowych.

Następny rozdział piąty zatytułowany jest „Dyskusja wyników badań własnych" i stanowi najobszerniejszą i zasadniczą część rozprawy. Autorka w sześciu sekcjach przedstawia kolejno:

- wyniki badań właściwości termicznych, rozpuszczalności i krystalizacji P3HT,
- wyniki badań krystalizacji i budowy kryształów ADI,
- rentgenograficznych badań struktury krystalicznej mieszanin P3HT:ADI,
- diagramy fazowe mieszanin P3HT:ADI,
- strukturę krystaliczną rekrystalizację cienkich warstw mieszanin P3HT:ADI,

- wyniki badań transportu nośników ładunku elektrycznego w mieszaninach P3HT:ADI.

Rozprawę zamykają kolejno dwa rozdziały przedstawiające podsumowanie i wnioski oraz bibliografię, a potem następują: spis rysunków, spis tabel, wykaz dorobku naukowego doktorantki i źródeł finansowania jej badań. Wyżej wzmiankowany suplement zbiera pewne szczegółowe dane i informacje, które mogą być przydatne dla bardziej wnikliwych czytelników, i zapewne z troski autorki o zwięzłość rozprawy zostały wyłączone z jej głównej części.

Metodologia pracy badawczej przyjęta przez mgr Chlebosz budzi uznanie recenzenta. Zasadniczą część badań poprzedzono gruntowna analizą własności czystych P3HT i ADI. Dla PHT stwierdzono, że wielkość domen krystalicznych, ich orientacja w warstwach i stopień krystaliczności mogą być kontrolowane przez dobór rozpuszczalnika i odpowiedni sposób otrzymania próbki, zaś sama struktura krystaliczna polimeru jest niezależna od tych czynników. Badania ADI wykazały, że w miarę wzrostu temperatury, przed izotropizacją zachodzi w nich sekwencja strukturalnych przemian fazowych. Najwięcej ciekawych i istotnych wyników doktorantka uzyskała dla ok 30-tu różnych mieszanin P3HT:ADI. Dla przykładu:

- stwierdzono, że skład mieszanin wpływa na stopień krystaliczności P3HT oraz wymiary domen krystalicznych obu składników;
- uzyskano diagramy fazowe ukazujące strukturę i termiczne zakresy występowania poszczególnych faz w funkcji składu mieszanin. Co ważne, struktura kryształów składników mieszanin jest na ogół identyczna ze strukturą związków w stanie czystym. Dotyczy to również próbek cienkowarstwowych;
- rekrystalizacja warstw w parach rozpuszczalnika wpływa na wielkość domen krystalicznych;
- w badaniach charakterystyk prądowo-napięciowych dla cienkowarstwowych tranzystorów polowych otrzymanych z mieszanin P3HT:ADI zaobserwowano, że na transport dziur mają wpływ zarówno budowa chemiczna ADI i skład mieszanin, jak i rekrystalizacja warstw w parach rozpuszczalnika.

Warto podkreślić, że wyniki badań doktorantki pozwalają na uzupełnienie pewnej luki w dostępnej literaturze przedmiotu; mianowicie, w żadnej z

cytowanych w rozprawie prac poświęconych układom wieloskładnikowym nie poruszono zagadnienia zmian stopnia krystaliczności P3HT w zależności od składu mieszaniny. Autorka słusznie wpierw sugeruje, a następnie dowodzi, że skład mieszaniny i budowa chemiczna składników wywierają wpływ na krystalizację polimeru. Ten efekt jest związany przede wszystkim z istotnym znaczeniem względnej rozpuszczalności poszczególnych składników mieszaniny; po prostu, składnik lepiej rozpuszczalny krystalizuje w obecności już zestalonego składnika słabiej rozpuszczalnego.

Szczególną uwagę recenzenta zwróciły także wyniki badań opisane w rozdziale 5.3, gdzie doktorantka stwierdza najpierw, iż „w przypadku mieszanin P3HT z PIRnC6 oraz pochodnymi NDI analiza jednowymiarowych dyfraktogramów rentgenowskich sugeruje, że obecność ADI nie wpływa na strukturę krystaliczną P3HT, a obecność P3HT nie wpływa na strukturę krystaliczną ADI", by zauważyć następnie, że „wyjątek stanowi mieszanina P3HT:NDInC8 0.89, w której obserwuje się powstanie nieopisanej dotąd w literaturze, dodatkowej fazy krystalicznej. Świadczy o tym obecność dodatkowych, obok refleksów charakterystycznych dla P3HT oraz fazy *alfa*NDInC8, ostrych refleksów widzianych na dyfraktogramie (...)". Z dalszej dyskusji wynika, że obserwujemy tu współistnienie dwóch odmian polimorficznych NDInC8, z których istnienie jednej z nich (o wciąż nieznanej strukturze krystalicznej) nie było wcześniej udokumentowane.

Jak wspomniano wyżej, redakcja rozprawy budzi najwyższe uznanie. Jednakże, z obowiązku recenzenta, należy wskazać dwie drobne usterki, które dostrzegłem w trakcie lektury:

- przegląd literaturowy jest generalnie bardzo rzetelny i kompletny (bibliografia liczy 136 pozycji). Literatura naukowa dotycząca P3HT to tysiące artykułów z ok. 30 lat badań własności i aplikacji tego polimeru; w odczuciu recenzenta, w przeglądzie wyników badań strukturalnych P3HT brakło jednak odniesienia do prac prowadzonych przez Martina Brinkmanna i współpracowników, powszechnie uważanych za najważniejsze w ostatnim okresie.
- Autorka uzyskała mnóstwo danych eksperymentalnych i ich prezentacja w rozprawie z pewnością była trudnym zadaniem, w kontekście troski o rozsądne rozmiary dysertacji. Ponieważ jednak właśnie te wyniki badań stanowią samo jądro pracy doktorskiej i czytelnik na ich podstawie musi

mieć możliwość wyrobienia sobie opinii, czy wnioski formułowane przez doktorantkę są odpowiednio uzasadnione, recenzent pragnie podzielić się uczuciem pewnego niedosytu związanego z rozmiarami ilustracji przedstawiających wyniki badań rentgenograficznych. Dotyczy to zarówno dyfraktogramów jednowymiarowych (jak np. na rys. 5.3.1 i dalszych), lecz przede wszystkim dwumiarowych dyfraktogramów uzyskanych dla cienkich warstw techniką *grazingu* (np. na rys. 5.5.1 i dalszych); te rysunki są co prawda barwne i drukowane w niezłej rozdzielczości, ale – przy ich rozmiarze ok. 1,5 na 3 cm – dostrzeżenie szczegółów, o których dyskutuje w tekście autorka, niekiedy bywa bardzo trudne... Dla porównania, sąsiadujące z nimi zdjęcia SEM – mimo że niewiele większe – są już bardzo dobrze czytelne.

Reasumując, pani Dorota Chlebosz udowodniła, że jest kompetentnym i wprawnym naukowcem, biegłym w wielu technikach eksperymentalnych ważnych dla nowoczesnej inżynierii materiałowej. Badania zostały zaprojektowane ambitnie lecz w sposób sensowny i spójny, a ich realizacja – od przygotowania próbek, poprzez przeprowadzenie pomiarów po ich interpretację i dyskusję wyników – nie pozostawia żadnych wątpliwości i zasługuje na bardzo wysoką ocenę.

Dorobek naukowy doktorantki (z zakresu tematyki związanej z doktoratem) stanowi pięć artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach międzynarodowych i osiem prezentacji na międzynarodowych konferencjach naukowych w kraju i za granicą. To bardzo dobry dorobek, wskazujący na duże zaangażowanie D. Chlebosz w prace badawcze znakomitego zespołu naukowego prowadzonego przez prof. A. Kiersnowskiego.

Stwierdzam zatem, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Doroty Chlebosz spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim w dyscyplinie inżynieria materiałowa, w szczególności warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r., i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Wojciech Łużny