

Jacek Ulański
Katedra Fizyki Molekularnej
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 25. 08. 2015

Recenzja pracy doktorskiej mgr Urszuli Bieleckiej pt.

**„Wykorzystanie efektu polowego w badaniach właściwości elektrycznych
poli(3-heksylofenu)”**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka

oraz prof. Stanislava Nešpúrka

Przedmiotem badań zrealizowanych przez mgr Urszulę Bielecką w ramach pracy doktorskiej są właściwości elektryczne jednego z najczęściej badanych polimerów skoniugowanych – poli(3-heksylofenu) (P3HT) – a wybranym podstawowym narzędziem badawczym tranzystory z efektem polowym. Trudno jest przecenić znaczenie podjętych badań, gdyż P3HT, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, jest szeroko stosowany w konstruowaniu różnego typu urządzeń elektronicznych i opto-elektronicznych, takich jak tranzystory z efektem polowym, ogniwa słoneczne czy fotodiody. Niezwykła popularność tego materiału w badaniach i zastosowaniach w zakresie elektroniki organicznej postawiło jednak przed doktorantką trudne zadanie znalezienie nowych, oryginalnych i jednocześnie ważnych problemów badawczych, wartych prowadzenia kilkuletnich studiów w ramach doktoratu.

Mgr Urszula Bielecka skupiła swoją uwagę na badaniach korelacji pomiędzy morfologią warstwy P3HT i jej właściwościami elektrycznymi. Warstwy P3HT o różnej morfologii uzyskiwała poprzez starzenie roztworów tego polimeru, co prowadziło do wytwarzania się w roztworze nadcząsteczkowych, fibrylarnych struktur P3HT, a jako podstawowy parametr służący do charakterystyki właściwości elektrycznych wybrała wartość ruchliwości nośników ładunku wyliczaną na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych tranzystorów z efektem polowym. Te zagadnienia są przedmiotem intensywnych, szeroko opisywanych w literaturze badań od szeregu lat, brakowało jednak systematycznych analiz procesu starzenia się roztworów P3HT, szczególnie w skali długoczasowej. Doktorantka miała prawo podjąć się tak ambitnego zadania, gdyż w zespołach badawczych wywodzących się z Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej od bardzo wielu lat prowadzone są na bardzo wysokim poziomie badania nad właściwościami elektrycznymi organicznych ciał stałych, a promotorzy, prof. dr. hab. inż. Wojciech Bartkowiak i prof. Stanislav Nešpúrek są uznanymi specjalistami w tej dziedzinie.

Recenzowana praca ma układ typowy dla rozpraw doktorskich, z wprowadzeniem, częścią literaturową i częścią zawierającą opis i dyskusję wyników badań własnych. Na końcu rozprawy znajdują się trzy aneksy i spis cytowanej literatury. Od strony edytorskiej rozprawa jest przygotowana bardzo starannie, zauważyłem jedynie nieliczne błędy typograficzne, szata graficzna ilustracji także nie budzi zastrzeżeń, poza nielicznymi wyjątkami, jak np. trudne do rozróżnienia, ciemne kolory strzałek na rys. 29, czy kolory symboli na rys. 32 lub 38. Umieszczony na początku spis ilustracji i tabel jest istotnym ułatwieniem dla czytelnika. Język, w jakim jest napisana praca, jest potoczny, tekst dobrze się czyta, co jest cechą obecnie rzadko spotykaną w rozprawach doktorskich. Jednak ta potoczność stylu jest czasem okupiona niedostateczną precyzją w stosowanych terminach i zbyt ogólnikowym wyjaśnianiem opisywanych zjawisk, co będzie omówione na wybranych przykładach w dalszej części recenzji.

Po zwięzłym wprowadzeniu zawierającym uzasadnienie przyjętej metodyki badań, w kolejnych trzech rozdziałach Autorka omawia stan wiedzy dotyczący ruchliwości nośników ładunku w półprzewodnikach organicznych, następnie przedstawia podstawy fizyczne stosowanych w pracy metod pomiarowych i opisuje najważniejsze właściwości materiału wybranego do badań, tzn. poli(3-heksylotiofenu). Ta część rozprawy jest zwięzła, ale zawarte w niej informacje są wystarczające z punktu widzenia potrzeb rozprawy doktorskiej. W mojej opinii przegląd literatury zasługuje na wysoką ocenę, Autorka wykazała się szeroką wiedzą i dobrą znajomością aktualnych publikacji. Jako recenzent zobowiązany jednak jestem do zwrócenia uwagi na zauważone braki czy nieścisłości.

- Na str. 13 Autorka napisała: *„Zbudowane na przestrzeni dziesiątek lat teoretyczne modele wskazują, iż mamy tutaj do czynienia z niekoherentnym transportem nośników ładunku. Mechanizm ten jest często określany jako hoppingowy lub przeskokowy.”* Niekoherentny transport nośników nie jest terminem równoznacznym z mechanizmem przeskokowym; mechanizm przeskokowy może, ale nie musi, prowadzić do transportu niekoherentnego nośników ładunku, zależy to m.in. od temperatury.

- Nie rozumiem, co Autorka miała na myśli pisząc na str. 29, że: *„Najpopularniejszymi materiałami są złoto (używane także w tej dysertacji) i platyna, gdyż wartości pracy wyjścia tych metali (5,05 eV dla Au i 5,65 eV dla Pt) obejmują poziomy HOMO dla wielu materiałów organicznych typu p, przewodzących dziurowo i LUMO, typu n, przewodzących elektronowo.”* W jakim sensie praca wyjścia wymienionych metali ‘obejmuje’ poziomy HOMO i LUMO półprzewodników organicznych?

- Tabela 2 na str. 30, zatytułowana *„Przykłady rodzin materiałów organicznych wykorzystywanych najczęściej jako warstwy aktywne dla tranzystorów organicznych”* zawiera niewiele, w dodatku błędnych, informacji, bo wymienione są tam np. acetyleny i zaliczono do acetylenów pentacen i rubren.

- Na str. 31 Doktoranta napisała, że *„Politiofen jest materiałem nierozpuszczalnym w żadnym dostępnym komercyjnie rozpuszczalniku, a jedynie w mieszaninach pochodnych arszeniku.”*

Arszenik, czyli tritlenek diarsenu, nie ma pochodnych, a sam jest krystalicznym proszkiem, więc nie może być rozpuszczalnikiem.

- Na stronie 32 zaskakuje zestawienie obok siebie dwóch zdań, wzajemnie sprzecznych: „Okazuje się bowiem, że szerokość fibryli tworzących się samorzutnie z roztworów, jest zależna od długości łańcuchów polimerowych, z jakich jest zbudowana. Co jednak należy podkreślić, niezależnie od masy cząsteczkowej, szerokość fibryli wynosi od 15 - 30 nm.”

Podsumowując tą część recenzji chcę raz jeszcze podkreślić, że przegląd literatury oceniam bardzo dobrze, spis cytowanych publikacji obejmuje imponującą liczbę 238 pozycji, poza nielicznymi wyjątkami właściwie dobranych. Co prawda niekiedy Autorka stosowała seryjne cytowania wielu pozycji przy jednym zagadnieniu, ale ten mankament kompensowany jest zamieszczeniem w spisie tytułów publikacji, co czytelnikowi pozwala zorientować się, czego dotyczą poszczególne prace.

Najważniejsza część rozprawy doktorskiej – omówienie i analiza wyników badań własnych, zawarta jest w dwóch rozbudowanych rozdziałach: 5. *Właściwości optoelektryczne nanostruktur poli(3-heksylofenu)* oraz 6. *Wpływ metody nakładania na morfologię warstwy*. Całość zakończona jest podsumowaniem.

W toku realizacji pracy doktorskiej mgr Bielecka przeprowadziła bardzo wiele różnorodnych eksperymentów i uzyskała szereg interesujących wyników, wnoszących istotny wkład do wiedzy o korelacji pomiędzy morfologią, a właściwościami elektrycznymi P3HT.

Na wyróżnienie zasługuje dalekowzroczność Doktorantki, która ponad 4 lata temu postanowiła przeprowadzić długookresowe badania starzenia roztworów, prowadzone następnie systematycznie przez okres czterech lat. Należy pamiętać, że wówczas stan wiedzy o starzeniu się roztworów politiofenów był znacznie uboższy niż obecnie i nie było oczywiste, że takie kilkuletnie eksperymenty mają sens. Badania, opisane w rozdziale 5.3, przyniosły wiele cennych wyników, wskazujących m.in. na wysoką trwałość chemiczną politiofenu w roztworach, oraz zaskakująco bardzo powolny charakter procesu tworzenia się w nich struktur nadcząsteczkowych. Świadczy o tym systematyczny, przez okres 3 lat, wzrost ruchliwości nośników ładunku badany dla warstw uzyskiwanych ze starzonych roztworów

Bardzo pomysłowe były przeprowadzone przez Doktorantkę serie eksperymentów opisanych w rozdziale 5.4, w których dodawała ona anizol (metoksybenzen) do roztworów P3HT w chlorobenzenu. Jakkolwiek efekt indukowania tworzenia się nanostruktur w roztworach P3HT pod wpływem dodawania anizolu był wcześniej opisany w literaturze, to jednak Doktorantka uzyskała nowe, oryginalne wyniki, dodając anizol zarówno do świeżych jak i do starzonych roztworów P3HT.

Oceniając wysoko duży wkład pracy Doktorantki w przeprowadzone badania, wartość uzyskanych wyników i ich analizę, muszę jednak przedstawić swoje krytyczne uwagi i sformułować pytania, oczekując, że w czasie obrony uzyskam odpowiedzi i wyjaśnienia.

- Omówienie widma na rys. 14 (str. 45) jest trochę zagmatwane, Autorka określa niektóre pasma mianem 'satelit' bez sprecyzowania tego terminu. Niezrozumiałe jest także wyjaśnienie dotyczące pochodzenia dwóch pasm, cytując: „*Maksima pasm λ_{max} 490 nm i λ_{max} 520 nm można przypisać współlistnieniu w roztworze agregatów i oddziaływań typu π - π wzdłuż łańcuchów polimeru.*” Niezależnie od tego, że takie tłumaczenie niewiele wyjaśnia, to stwierdzenie o współlistnieniu agregatów i oddziaływań jest niepoprawne semantycznie, bo jeden termin dotyczy materii, a drugi zjawiska.

- Brak uzasadnienia dla przyjętego wyrażenia dla funkcji z , której zmiany są pokazane na rys. 15. (str. 46). Nie wyjaśniono też, jak określano wartości absorbancji, a nie jest to zagadnienie trywialne ze względu na silne nakładanie się poszczególnych pasm widocznych na widmie na rys. 14 i biorąc pod uwagę możliwość ich przesuwania się wraz z postępującą agregacją.

- Nie jestem przekonany, że do opisu na str. 47 procesu tworzenia się nanostruktur w roztworach P3HT należy używać określenia 'proces autokatalityczny'. W tym sensie każdy proces krystalizacji, który zaczyna się od nukleacji, byłby 'procesem autokatalitycznym', ale tak nie jest, po prostu nukleacja jest okresem indukcji, a wytworzone wcześniej zarodki nie przyspieszają tworzenia się nowych zarodków (co sugerowałoby określenie, że jest to proces autokatalityczny), natomiast umożliwiają dalszy, szybszy wzrost fazy krystalicznej.

- W opisie na str. 49 dotyczącym tranzystorów uzyskanych ze starzonych roztworów o różnym stężeniu nie podano tak istotnego parametru jak grubość warstwy P3HT; tabela 5 pokazuje tylko wartości ruchliwości nośników ładunku i nie ma tam nawet podanych wartości napięć progowych, mimo że w tekście pod tabelą dyskutowana jest zależność tego parametru od morfologii warstw wytworzonych z różnych roztworów.

- Nie rozumiem wniosku na str. 57, że, cytując: „*na podstawie wzrostu intensywności pasm przy 490 nm i 520 nm można spekulować, iż nastąpiło łączenie się nanostruktur w roztworze.*” Pasma te, zgodnie z danymi literaturowymi, Autorka wcześniej przypisała wewnątrzłańcuchowym oddziaływaniom typu π - π , więc zmiany tych pasm mogą wynikać ze zmian długości koniugacji wzdłuż łańcuchów, np. w wyniku ich prostowania się, a nie z łączenia się różnych nanostruktur.

- Szkoda, że Doktorantka tak mało uwagi poświęciła pomiarom prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (SCLC), bo te eksperymenty uważam za bardzo ważne i nowatorskie. Opis wyników badań SCLC w rozdziale 5.5 jest bardzo lakoniczny, nie podano podstawowych informacji o badanych próbkach, nie wiadomo, z jakich roztworów, o jakich stężeniach, świeżych czy starzonych były wykonane warstwy P3HT. Wydaje się, że Doktorantka zraziła się zaobserwowaną bardzo dużą różnicą wartości ruchliwości wyznaczonych z tych pomiarów w stosunku do ruchliwości wyliczanej z efektu polowego. Przedstawiła, co prawda, pewne wyjaśnienie tej rozbieżności, ale można było pokusić się o bardziej pogłębioną analizę przyczyn anizotropii właściwości transportowych badanych warstw. Warto byłoby, np. porównać wartości ruchliwości uzyskane z metody SCLC i z efektu polowego dla warstw otrzymanych ze świeżych roztworów, gdyż na podstawie

niepełnych, niestety, informacji podanych w rozprawie można wnioskować, że wówczas te różnice są znacznie mniejsze. Taka dyskusja mogłaby być przeprowadzona w połączeniu z analizą wyników pokazanych na rys. 29 w rozdziale 6.1. Ponadto Doktorantka na pewno zdaje sobie sprawę, że wyliczane wartości ruchliwości w obydwu metodach oparte są na uproszczonych modelach i nie należy ich traktować tak, jak bezpośrednio wyliczanych wartości ruchliwości z metody pomiaru czasu przelotu. Nasuwa się też pytanie, czy podjęto próby pomiarów SCLC z układem elektrod grzebieniowych pokazanych w dodatku C, bo przy długości kanału 10 μm powinno być możliwe uzyskanie w kanale natężenia pola elektrycznego tego samego rzędu jak w pomiarach próbek o strukturze warstwowej przedstawionych na rysunku 25.

Duża część rozprawy doktorskiej poświęcona jest badaniom wpływu metody nakładania na właściwości elektryczne warstw P3HT. Ta część rozprawy doktorskiej ma potencjalnie duże znaczenie praktyczne, dlatego należy docenić duży wkład pracy Doktorantki w przeprowadzenie licznych i czasochłonnych eksperymentów. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do określenia kierunku dalszych badań o charakterze wdrożeniowym, gdyż mgr Bielecka krytycznie przeanalizowała przydatność kilku testowanych metod do wytwarzania na większą skalę tranzystorów polowych na bazie P3HT.

Ostatni rozdział dotyczy badań wpływu na właściwości elektryczne P3HT nanocząstek CdSe funkcjonalizowanych w różny sposób. To jest niewątpliwie ważne zagadnienie, gdyż tego typu nanokompozyty są wykorzystywane w konstruowaniu ogniw słonecznych i fotodiod i mimo, że Doktorantce nie udało się uzyskać pełnych i spójnych wyników, podjęcie przez nią tego problemu zasługuje na uznanie.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Urszuli Bieleckiej spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z warunkami określonymi w ustawie z dnia 14. 03.2003 i zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr Urszuli Bieleckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto zgłaszam wniosek, aby uznać rozprawę doktorską mgr Urszuli Bieleckiej jako wyróżniającą.



Prof. dr hab. Jacek Ulański