

Gdańsk, 29 sierpnia 2019

Prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
80-233 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12
e-mail: Kazimierz.darowicki@pg.edu.pl

OPINIA

dotycząca pracy doktorskiej mgr Pavla Chulkina

zatytułowanej: „Charge transport in organic semiconductors monitored by impedance spectroscopy”

w wersji polskiej: „Transport ładunku w organicznych półprzewodnikach monitorowany spektroskopią impedancyjną”

Promotor pracy: dr hab. inż. Przemysław Data
Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

Urządzenia elektroniczne i optoelektroniczne mogą być konstruowane w oparciu o związki organiczne. Takimi elementami elektronicznymi lub optoelektronicznymi są organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), organiczne urządzenia fotowoltaiczne (OPV), organiczne tranzystory polowe (OFET). Ten obszar elektroniki i optoelektroniki organicznej rozwija się w ostatnich czasach dynamicznie. Czynnikiem decydującym o atrakcyjności tego obszaru badawczego jest potencjalna użyteczność i relatywnie szerokie spektrum zastosowań organicznych elementów elektronicznych i optoelektronicznych. Elementy te z reguły cechują się relatywnie niskimi kosztami wytwarzania i są lekkie. Niebagatelną kwestią jest możliwość formowania różnych kształtów w tym cienkich wielkoformatowych elastycznych arkuszy. Obecnie istnieje szeroki rynek fotokopiarek i drukarek laserowych funkcjonujących w oparciu o organiczną optoelektronikę. Organiczne i optoelektroniczne związki określane często półprzewodnikami organicznymi wykorzystywane są do konstrukcji małych wyświetlaczy samochodowych lub telefonicznych, w aparatach fotograficznych itp.

Funkcjonowanie elektroniki i optoelektroniki organicznej ściśle związane jest z transportem ładunku, który jest możliwy ze względu na sprzężone wiązania pi- elektronowe. Cechą takich układów jest możliwość emisji i adsorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym i/lub w zakresie ultrafioletu. Ale główną cechą jest przede wszystkim możliwość kontrolowanego generowania nośników ładunku w formie elektronów, dziur, polaronów.

Pod względem fizykochemicznym oraz ze względu na możliwości praktycznego wykorzystania szczególnie interesujące są materiały polimerowe wykazujące cechy półprzewodnikowe. Dlatego opracowanie i synteza wysokowydajnych organicznych materiałów polimerowych umożliwiających kontrolowany transport ładunku jest obecnie głównym wyzwaniem naukowym. Praca doktorska przedłożona mi do recenzji, autorstwa Pana Pawła Chulkina wpisuje się w ten nowoczesny i inspirujący obszar tematyczny. Poświęcona jest ona kontroli i monitorowaniu ładunku elektrycznego wytypowanych polimerów przewodzących przy pomocy spektroskopii impedancyjnej. Tytuł pracy doktorskiej: „Transport ładunku w organicznych półprzewodnikach monitorowany spektroskopią impedancyjną” oddaje w pełni zawartość manuskryptu.

Praca doktorska posiada klasyczny, tradycyjny układ. Pierwszy rozdział tego manuskryptu jest przeglądem literaturowym. Z dużym zainteresowaniem czytałem tą część pracy, która jest interdyscyplinarna i obejmuje kwestie związane z transportem ładunku w półprzewodnikach, opis specyfiki organicznych półprzewodników, fotoemisję w materiałach organicznych oraz działanie i konstrukcję organicznej diody elektroluminescencyjnej. Zgodnie z tytułem pracy rozdział pierwszy kończy opis spektroskopii impedancyjnej bazowej metody badawczej wykorzystywanej przez Doktoranta. Ten wielopłaszczyznowy tematycznie rozdział napisany jest komunikatywnie. Nie jest rozbudowany nadmiernie, a zaprezentowane treści są wyważone i napisane w sposób zwarty. Cytowana literatura jest aktualna i adekwatna do przedstawionych opisów literaturowych. Doktorant w pełni dokumentuje znajomość problemów fizykochemicznych związanych z przewodnictwem polimerów i miernictwem elektrochemicznym.

Drugi rozdział to opis systemu pomiarowego, procedur pomiarowych i zasad rejestracji danych w zastosowanej technice spektroskopii impedancyjnej. W tej części pracy brakuje w mojej opinii kwestii związanej z niejednoznacznością doboru elektrycznych schematów zastępczych. Zaproponowany, autorski program analizujący jest dobrym rozwiązaniem zapewniającym szybką analizę dużego zestawu widm impedancyjnych. Doceniam to rozwiązanie softwarowe oraz dystans Doktoranta do funkcji błędu (funkcji celu) jako miary selekcji elektrycznego schematu zastępczego.

Trzeci rozdział to opis transportu ładunku w diodach elektroluminescencyjnych. Podoba mi się wykorzystanie szeregów Taylora do wyznaczenia sensu fizycznego elementów elektrycznych wyprowadzonego teoretycznie elektrycznego schematu zastępczego. Ta część pracy przechodzi płynnie do opisu wyznaczania ruchliwości i koncentracji nośników ładunku.

Zastosowanie elementów elektrycznych do opisu zjawisk na poziomie molekularnym niesie w sobie szereg ograniczeń. Rozumiem, że w pracy nie ma miejsca na wszystkie szczegółowe rozważania ale oczekuję szerszej ustnej dyskusji tej kwestii.

Dyskusyjny jest także elektryczny schemat zastępczy przedstawiony na rys. 3.6. Ten schemat elektryczny posiada jeszcze trzy inne analogii. Funkcja dopasowania wszystkich czterech elektrycznych schematów zastępczych do wyników eksperymentalnych wcale ich nie różnicuje.

Moja następna uwaga dotycząca tego rozdziału to przedstawianie widm impedancyjnych w trybie Nyquista. Diagram Nyquista siłą rzeczy jest zespolony, zatem jednostki na osi rzeczywistej i osi urojonej powinny być równe.

Podoba mi się opracowana multiskokowa impedancyjna technika pomiarowa. Sądzę, że dążeniem Doktoranta było uzyskanie koherentnych widm impedancyjnych w całym zakresie badanych napięć. Jednakże pomiary impedancyjne dla każdego skoku napięcia wykonywane były metodą częstotliwość po częstotliwości. Czas uzyskania jednego widma zależy od liczby częstotliwości pomiarowych i wartości wybranych częstotliwości. Warto pamiętać, że narzucenie napięciowego sinusoidalnego sygnału pobudzającego skutkuje tak jak działanie napięcia stałego skutecznego ($\text{Ampliuda}/\sqrt{2}$). Każda nowa częstotliwość wprowadza nowy efekt chronoamperometryczny. Liczę na szersze ustosunkowanie się do tej kwestii.

Rozdział czwarty pracy doktorskiej to kompleksowe badania impedancyjne polimerów przewodzących takich jak: polianilina **PANI** i Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) **PEDOT**. Fizykochemia tych polimerów przewodzących jest dobrze zbadana w zespołach naukowych prof. Mieczysława Łapkowskiego i prof. Przemysława Daty. Tym niemniej opis impedancyjny tych polimerów przewodzących w dalszym ciągu stanowi wyzwanie naukowe.

Technika spektroskopii impedancyjnej bezwzględnie dobrze sprawdza się w opisie procesów fizykochemicznych zachodzących w obszarach o symetrii D^2 . W tym przypadku elektryczny schemat zastępczy lokalizowany jest na płaszczyźnie, na której zachodzi badany proces relaksacyjny. W przypadku obiektów D^3 i obiektów o wymiarach pośrednich spektroskopia impedancyjna napotyka szereg problemów. Doktorant zaproponował podział warstwy polimeru przewodzącego na podwarstwy o różniczkowo małej grubości. Zauważył, słusznie, że takie podejście sprowadza się do opisu całkowego i do konieczności uwzględnienia spadku amplitudy pobudzenia w funkcji grubości warstwy oraz określenia zasad całkowania objętościowego w zakresie $0 < x < \delta$. Czy doktorant uwzględnił impedancje $Z(j\omega, x = 0)$ i $Z(j\omega, x = \delta)$? Chyba nie. Te impedancje nie mają charakteru objętościowego. Opisują impedancje granic faz. Czy wartości tych impedancji są pomijalnie małe w stosunku do impedancji objętościowej?

Następna kwestia, która sprawia określone kłopoty to jednorodność pola elektrycznego wewnątrz warstwy polimeru. Pragnę poznać opinię Doktoranta dotyczącą tej kwestii.

Fundamentalną kwestią, którą muszę poruszyć jest stacjonarność przepływającego przez warstwę polimeru przewodzącego prądu i wynikającego z tego założenia równanie 4.5:

$$\frac{dc}{dx} = zfEc; \frac{dE}{dx} \approx 0$$

Sam Doktorant zauważa, że natężenie pola elektrycznego nie musi być stałe w całej grubości warstwy, a już na pewno nie jest stałe na granicach faz.

Zatem względna zmiana stężenia nie jest funkcją tylko grubości warstwy polimeru. W mojej ocenie przedstawiony w pracy opis należy uznać jako pierwsze przybliżenie. Tym niemniej doceniam wartość przedstawionych opisów i analiz.

Rekomendacja

Uznaję, że wszystkie wymogi prawne i te zwyczajowe zostały w pełni zrealizowane. Składam wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i o przeprowadzenie dalszych procedur związanych z nadaniem stopnia naukowego doktoru Panu mgr Pavlovi Chulkinovi

Praca jest oryginalna i zawiera elementy nowości naukowej. Praca jest kompleksowa. Poza częścią eksperymentalną Doktorant pokusił się o nietrywialny opis teoretyczny badanych zjawisk. Skorelował wyniki eksperymentalne i wyniki teoretyczne uzyskując pogłębioną wiedzę o zachodzących procesach fizykochemicznych. Uważam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska powinna zostać wyróżniona z uwagi na wysoki poziom naukowy oraz oryginalność rozwiązań pomiarowych i analitycznych.

