

Prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski
Katedra Fizykochemii i Technologii
Polimerów
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska w Gliwicach

Gliwice, 18.08.2026

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Inny Shkyliuk pt.: "Wytworzenie silnie zorientowanych cienkich warstw nanocelulozy i pochodnych ditiofenowych metodą strefowego odparowania dla elektroniki organicznej i sensorów optycznych"

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Inny Shkyliuk zajmuje się zastosowaniem metody odparowania strefowego rozpuszczalnika do otrzymania silnie zorientowanych filmów polimerowych i półprzewodników organicznych. Taka tematyka wpisuje się dobrze w bardzo aktualne zagadnienia technologiczne związane z szybkim rozwojem elektroniki organicznej na świecie i w Polsce. Można też powiedzieć, że ta tematyka powstała w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN bardzo dawno, bo w latach osiemdziesiątych dzięki badaniom grupy naukowców kierowanych przez prof. Mariana Kryszewskiego, której członkiem był późniejszy profesor Adam Tracz. Tematyka związana z polimerami siateczkowato-domieszkowanymi była bardzo intensywnie rozwijana zarówno w Centrum jak i w Politechnice Łódzkiej, gdzie pracował były doktorant prof. Kryszewskiego prof. Jacek Ulański doprowadzając do otrzymania kilku odmian tych materiałów charakteryzujących się np. bardzo wysoką anizotropią przewodnictwa elektrycznego. Praca Pani Shkyliuk wpisuje się bardzo dobrze w tą tematykę poszerzając rodzaj materiałów tworzących uporządkowane struktury metodą odparowania strefowego rozpuszczalnika o polimery naturalne i nowe cząsteczki skoniugowane. Jednostka, w której praca została wykonana ma pełne wyposażenie aparaturowe oraz kompetencje merytoryczne. Doktorantka postawiła sobie kilka ambitnych

zadań do zrealizowania. Po pierwsze uzyskanie uporządkowanych kierunkowo warstw polimeru pochodzenia naturalnego - nanokryształów celulozy (CNC) na niepredefiniowanych podłożach stałych. Po drugie otrzymanie kompozytów fluorescencyjnych poprzez wprowadzenie do matrycy CNC fluoresceiny i po trzecie otrzymanie cienkich, silnie zorientowanych warstw związków małowcząsteczkowych – niekomercyjnych pochodnych ditiofenowych. Wszystkie 3 zadania posiadają elementy nowości naukowej, których wyniki zostały lub są w trakcie publikowania w dobrych czasopismach.

Pierwsze zadanie, związane z CNC polegało na zastosowaniu metody odparowania strefowego rozpuszczalnika do otrzymania uporządkowanych anizotropowych filmów. CNC to sztywne wysoce krystaliczne, igielkowate nanostruktury o długości 100–500 nm i średnicy 3–20 nm. Jak widać nie jest to wymiarowo materiał jednorodny, co stanowi główny problem w otrzymaniu takich filmów. Pomimo tego Pani Shkyliuk udało się otrzymać warstwy o dobrych właściwościach mechanicznych, kontrolowanej grubości i wykazujące silną dwójłomność i anizotropię optyczną. Stopień orientacji nanokryształów CNC, określony na podstawie analizy pola wektorowego, wyniósł 0,82.

Drugie zadanie polegało na zastosowaniu takiej samej metody do otrzymania warstw silnie zorientowane nanokryształów celulozy z fluoresceiną (FL). Podobnie jak poprzednio Doktorantka otrzymała nieco cieńsze warstwy CNC/FL o dobrych właściwościach mechanicznych, kontrolowanej grubości i wykazujące silną dwójłomność i anizotropię optyczną. Wyniki badań strukturalnych okazały się podobne do filmów CNC niezawierających fluoresceiny, przy czym stopień orientacji nanokryształów celulozy był również wysoki jednak zależał od zawartości FL i wynosił od 0,82 do 0,78. Ciekawym wynikiem była zależność fotoemisji FL od kierunku polaryzacji światła wzbudzającego, gdzie najintensywniejszą emisję odnotowano, gdy wiązka wzbudzająca była spolaryzowana prostopadle do kierunku powstania filmu. Uporządkowana struktura CNC wymusiła uporządkowanie molekularnie rozproszonych cząsteczek fluoresceiny. Zjawisko to Doktorantka tłumaczy oddziaływaniami adhezyjnymi FL na granicy faz. Moim zdaniem

zaobserwowane zjawisko jest bardzo interesujące, jednak to wyjaśnienie nie jest zadawalające. Pojęcie „adhezji” dotyczy raczej zjawisk makroskopowych, a w tym przypadku mamy do czynienia z zjawiskami międzycząsteczkowymi, gdyż FL jest rozproszone molekularnie, ponieważ nawet dla najwyższego stężenia nie zaobserwowano obecności jej kryształów. Trudno jest więc mówić o granicy faz, która występuje jedynie na granicy kryształów CNC i wody wypełniającej wolne przestrzenie, w której rozpuszczona jest FL.

Otrzymane materiały kompozytowe CNC/FL Pani Shkyliuk poddała działaniu roztworów wodnych o różnym pH stwierdzając istotny wpływ tego czynnika na właściwości fotoluminescencyjne. Stwierdzono, że maksymalne wartości intensywności emisji wykazują zależność liniową od pH środowiska w zakresie od 5 do 12, co można wykorzystać do budowy czujników.

Trzecie zagadnienie przebadane przez Doktorantkę dotyczyło użycia techniki strefowego odparowywania rozpuszczalnika do kontrolowanego orientowania pochodnych antraditiofenu. Pomimo szerokiego zainteresowania literaturowego tą grupą związków, metoda ta nie była dotychczas stosowana. Mam szczególny sentyment do oligomerów tiofenu, gdyż mój kolega prof. Denis Fichou, pracujący w francuskim CNRS, wraz z zespołem zaprezentował pierwszy tranzystor polowy wykonany na elastycznym podłożu z tworzywa sztucznego. Stwierdzili oni, że orientacja cząsteczek oligotiofenu na podłożu dielektrycznym ma fundamentalne znaczenie dla działania organicznego tranzystora polowego (OFET). Wynika to z faktu, że transport ładunków (dziur) w półprzewodnikach molekularnych jest wysoce anizotropowy – prąd płynie najłatwiej w kierunku, w którym orbitale π sąsiadujących cząsteczek nachodzą na siebie najsilniej. Widać więc, że decyzja o próbie zastosowania metody strefowego odparowywania rozpuszczalnika do proponowanych pochodnych antraditiofenu miała duży aspekt poznawczy i aplikacyjny. Pomiary zakończyły się połowicznym sukcesem, gdyż z 4 związków jeden nie wykazał zdolności do tworzenia uporządkowanej struktury. Pozostałe pochodne wykazały zdolność do tworzenia uporządkowanych filmów, które Pani Shkyliuk scharakteryzowała odpowiednimi metodami fizykochemicznymi. Optymalizacja parametrów

procesu strefowego odparowywania rozpuszczalnika pozwoliła na wytworzenie jednorodnych warstw o wysokiej anizotropii optycznej. W celu sprawdzenia czy dany materiał organiczny będzie się nadawał do budowy organicznego tranzystora polowego Doktorantka podjęła próbę wykonania urządzenia z użyciem 3 związków, które dawały warstwy zorganizowane. Niestety dla dwóch związków ruchliwość ładunku była za niska a trzeci wykazał ruchliwość rzędu $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zbudowany tranzystor miał kiepskie parametry, które Pani Shkyliuk tłumaczyła przygotowaniem tranzystora w obecności tlenu w powietrzu. Moim zdaniem ma rację, gdyż większość dobrych wyników uzyskuje się fabrykując tranzystory polowe i inne urządzenia elektroniczne w obecności gazu obojętnego pracując w komorze rękawicowej. Szkoda, że tego nie spróbowała, bo w Politechnice Łódzkiej, w grupie kierowanej przez prof. Beatę Łuszczynską, istnieje w pełni wyposażone laboratorium do otrzymywania urządzeń elektroniki organicznej.

Praca doktorska pana mgr Inny Shkyliuk ma układ klasyczny i składa się z przedmowy, streszczenia w języku polskim i angielskim, celu pracy, części teoretycznej, eksperymentalnej, dyskusji otrzymanych rezultatów, podsumowania i wniosków oraz wykazu cytowanej literatury. Na początku Autorka zamieściła również wykaz użytych skrótów, co ułatwia czytanie pracy, a na końcu pracy wykaz dorobku naukowego oraz publikacje zawierające wyniki będące częścią pracy. Moim zdaniem cel pracy nie jest napisany poprawnie, gdyż sporą jego część stanowi omówienie uzyskanych wyników, które wcześniej były już pokazane w streszczeniu. Wystarczyłby krótki tekst na około pół strony.

Część teoretyczna zawiera opis technik roztworowych nanoszenia i orientacji warstw, gdzie Doktorantka opisała różne metody rozpoczynając od odparowywania rozpuszczalnika z kropli roztworu, nanoszenia roztworu na wirujące podłoże, nanoszenia przez zanurzenie w roztworze, nanoszenia monowarstw techniką Langmuir-Blodgett kończąc na strefowym odparowaniu rozpuszczalnika. Jest to rozdział doskonale zilustrowany dobrej jakości rysunkami pokazującymi specyfikę metod i pozwalający dobrze zrozumieć

złożoność problemu związaną z otrzymaniem dobrych warstw przydatnych w elektronice organicznej. Rozdział ten ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia wymagań, jakie muszą spełniać materiały, które chcemy stosować do wykonania trwałych, zorganizowanych warstw o dobrych właściwościach optycznych przydatnych w elektronice organicznej lub produkcji czujników.

W części doświadczalnej Pani Shkyliuk szczegółowo opisuje użyte materiały i sposoby przygotowania próbek, które stosowała w swoich badaniach. Opisuje szczegółowo nanokryształy celulozy, fluoresceinę, 5,11-Bis(trietylosililoetynylo)antraditiofen oraz pochodne benztieno[3,2-b]benzotiofenu. W dalszej części opisuje procedury przygotowania podłoża i roztworów oraz budowę i podstawowe parametry pracy organicznego tranzystora polowego. W kolejnej części tego rozdziału opisuje zastosowane metody badań, takie jak optyczna mikroskopia polaryzacyjna, analiza termooptyczna, spektroskopia UV-VIS, spektrofluorymetria, mikroskopia sil atomowych, skaningowa kalorymetria różnicowa oraz dyfrakcja rentgenowska. Na zakończenie opisała sposób pomiaru ruchliwości nośników ładunków w organicznych układach tranzystorów polowych urządzeniem, które zostało zbudowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Najważniejszy rozdział przedstawia wyniki badań własnych Doktorantki oraz ich szczegółowe omówienie. W zasadzie nie mam żadnych ważnych zastrzeżeń do tej części pracy. Pani Shkyliuk zastosowała odpowiednie metody do analizy wyników wykazując otrzymanie silnie zorientowanych warstw zarówno monokryształów celulozy jak i kompozytów Celulozy z fluoresceiną oraz związków małowcząsteczkowych pochodnych antraditiofenu. Znaczna część tych wyników została opublikowana w dobrym recenzowanym czasopiśmie w formie dwóch oddzielnych publikacji. Moją szczególną uwagę skupił kompozyt CNC/FL, gdzie uporządkowane monokryształy celulozy wymusiły molekularne uporządkowanie fluoresceiny.

W rozdziale 4 Doktorantka podsumowała swoje wyniki i zaprezentowała kilka wniosków. Moim zdaniem materiał doświadczalny jest wystarczający do analizy badanych zjawisk i został poprawnie zinterpretowany. Pomiary są

wykonane poprawnie i jako typowe dla grupy badawczej, w której praca została zrealizowana, nie wymagają mojego komentarza. Pani Skyliuk uważa, że dalsza optymalizacja warunków wytwarzania warstw oraz architektury urządzeń pozwoli na taką poprawę parametrów pracy układów opartych na tych materiałach, że będzie można je zastosować w optoelektronice oraz organicznych tranzystorach polowych. Według mojej opinii będzie to możliwe, szczególnie jeśli chodzi o związki małowartościowe, jednak wymagać to będzie współpracy z ośrodkami naukowymi wyposażonymi w odpowiednią aparaturę naukowo-badawczą.

Na zakończenie mam jednak kilka uwag i proszę o odpowiedź:

1. Na stronie 14 Pani Shkyliuk użyła następującego sformułowania: „jednym z obiecujących zastosowań jest wykorzystanie ich w wydajnych i estetycznych technologiach słonecznych”. Chciałbym wiedzieć co rozumie przez „estetyczne technologie słoneczne”.
2. Na stronie 18 w części poświęconej nanoszeniu roztworu na wirujące podłoże Doktorantka użyła sformułowania: „plastikowaną folię”. Co przez to rozumie? Może chodzi o **plastifikowaną**? Poza tym rysunek 2 sugeruje, że powstają monowarstwy niezależnie od stężenia roztworu. Czy tak jest w rzeczywistości?
3. Na stronie 43 znalazłem następujące zdanie: ”Z kolei, stosunkowo słaba emisja folii CNC/FL10 o najwyższej zawartości FL wynikała najprawdopodobniej z efektu wygaszania (ang. *quenching effect*) spowodowanego agregacją nanokryształów.” Moje pytanie jest następujące: Jakich nanokryształów?
4. Na tej stronie jest kolejne zdanie, które wymaga wyjaśnienia: „Wynika to najprawdopodobniej z orientacji FL wymuszonego przez matrycę CNC, co może być związane z oddziaływaniami adhezyjnymi na granicy faz.” Pytanie brzmi: Jakie fazy występują w opisanych układach CNV/FL?
5. Na stronie 54 pojawia się zdanie: „Efektem pracy z powodzeniem zrealizowano cel polegający na uzyskaniu silnie zorientowanych warstw

półprzewodnika organicznego TES-ADT metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika”, które nie jest zbyt fortunnie sformułowane, chociaż wiadomo o co chodzi.

W podsumowaniu można stwierdzić, że praca jest napisana dobrze, chociaż moim zdaniem wymaga sporej korekty edytorskiej. Uwagi te wynikają zapewne z faktu, że język polski nie jest językiem, z którym Pani Skyliuk się urodziła, lecz musiała się go nauczyć, zapewne w trakcie studiów doktoranckich. Sam tego doświadczyłem realizując drugi doktorat we Francji, gdzie był ustawowy nakaz używania języka francuskiego w dokumentach oficjalnych, którym niestety był też tekst pracy doktorskiej. Podziwiam formę pracy Pani Skyliuk, która była dla mnie w pełni zrozumiała, jednak nie była perfekcyjna, gdyż było sporo powtórzeń tekstu w różnych rozdziałach i sporo błędów literowych i edytorskich, które z powinności Recenzenta wymieniam poniżej. Poza tym widać, że praca była pisana w pośpiechu, bo nawet Promotor, który z pewnością pracę czytał te błędy przeoczył. Oto uwagi natury edytorskiej, na które nie wymagam odpowiedzi na piśmie lub w trakcie obrony:

Uwaga generalna: Numeracja stron pracy jest dość egzotyczna, gdyż zaczyna się od strony nr 5, która faktycznie jest stroną nr 3. Moje uwagi numerowałem zgodnie z pojawiającymi się numerami stron w pliku PDF, który otrzymałem do recenzji. Są więc przesunięte o 2.

- na stronie 5 jest „możliwości orientacją” zamiast „możliwości orientacj*i*”,
- na stronie 5 jest „niekomersyjnych”, a powinno być „niekomercyjnych”,
- str. 5 zdanie: „Została zbadadane i właściwości fizyko-chemiczne oraz morfologia” powinno brzmieć: „Zostały zbadadane *i* właściwości fizyko-chemiczne oraz morfologia”.
- w następnym zdaniu jest: „ułożenie” zamiast ”ułożenia*a*”.
- na stronie 9 w tabeli jest:

UV-VIS	Spektroskopia z zakresu widma widzialnego
--------	---

a powinno być:

- str. 10 jest: „alternatywa polimerom pochodzenia”, lepiej by brzmiało: „alternatywa **dla** polimerów pochodzenia”,
- str. 11 zdanie: „Istniejące badania nie zbadaly jednak jeszcze w pełni kluczowej roli procesu orientacji cząsteczek na anizotropie właściwości optycznych i funkcjonalne właściwości materiałów pochodzenia naturalnego, co stanowiło podstawę do moich badań”, lepiej by brzmiało: „Istniejące badania nie **wykazały** jednak jeszcze w pełni kluczowej roli procesu orientacji cząsteczek na anizotropię właściwości optycznych i funkcjonalne właściwości materiałów pochodzenia naturalnego, co stanowiło podstawę do **realizacji** moich **prac**”,
- str. 11 jest: „warstw organicznych mają” a powinno być: „warstw organicznych **ma**”,
- str. 11 jest: „rychliwości” a powinno być: „**ruchliwości**”,
- str 12 jest: „prosty dostęp syntetyczny [45, 46], dostępność wydajnych dróg funkcjonalizacji na późnym etapie syntezy oraz wysoką stabilność termiczną, chemiczną i fotochemiczną, co potwierdza jego dominująca pozycja” a powinno być: „prosty **sposób syntezy** [45, 46], dostępność wydajnych dróg funkcjonalizacji na późnym etapie syntezy oraz wysoką stabilność termiczną, chemiczną i fotochemiczną, co potwierdza jego **znaczącą pozycję**”,
- str. 12 jest: „utlenienia własnością pochodnych ditiofenowych” a powinno być: „utlenienia własności**om** pochodnych ditiofenowych”,
- str. 14 jest: „w atmosferze powietrznej” a lepiej by brzmiało: „w **warunkach naturalnych**”,
- str. 15 jest: „Sposób ułożenie cząsteczek” a powinno być: „Sposób ułożenia **cząsteczek**”,
- str. 19 jest: „bezymetalicznej” a powinno być: „bezy**y**metalicznej”,
- str 19 jest: „dużą anizotropię absorpcji światła” a powinno być: „dużą anizotropi**ą** absorpcji światła”,

- str 21 w zdaniu: „Aby rozwiązać te problemy, P. Fassel i in. zbadali wpływ orientacji ziaren krystalicznych na szybkość transportu jonów w cienkich polikrystalicznych warstwach perowskitu MAPbI₃ [77]” odnośnik literaturowy trzeba umieścić przy nazwisku a nie na końcu.

str. 25 jest: „gdy umożliwia wytwarzanie” a powinno być: „**gdyż** umożliwia wytwarzanie”,

str. 26 jest: „możliwości ich pod kątem” a powinno być: „możliwości ich **użycia** pod kątem”,

- w następnym zdaniu mamy: „dobrą rozpuszczalność w niepolarnych” zamiast: „dobrą rozpuszczalność**cią** w niepolarnych”,

- i w kolejnym zdaniu mamy: „intersującą grupą związków” zamiast: „intersującą grup**ę** związków”,

- nieco niżej na tej stronie niepotrzebny dwukropek „nanoszono na: szklane”,

- str. 29 jest: „W celu scharakteryzowanie właściwości fizykochemiczne” a powinno być: „W celu scharakteryzowania**a** właściwości fizykochemiczn**ych**”,

- str. 32 w zdaniu: „Napięcie pracy 50 kV i 30 mA” brak orzeczenia, lepiej by brzmiało: „**Stosowano** napi**ę**cie pracy 50 kV i 30 mA”,

- nieco niżej na tej samej stronie jest: „Badanie strukturalne warstw pochodnych ditiofenowych niekomercyjnych, jak i komercyjnej TES-ADT, zbadano” lepiej by brzmiało: „Badanie strukturalne warstw pochodnych ditiofenowych niekomercyjnych, jak i komercyjnej TES-ADT, **zrealizowano**”,

str. 37 w zdaniu „Wartości te mniejsze niż w przypadku czystej warstwy CNC, której grubość wyniosła 2 μm” brak orzeczenia, można by je zmodyfikować np. w ten sposób: „Wartości te **były** mniejsze niż w przypadku czystej warstwy CNC, której grubość wyniosła 2 μm”,

- str. 45 jest: „uzyskiwana po przez powolne” a powinno być: „uzyskiwana **poprzez** powolne”, lub: „uzyskiwana **przez** powolne”,

- na tej samej stronie: „Forma γ jest rzadziej się spotykana” a powinno być: „Forma γ jest rzadziej **się** spotykana”,
- str. 46 w zdaniu: „opisany przez Su i in. jako topnienie pierwszej fazy krystalicznej (określanej tutaj jako faza α), która następnie krystalizuje się w inną polimorficzną fazę (faza β TES ADT) [113]” odnośnik literaturowy trzeba umieścić przy nazwisku a nie na końcu.
- str. 46 poniżej rys. 28 jest: „pod czas odparowywania rozpuszczalnika” a powinno być: „**podczas** odparowywania rozpuszczalnika”,
- str. 50 jest: „co zapewniało wysoka rozdzielczość kątową” a powinno być: „co zapewniało wysok**ą** rozdzielczość kątową”,
- str. 51 jest: „Po schodzeniu warstwy na termodyfraktogramie” a powinno być: „Po sch**ł**odzeniu warstwy na termodyfraktogramie”,
- w tym samym zdaniu mamy: „faz wyjściowej β (o mniejszym stopniu)” pytanie: stopniu czego? Domyślam się, że chodzi o mniejszą intensywność sygnału.
- str. 54 jest: „jako i wysoką temperaturę topnienia” a powinno być: „jak**e** i wysoką temperaturę topnienia”,
- str. 55 jest: „pod czas odparowywania rozpuszczalnika pokazały” a powinno być: „**podczas** odparowywania rozpuszczalnika pokazały”,
- str. 55 jest: „dla tego zostało zdecydowano wykonać” a powinno być: „dla tego **zostało** zdecydowano **się** wykonać”,
- str. 57 jest: „Wystąpienie przejścia fazowego pod czas ogrzewania” a powinno być: „Wystąpienie przejścia fazowego **podczas** ogrzewania”,
- str. 62 jest: „siarka zostało zmierzono efekt polowy dla warstw” a powinno być: „siarka zosta**ł**e zmierzony**y** efekt polowy dla warstw”,
- str. 62 jest: „związki te bardzo czule na zmianę temperatury” a powinno być: „związki te **są** bardzo czule na zmianę temperatury”,
- str. 64 jest: „w przypadku celulozy) pod czas strefowego” a powinno być: „w przypadku celulozy) **podczas** strefowego”,
- na tej samej stronie jest: „oraz zapełniło ciągłość i powtarzalność” a powinno być: „oraz zap**e**wniło ciągłość i powtarzalność”,

- str. 65 jest: „Najsilniejsza emisję zaobserwowano dla próbek w CNC/FL125 i CNC/FL200, natomiast najslabsza dla folii CNC/FL10” a powinno być: „Najsilniejsz~~a~~ emisję zaobserwowano dla próbek w CNC/FL125 i CNC/FL200, natomiast najslabsz~~a~~ dla folii CNC/FL10”,
- ta sama strona jest: „intensywność emisja zarejestrowano” a powinno być: „intensywność emisji zarejestrowano”,
- nieco niżej jest: „Potwierdzono to, że” a powinno być: „Potwierdzono ~~to~~, że”,
- i jeszcze niżej jest: „systemach sensornych” a powinno być: „systemach sensorycznych”

Nie są to wszystkie uwagi i nie są one decydujące o jakości rozprawy, mogą jednak pomóc Pani mgr Skyliuk w dalszej pracy naukowej.

Uważam, że podjęty temat został zrealizowany i udokumentowany prawidłowo, pomimo kilku uwag krytycznych zawartych w recenzji. Większość rysunków została przygotowana poprawnie, co pozwoliło obserwować zachodzące zjawiska i analizować uzyskane wyniki. Układ pracy też jest jej atutem, gdyż widać kolejne kroki, które doprowadzają do rozwiązania postawionych na wstępie zadań. Doktorantka wykazała się znajomością wielu technik badawczych prawidłowo je stosując do rozwiązania napotykaných problemów.

Uważam, że Doktorantka wykazała się zdolnością do prowadzenia pracy naukowej, a przedstawione wyniki są dobrze udokumentowane i prawidłowo zinterpretowane. Praca spełnia wszystkie wymagania stawiane w Ustawie o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych, w związku z tym proponuję przyjąć ją i dopuścić do publicznej obrony.

M. Łapkowski

