

Hodnocení doktorské disertační práce

„Studium funkčních systémů na bázi elektricky vodivých polymerních vrstev“

Autor práce: Ing. Nikola Peřinka

Posudek vypracoval: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

Předkládaná práce je zaměřena na velmi aktuální téma využití vodivých polymerů v oblasti tisku a jiných technik nanášení organických či hybridních tenkých vrstev.

Hlavními cíli práce byly příprava barev na bázi vodivých polymerů a optimalizace technik jejich nanášení.

Byly syntetizovány celkem tři různé skupiny vodivých polymerů (polythiofen, polyanilín a polypyrol) a diskutován způsob kontroly vlastností barev a tenkých filmů vodivých polymerů. Barvy byly připraveny na bázi koloidních disperzí vodivých polymerů.

Syntézy vodivých polymerů byly optimalizovány s ohledem na požadavky jednotlivých tiskových technik (inkjetový tisk, spray coating, sítotisk a hlubotisk), ve vazbě na vlastnosti disperzí. Hlavním studovaným systémem byly disperze na bázi polyanilínu.

Kromě polyanilínových disperzí byly připraveny i disperze na bázi poly(3,4-ethylendioxythiofen polystyrensulfonátu) (PEDOT:PSS), jak ve formě komerčního materiálu, tak ve formě speciálně syntetizovaných disperzí (s proměnným poměrem PEDOT versus PSS a různé koncentraci) i ve srovnání s komerčně dostupným materiálem.

V závislosti na vlastnostech připravených barev, vybraném způsobu nanášení a nastavených procesních parametrech byly připraveny filmy o různé tloušťce, hrubosti, vodivosti, transparenzi viditelného záření a rovněž o rozdílné morfologii. Rozdíly ve vlastnostech připravených filmů a vliv modifikovaných parametrů jsou podrobně diskutovány.

Získané poznatky o přípravě disperzí vodivých polymerů a způsobu jejich nanášení byly dále využity k přípravě funkčních elektronických součástek (senzory, fotovoltaické články a transistory).

Předložená práce je logicky členěna do kapitol, které plně reflektují obsah a potřeby vlastní práce i textu s důrazem na přípravu polymerních vrstev, jejich vlastnosti a přípravu funkčních elektrických prvků. Autor velmi systematicky a téměř učebnicovým způsobem vše velmi přehledně zpracoval a popsal.

Práce a její nejdůležitější výsledky jsou shrnuty přehledně v jejím závěru. Téměř k dokonalosti dovedenou formální stránku práce pak doplňuje přehled publikací ve spojení s touto disertační prací. Ing. Lahodný je spoluautorem publikací (zahraniční časopisy: 8, zahraniční a domácí konference: 14+6 prací).

Práce je velmi přehledně a systematicky zpracována s minimem formálních chyb v textu.

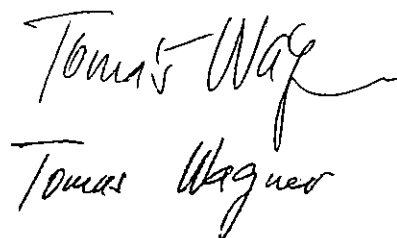
Přesto bych rád požádal autora o dovysvětlení či odpovědi k připraveným „funkčním prvkům“.

- a) jaká je tepelná stabilita připravených senzorů NH_3
- b) jak byla měřena a vyhodnocována účinnost připraveného fotovoltaického článku a jaké další kroky by mohly vést ke zvýšení účinnosti nad 3%.

Práce je napsaná systematicky a jednotlivé body cíle práce byly podle mého názoru beze zbytku splněny.

Autor nashromáždil rozsáhlý experimentální materiál. Jsem si vědom toho, že se jedná o popis vycházející ze současného stavu poznání a studium uvedených systémů bude dále pokračovat. Jeho podíl na publikacích a referátech na konferencích svědčí o jeho schopnostech a pílí. Autor prokázal hluboké znalosti studovaných systémů i vysokou experimentální zručnost. Prokázal rovněž, že je schopen samostatné vědecké práce. Za významné považuji, že se autor věnoval aplikacím studovaných materiálů.

Disertační práci ing. Nikoly Peřinky je výborně zpracovaná a proto ji doporučuji přijmout k obhajobě.



Tomáš Wágner

V Pardubicích, 13. 11. 2014

prof. ing. Tomáš Wágner, CSc.

Oponentský posudok na dizertačnú prácu:

Ing. Nikola Peřinka

Study of Functional Systems on Base of Electrically Conducting Polymer Layers

Predložená práca po formálnej stránke predstavuje rozsiahle dielo, 117 strán uceleného textu na danú tému s prílohou autorových prác, s podrobným a prehľadným obsahom a usporiadaním kapitol, týkajúcich sa prípravy vodivých polymérov, ich použiteľných disperzií, nanášania disperzií vo forme tenkých vodivých vrstiev a ich aplikácií. Podrobne rozoberá možnosti a spôsoby charakterizácie vodivých disperzií, ako i vodivých polymérnych vrstiev. V experimentálnej časti sa venuje príprave a charakterizácii tlačiteľných disperzií z 3 typov vodivých polymérov (PEDOT, PANI, PPy), ich tlačou, resp. nánosom tenkej vodivej vrstvy, a v závere ich aplikáciou na 3 rôzne druhy zariadení (senzor, fotocela a tranzistor). Jedná sa o netradične rozsiahly koncept so široko koncipovanými cieľmi s rizikom pri ich naplňaní.

Konštatujem však, že autor veľmi systematicky, prehľadne a logicky zoradil problémy a ich riešenie, a práca tak predstavuje dobrý vstup a pohľad na problematiku.

Autor sa opiera o 134 jednotne a správne uvedených citácií, cielených a využívaných nielen v teoretickej časti, ale i v diskusii výsledkov vlastných experimentov, tiež o 20 vlastných konferenčných, zväčša zahraničných príspevkov (19 ako prvý autor) a 8 časopiseckých publikácií (v 3 prvý autor).

Aktuálnosť zvolenej témy

Aktuálnosť zvolenej témy je nesporná. Prudko sa rozvíjajúca oblasť tlačenej elektroniky vyžaduje aplikácie vodivých polymérov v rôznych formách, čo vzhľadom na ich nerozpustnosť vedie k naliehavej požiadavke štúdia zmesných a kompozitných systémov na ich báze.

Splnenie cieľov dizertácie

Ciele sú definované pomerne všeobecne a široko ako *príprava kompozícií vodivých polymérov pre tlačové aplikácie*. Možno konštatovať, že boli systematicky preštudované. pripravené a ocharakterizované kompozície 3 rôznych vodivých polymérov, (najmä 2 z nich, PEDOT:PSS a PANI), tlačiteľné viacerými technikami a priamo aplikované pre 3 elektronické zariadenia, čím boli ciele splnené.

Metódy spracovania problematiky

Experimentálne metódy boli vhodne zvolené, správne a precízne aplikované a korektne interpretované. Okrem štandardných metód, ako reológia disperzií, absorpčné spektroskopie, stanovenie povrchovej energie a merania elektrickej vodivosti tenkých vrstiev bola využitá i fotoakustická analýza, AFM mikroskopia, profilometria a TG-DTA..

Výsledky dizertačnej práce s uvedením nových poznatkov

Prínos pre ďalší rozvoj vedy a techniky

Výsledky štúdia prinášajú nové, publikovateľné, a už publikované poznatky o chovaní sa vybraných disperzií vodivých polymérov a o možnosti ich aplikácie tlačovými a ovrstvovacími technikami na rigidné i flexibilné plastové podložky, čo rozširuje možnosti aplikácie poznatkov v oblasti tlačenej elektroniky.

Formálne prevedenie

Práca je v angličtine, čo po zverejnení zvyšuje možnosť širšej komunikácie i kontroly. Anglický text je zrozumiteľný, logický, dobre čitateľný. Grafická úroveň práce je štandardná. Formálne chyby sa v práci vyskytujú iba veľmi výnimočne, napr. dva symboly pre polyvinylalkohol (PVA, PVAL str. 41)

Otázky k obsahu

Z popisu na str. 40 a 41 nie je jasné, kde boli syntetizované disperzie PANI, resp. čo bolo realizované v ČAV a na čom mal podiel autor.

Popis merania reologických vlastností (časovej závislosti namáhania a regenerácie disperzie) na str. 43 je nejasný (nedokončený), v súvislosti napr. s obr. 4.1.5. Aký bol postup merania po prvých 100 sekundách ?

Nárast viskozity – regenerácie po dlhších časoch pripisujete reopexii (str. 59, obr. 4.1.5. V prípade vzorky to nie je mierny nárast, ale až 130%. Nemôže byť nárast viskozity spôsobený napr. vyparovaním rozpúšťadla, resp. zlepšenou homogenizáciou systému?

Čím je spôsobený výrazný lokálny pokles šmykového napätia pri 300s^{-1} , pri meraní PEDOT:PSS disperzií na str. 62, obr 4.1.9 (tiež str. 60) ?

Nebolo by vhodnejšie použiť pre výpočet povrchového napätia pripravených disperzií napr. Neumannovu stavovú rovnicu ?

Záver

Záverom môžem konštatovať, že predložená práca spĺňa všetky nároky kladené na dizertačnú prácu, využíva priliehavé, aktuálne metodiky, splnila vytýčené ciele a prináša nové poznatky z vybranej oblasti.

Preto odporúčam, po úspešnej obhajobe, prijať prácu ako dizertačnú a udeliť kandidátovi Ing. Nikolovi Peřinkovi vedecko-akademickú hodnosť PhD.



V Bratislave, 30. 10. 2014

Doc. RNDr. Milan Mikula, CSc.
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Odd. polygrafie a aplikovanej fotochémie
FCHPT STU, Bratislava

Posudek na disertační práci Ing. Nikolaj Peřinky

"Study of functional systems on base of electrically conducting polymer layers"

Předkládaná disertační práce je zaměřena na velmi aktuální oblast tištěné organické elektroniky. Zabývá se přípravou funkčních elektronických prvků – tranzistorů, fotovoltaických článků a senzorů tiskovými technikami. Konkrétně je práce zaměřena na optimalizaci disperzí vodivých polymerů – derivátu polythiofenu, polyanilinu a polypyrrolu pro různé techniky nanášení na flexibilní substráty. Hlavní důraz je kladen na možnost přípravy tenkých vodivých vrstev z těchto polymerů tiskovými technikami. Sleduje vliv rheologických vlastností a povrchového napětí na proces tisku a vlastnosti tištěných vrstev. Fyzikální vlastnosti tiskových formulací jsou ovlivňovány různými příměsemi, které působí jako pojivo nebo surfaktant a které ovlivňují viskozitu a povrchové napětí vodivého inkoustu. Kromě toho je sledován též vliv rozpouštědla, koncentrace vodivého polymeru a velikosti částic disperze na kvalitu tištěných vrstev.

Práce vychází z experimentálních výsledků již publikovaných v recenzovaných zahraničních časopisech. Obsahuje poměrně rozsáhlou teoretickou část, která spolu se stručným úvodem na 39 stranách podává přehledným způsobem aktuální stav problematiky. Vysvětluje základy mechanismu vodivosti vodivých polymerů, popisuje základní postupy při přípravě vodivých polymerů a jejich disperzí a shrnuje faktory, na nichž závisí fyzikální vlastnosti disperzí pro tisk. Přehledným způsobem uvádí různé techniky používané pro přípravu tenkých vodivých a polovodivých vrstev organických látek a nejdůležitější metody používané pro studium jejich fyzikálních vlastností.

Následuje 15 stran experimentální části popisující vlastní přípravu použitých polymerů a disperzí, použité metody přípravy tenkých vrstev a fyzikální metody pro jejich charakterizaci. Vlastní výsledky jsou obsahem následujících 47 stran, na kterých se autor zabývá především vlivem pojiva, koncentrace a použitého rozpouštědla na rheologické vlastnosti a povrchové napětí disperzí, a charakterizací připravených filmů. Na třech stranách jsou shrnuty výsledky a uvedeny nejdůležitější závěry.

Za nejzajímavější části považuji dosažení vysoké optické propustnosti vrstev PEDOT:PSS při zachování vysoké elektrické vodivosti a aplikaci vyvinutých disperzí a tiskových technik na přípravu konkrétních elektronických prvků – senzoru, fotovoltaického článku a tranzistoru, i když jejich parametry nejsou optimální

Celá práce je psána v anglickém jazyce na poměrně dobré stylistické úrovni. Text je přehledně uspořádán. Kazem je jen poměrně hodně nepřesností a překlepů.

K předkládané práci mám následující připomínky a dotazy:

1. V práci je na mnoha místech používán termín "intrinsically conducting polymer". Tento termín se používá k označení polymerů, ve kterých je volný náboj transportován po polymerních řetězcích, a odlišuje tyto polymery od vodivých polymerních materiálů, ve kterých je elektrická vodivost docilována přimíšením vodivého plniva. Polymery jsou ale vodivé pouze v dotovaném stavu, kdy dochází ke generaci volných nábojů přenosem náboje na akceptor nebo donor. Pro takové materiály je ve fyzice již zaveden pojem "extrinická vodivost". Termín intrinická vodivost je rezervován pro polovodivé materiály, ve kterých je vodivost způsobena excitací elektronů z valenčního pásu (resp. HOMO) do vodivostního pásu (resp. LUMO) téhož polymeru, tedy bez příměsí. Podle definice použité v této práci by měl "intrinsically conducting polymer" extrinickou vodivost, kdežto intrinická vodivost je naopak zanedbatelná. Pro polymery s vodivým plnivem je zaveden pojem vodivé kompozity. Bohužel tato terminologie použitá v úvodu vychází z nefyzikálního přístupu používaného velmi často v chemické literatuře, není ale v

žádném případě chybou autora, neboť vychází z nové definice IUPAC. Je však názorným příkladem, že by se měla terminologie ustálená v jednom oboru respektovat i v oborech jiných, aby nedocházelo k výše uvedeným rozporům. Bylo by zajímavé znát názor autora této práce.

2. Na začátku kapitoly 2.1 je poněkud zmatečné dělení vodivých polymerů na polymery redoxního typu, ve kterých transport elektronů probíhá výměnou elektronu mezi sousedními redoxními skupinami a intrinsicky vodivými polymery, ve kterých transport elektronu probíhá po polymerním řetězci díky jeho π -elektronové konjugaci. Takové dělení je ale asi nepřesné: přenos mezi sousedními polymerními řetězci má vždy charakter redoxního procesu, na rozdíl od transportu intramolekulárního, kde transport zajišťují π -elektrony.
3. Str. 16: V úvodu jsou zmiňovány způsoby přípravy konjugovaných polymerů, ale v současnosti nejprogresivnější couplingové reakce (např. Suzuki, Stille or Kumada coupling), které poskytují polymery s vysokou regularitou, nejsou zmíněny.
4. Tvzení "the resistivity is proportional to the particle size" se nezdá být v pořádku. Nemá zde být elektrická vodivost?
5. Str. 27: Je zde uvedeno, že pomocí metody dip coatingu lze připravit multivrstevné systémy. To však nebývá možné díky rozpustnosti již nanesené vrstvy během následné depozice.
6. Str 31: Je definována specifická vodivost, avšak špatně použita anglická terminologie. Veličina se nazývá anglicky conductivity a nikoliv specific conductivity.
7. Str 32: čtyřbodová metoda se u izotropních vzorků nejčastěji používá v lineární variantě, nikoliv podle Van der Pauwa.
8. Na str. 32 je zcela chybně vysvětlen princip dotování polymerních polovodičů. V tomto případě dopant nemá odlišný počet valenčních elektronů, ale rozdílný ionizační potenciál nebo elektronovou afinitu a chová se vzhledem k polovodiči jako donor nebo akceptor.
9. Na straně 32 je uvedeno, že teoreticky dosažitelná vodivost dotovaného polyacetylenu je $1 \cdot 10^7$ S/cm. Zde je pravděpodobně chyba v jednotkách, protože tato hodnota je vyšší než vodivost mědi.
10. Str. 34: Poly(3-hexylthiofen) je nanášen ve formě roztoku a nikoliv disperze
11. Str. 44: Jsou porovnávány nominální hodnoty dvou různých veličin – povrchové energie a povrchového napětí. Je to fyzikálně správné?
12. Str 88: Příměs isopropanolu má poměrně velký vliv na optickou absorpci polymerní směsi PANI/PVP. Co je příčinou tohoto jevu?
13. Str. 101: Co je příčinou poměrně značné nestability senzoru z polyanilinu při detekci NH_3 a malé reprodukovatelnosti? Polyanilin by měl být v tomto prostředí stabilní. Hrubost povrchu by spíše měla usnadňovat difuzi do povrchu vrstvy.
14. Str 102: Vrstvy s PEDOT:PSS mají značně menší plnicí faktor (fill factor). Do jaké míry to může být způsobeno větším seriovým odporem této elektrody?

Doktorand dostatečně prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce. Zadané cíle disertační práce byly splněny. Práce je velmi pěkná a obsahuje řadu velmi zajímavých původních výsledků, o jejichž kvalitě svědčí fakt, že výsledky práce doktoranda byly dosud publikovány v 8 publikacích v mezinárodních vědeckých časopisech a 14 příspěvcích na konferencích. Kromě toho uvádí seznam prací autora dalších 6 posterů na mezinárodních konferencích. Ve všech těchto pracích byl podíl doktoranda zásadní.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem doporučuji předloženou práci k obhajobě.

V Praze 22. listopadu 2014



RNDr. Jiří Pflieger, CSc.

Ústav makromolekulární chemie AV ČR