

Dr hab. Agnieszka Iwan, prof. IEL

Wrocław 26.06.2015

Instytut Elektrotechniki

Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu,

ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Urszuli Bieleckiej
pt.: „Wykorzystanie efektu polowego w badaniach właściwości elektrycznych
poli(3-heksylofenu)”**

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka oraz
w Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Prague pod kierunkiem prof. Stanislava Nespurka

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Urszuli Bieleckiej dotyczy analizy właściwości elektrycznych komercyjnie dostępnego poli(3-heksylofenu) (P3HT) w zależności od zastosowanej metody nanoszenia warstwy. Doktorantka postawiła sobie do realizacji trzy następujące główne cele badawcze: (i) opracowanie i zoptymalizowanie metody pomiarów charakterystyk I-U tranzystorów organicznych z efektem polowym na bazie P3HT, (ii) porównanie wpływu różnych metod nanoszenia warstw organicznych na charakterystyki I-U, wartości transportu nośników ładunku i morfologie wytworzonych warstw, (iii) analizę agregacji P3HT w chloroformie i ich wpływ na parametry pracy tranzystorów.

Rozprawa doktorska mgr inż. Urszuli Bieleckiej została napisana w języku polskim i obejmuje 114 stron (w tym 7 stron zajmują dodatki A-C), zilustrowana jest 53 rysunkami oraz zawiera 14 tabel. Spis literatury zawiera 238 pozycji literaturowych. Praca doktorska powstała w toku realizacji projektów NCN Preludium, 6 Programu Ramowego UE, Marie Curie Network, oraz projektu polsko-czeskiego (MNiSW).

Praca doktorska składa się z krótkiego wprowadzenia i dwu części oraz dodatków A, B, C, a także spisu wykorzystanej bibliografii. Pierwsza część to stan wiedzy, składający się z rozdziałów 2-4. Część druga zawiera badania własne opisane w rozdziałach 5-8 w tym podsumowanie wyników pracy. W rozdziale drugim doktorantka dysertacji, analizując dane literaturowe, zwięźle lecz merytorycznie zrozumiale, nawet dla mało zaangażowanego czytelnika uzasadnia ważność badań parametru ruchliwości nośników ładunku materiałów do budowy urządzeń elektronicznych. Rozdział bardzo korzystnie wieńczy tabela 1 oraz słuszny wniosek mgr inż. Urszuli Bieleckiej, że zrozumienie fenomenu transportu nośników ładunku prowadzi do racjonalnego projektowania urządzeń o większej efektywności.

W rozdziale trzecim doktorantka wymienia metody pomiarowe wykorzystywane w badaniach wartości ruchliwości nośników ładunku, mając świadomość, iż na wartość pomiaru ma wpływ zarówno przyjęta metoda pomiarowa jak i sposób przeprowadzenia eksperymentu. W swojej pracy doktorantka badając ruchliwość nośników ładunku P3HT stosowała organiczne tranzystory z efektem polowym oraz dla porównania pomiary prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym. Zabrakło mi wyjaśnienia, dlaczego akurat te dwie metody pomiarowe zostały zastosowane w badaniach przez mgr inż. Urszulę Bielecką. W podrozdziale 3.1 i 3.2 doktorantka opisuje metodę prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (3.1) metodę organicznych tranzystorów z efektem polowym (3.2) jak również

działanie i parametry pracy tranzystorów organicznych (3.2.1) Podrozdział 3.2.2 poświęcony jest materiałom używanym przy budowie tranzystorów organicznych. Ta część pracy mogłaby być w moim odczuciu nieco szerzej opisana ze szczególnym uwzględnieniem wad i zalet polimerów (np. PANI czy PEDOT:PSS) stosowanych jako alternatywa elektrod metalicznych w tranzystorach, a także stosowanych np. w ogniwach słonecznych.

Ze względu na fakt, iż praca doktorska dotyczy właściwości elektrycznych P3HT doktorantka poświęciła temu polimerowi rozdział czwarty, zamieszczając już w tej części pracy wstępne wyniki badań własnych (UV-vis i AFM). Wykazując dużą wiedzę z zakresu morfologii P3HT mgr inż. Urszula Bielecka bardzo udanie podkreśla zależność właściwości fizykochemicznych i elektrycznych badanego polimeru od jego konfiguracji i morfologii. Doktorantka omawia dość szeroko tworzenie się struktur nadmolekularnych P3HT mając świadomość o wpływie zarówno rodzaju rozpuszczalnika jak i warunków procesu rozpuszczania na proces formowania się agregatów. Należy podkreślić, przeprowadzoną przez doktorantkę bardzo wnikliwą analizę doniesień literaturowych odnośnie ruchliwości nośników ładunków w P3HT, co bardzo ładnie przedstawiono w Tabeli 3. Rozdział czwarty i zawarte w nim analizy i konkluzje mgr inż. Urszuli Bieleckiej mają kluczowe znaczenie dla opisanych następnie badań i które są jakby logicznym ciągiem przedstawionej pracy. Pewien kłopot w czytaniu tego i następnych rozdziałów sprawia pisanie przez doktorantkę małymi literami skrótu poli(3-heksylotiofenu) aczkolwiek trzeba przyznać, że to kwestia przyzwyczajenia. Następne trzy rozdziały (5-7) zawierają opis przeprowadzonych badań i dyskusję uzyskanych wyników.

Rozdział piąty poświęcono właściwościom optoelektrycznym nanostruktur P3HT ze szczególnym uwzględnieniem metody UV-vis. Jest to bardzo wartościowa część pracy nie tylko pod względem merytorycznym, ale też pokazująca ogrom pracy technologicznej i skrupulatność wykonanych przez mgr inż. Urszulę Bielecką badań. Badając rozpuszczalność P3HT w chloroformie, dichlorobenzynie, toluenie i ksylenie doktorantka pracy stwierdziła, że tylko w roztworze w chloroformie brak jest zmian w widmie UV-vis co sugeruje, że poszczególne łańcuchy polimeru są rozseparowane najlepiej. Metoda UV-vis była też wykorzystana do badania kinetyki procesów agregacji zachodzących w starzonych roztworach. Na podstawie przebiegu zmian intensywności pasma w zakresie 610-620 nm stwierdzono, że proces tworzenia się nanostruktur w roztworze P3HT w chloroformie ma charakter autokatalityczny. Jest to o tyle ciekawe, że oprócz rozpatrywanego konkretnego układu P3HT-chloroform zjawisko to może mieć miejsce dla innych par polimer-rozpuszczalnik. Sugestie o tworzeniu się nanostruktur były potwierdzone metodą AFM dla roztworów o różnym stężeniu P3HT. Logiczną sekwencją otrzymanych wyników było zbadanie właściwości elektrycznych cienkich warstw, z zestarzonych roztworów. Analizując prądowo-napięciowe charakterystyki organicznych tranzystorów doktorantka stawia, potwierdzoną następnie eksperymentalnie hipotezę, że koncentracja nanostruktur w cienkiej warstwie determinuje jej właściwości elektryczne. Badania wartości ruchliwości nośników ładunku wykazały, że przy stężeniach wyjściowych mniej niż 3 mg/ml są one 2 i 3 rzędy wyższe niż dla stężeń 5 mg/ml oraz 10 mg/ml. Dodatkowo, słuszność postawionej hipotezy potwierdzają wyniki pomiarów wartości napięcia progowego dla badanych tranzystorów, w których warstwy aktywne zawierały różne koncentracje fibryli.

Należy podkreślić, że niektóre bardzo czasochłonne i żmudne eksperymenty (od 30 dni do 4 lat, jak w wypadku badań starzeniowych roztworów P3HT) były przeprowadzone niezwykle precyzyjnie, a uzyskane wyniki nie budzą zastrzeżeń. Bardzo ciekawe i istotne z punktu widzenia praktycznego wykorzystania wyniki uzyskała doktorantka badając proces starzenia fibryli w roztworze w chloroformie z dodatkiem i bez anizolu. Okazało się, że ruchliwość nośników ładunku w warstwach nanoszonych z roztworu w czystym chloroformie osiąga

wartość najwyższą po trzech latach przechowywania roztworów. Zauważono ciekawe zjawisko, że dodanie anizolu do roztworu P3HT w chloroformie powoduje dodatkowe wysycenie roztworu oraz dobudowywanie wolnych łańcuchów P3HT, które w roztworze w chloroformie pozostały jeszcze niezwiązane w nanostruktury. Jak pokazała doktorantka pracy przekłada się to na wzrost ruchliwości nośników ładunku w naniesionych z analizowanych roztworów warstwach do wartości $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ przy dodaniu 10% anizolu i do wartości $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ przy 20% anizolu. Jak słusznie podkreśla autor rozprawy, metoda wysycania starzonego anizolem roztworu, jako bardziej ekonomiczna i mniej czasochłonna, może mieć istotne znaczenie przy praktycznym wykorzystaniu. Śmiało więc można stwierdzić, że wyniki przeprowadzonych przez mgr inż. Urszulę Bielecką badań na jednym z najbardziej popularnych polimerów stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych, jakim jest P3HT, będą mogły być przydatne przy konstrukcji nie tylko tranzystorów, ale także innych urządzeń np. ogniw słonecznych.

Rozdział 6. poświęcony jest analizie morfologii wytworzonych warstw w zależności od zastosowanej techniki nakładania warstwy. Doktorantka poddała wnikliwej analizie metody powlekania obrotowego, natryskiwania, malowania oraz drukowania warstw na bazie P3HT. Morfologię warstw badała stosując precyzyjną i obecnie szeroko stosowaną metodę AFM, uzupełniając ją badaniami widm absorpcji cienkich warstw naniesionych metodami natryskiwania i powlekania obrotowego, jak też badaniami ruchliwości nośników ładunku. Doktorantka przeprowadza analizę wad i zalet metody natryskiwania i powlekania obrotowego z której wynika, że zaletą metody natryskiwania są względy ekonomiczne, ale istotnymi wadami są względy technologiczne. Trzeba przy tym zauważyć, że stwierdzenie doktorantki, że proces natryskiwania warstw powoduje skrócenie nanoagregatów i ich łamanie jest dość śmiałym i wymaga dodatkowych badań. Oprócz tego zabrakło mi informacji odnośnie parametrów chropowatości (np. RMS) każdej z warstw oraz danych o sposobie suszenia warstw, co jak wiadomo ma bardzo duży wpływ na morfologię warstwy.

Mgr inż. Urszula Bielecka, wykazując się dużą rzetelnością w prowadzonych badaniach, omawia też dwa raczej rzadko spotykane sposoby nanoszenia warstw: metodę malowania i metodę drukowania. Pierwsza z nich oprócz niektórych wad technologicznych jak np. grubość otrzymany warstwy oraz nieoptymalne, duże zużycie materiału na chwilę obecną eliminuje tę metodę z grupy przyjaznych technik nanoszenia warstw. Z kolei metoda nadruku ma szereg zalet takich jak równomierne i kontrolowane rozprowadzenie roztworu, co gwarantuje stabilność urządzeń, ale jak słusznie stwierdza doktorantka, na obecnym, etapie zaawansowania technik nadruku, jest metodą drogą i wymagającą odpowiedniej infrastruktury i doświadczenia.

Jako pewną nieścisłość należy potraktować stwierdzenie doktorantki że „... *wybrana metoda (malowanie) umożliwia orientację nanofibryli wzdłuż kierunku wykonywanych przez pędzelek ruchów.*” (strona 76). Należy mieć świadomość, iż mówimy tu o strukturach w skali nano, a czytając ten fragment pracy ma się wrażenie jakby to były struktury mikro. Niewątpliwie pracę wzbogaciłyby pomiary rentgenograficzne obserwowanych nanostruktur, ale domniemam, iż doktorantka nie miała dostępu do tej techniki pomiarowej.

Rozdział siódmy poświęcony jest omówieniu wpływu domieszkowania P3HT kropkami kwantowymi na parametry elektryczne skonstruowanych tranzystorów. Krótki lecz ważny rozdział pracy świadczy o tym, że doktorantce nie obce są najnowsze trendy w elektronice organicznej i uwzględniając otrzymane wstępne wyniki, można to traktować jako możliwy kierunek przyszłych badań.

Podsumowanie rozprawy zawarto w rozdziale ósmym. Godnym podkreślenia jest podsumowywanie przez mgr inż. Urszulę Bielecką każdego z omawianych rozdziałów, czy

podrozdziałów. Doktorantka ma świadomość, iż w pewnych kwestiach nie wyczerpała tematu.

Lektura pracy dowodzi, że Pani mgr inż. Urszula Bielecka nie tylko dobrze opanowała wszystkie zastosowane w pracy techniki pomiarowe, ale także potrafi je świadomie wybierać i stosować do rozwiązywania konkretnych problemów.

Recenzowana praca doktorska jest przygotowana w sposób bardzo staranny i dokładny. Zauważone drobne błędy edytorskie i kolokwializmy (pomiar ruchliwości nośników ładunków, czy na stronie 31 „właściwości izolujące” raczej powinno być separujące), nie ujmują jakości niniejszej pracy. Obfita i aktualna bibliografia dowodzi dobrej znajomości przedmiotu badań, aczkolwiek niektóre pozycje literaturowe nie są poprawnie zacytowane (np. 205, 238). Ogólnie pracę czyta się bardzo dobrze.

Podsumowując:

pomimo wyrażonych powyżej zastrzeżeń uważam, że Pani mgr. inż. Urszula Bielecka przedstawiła wartościową, stanowiącą całość pracę, w której teoria i eksperyment mają zastosowanie aplikacyjne.

Moje uwagi, które nasunęły mi się w trakcie czytania rozprawy nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. O oryginalności uzyskanych wyników i ich naukowej wartości świadczy fakt ich opublikowania w 4 publikacjach naukowych w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej oraz raportach z projektów.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Urszuli Bieleckiej pt.: *Wykorzystanie efektu polowego w badaniach właściwości elektrycznych poli(3-heksylofenu)* w pełni spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu, na jakość i zakres dysertacji wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie jej pracy doktorskiej.

A. Kwan