

Prof. dr hab. Roman Świetlik
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Romy Wireckiej pt.
"Physicochemical properties of nanocomposites based on $M_xFe_{3-x}O_4$
magnetic nanoparticles and polythiophene"

Rozprawa doktorska mgr Romy Wireckiej powstała na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej (AGH) w Krakowie. Promotorami rozprawy byli prof. dr hab. inż. Andrzej Bernasik (AGH) oraz prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Rozprawa powstała w ramach projektu Unii Europejskiej i była wspierana przez infrastrukturę Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowią 4 wieloautorskie artykuły opublikowane w następujących czasopismach: *Physical Chemistry Chemical Physics* w roku 2019 [D1], *Surfaces and Interfaces* w roku 2022 [D2], *Journal of Materials Chemistry C* w roku 2021 [D3] oraz *Nanomaterials* w roku 2023 [D4]. Są to cenione czasopisma międzynarodowe posiadające wysokie współczynniki „*impact factor*”: 3.3 dla [D1], 6.2 dla [D2], 6.4 dla [D3] oraz 5.3 dla [D4]. Zbiór publikacji został uzupełniony przewodnikiem (po angielsku), w którym znajdujemy ogólne wprowadzenie do tematyki doktoratu, skrótowe omówienie osiągnięć zaprezentowanych w artykułach, podsumowanie oraz bibliografię obejmującą 42 pozycje. Poza tym dołączone zostały oświadczenia, określające indywidualny wkład Doktorantki w powstanie poszczególnych publikacji, oraz stosowne oświadczenia o wkładzie współautorów. Z oświadczeń wynika, że Doktorantka przeprowadziła osobiście syntezę nanocząstek oraz nanokompozytów polimerowych, a także sama wykonała sporo pomiarów, w tym te najważniejsze, tzn. pomiary w funkcji temperatury oporu elektrycznego oraz magnetooporu nanokompozytów. Jej udział w poszczególnych publikacjach został oszacowany na 30 % dla [D1], 70 % dla [D2], 60 % dla [D3] oraz 65 % dla [D4]. W publikacjach [D2-D4] Doktorantka jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym, natomiast w artykule [D1] jest drugim autorem. Ponadto z oświadczeń wynika, że była ona odpowiedzialna za przygotowanie pierwszych wersji manuskryptów. Jest rzeczą oczywistą, że przy tak bogatym programie prac niemożliwe jest przeprowadzenie wszystkich pomiarów oraz opracowanie wszystkich wyników przez pojedynczą osobę, jednakże jestem całkowicie przekonany, że wyżej wymienione artykuły mogą stanowić podstawę rozprawy doktorskiej pani mgr Romy Wireckiej.

Celem pracy było wytworzenie nanokompozytów, składających się z przewodzącego polimeru i rozproszonych w nim magnetycznych nanocząstek, oraz przeprowadzenie pomiarów ich oporu elektrycznego oraz magnetooporu. Tego typu nanokompozyty cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na interesujące właściwości fizyczne oraz duże możliwości

zastosowań praktycznych. Ważnym celem było również podjęcie badań wpływu różnych czynników na skład chemiczny, strukturę, kształt i inne właściwości nanocząstek, ze szczególną uwagą na ich powłokę organiczną. Właściwości nanokompozytów zależą od właściwości nanocząstek, dlatego zbadanie procesów formowania nanocząstek i możliwości wpływania na ich właściwości jest sprawą bardzo istotną. Uważam, że oba cele pracy wiążą się z nowoczesnymi trendami organicznej elektroniki i należy je ocenić bardzo wysoko.

Na wstępie ogólnego omówienia rozprawy, tzn. we wspomnianym powyżej przewodniku, opisane zostały metody syntezy magnetycznych cząstek tlenków żelaza oraz nanokompozytów polimerowych. Na uwagę zasługuje wymienienie zalet i trudności poszczególnych metod, a przede wszystkim zasygnalizowanie ich wpływu na właściwości nanocząstek i nanokompozytów. W następnym punkcie opisane zostało znaczenie międzywierzchni (interfejsów) występujących w materiałach kompozytowych, które są istotne szczególnie w organicznej fotowoltaice. Część wstępna przewodnika kończy się przedstawieniem zagadnienia przewodnictwa elektrycznego nanokompozytów polimerowych oraz wpływu pola magnetycznego na ich właściwości, a także przedstawieniem motywacji i celów pracy. Uważam, że przewodnik jest dobrym wprowadzeniem do tematyki rozprawy doktorskiej. Autorka wyraźnie podkreśliła, że w dyskusji właściwości nanokompozytów bardzo ważna jest analiza międzywierzchni występujących między nanocząstkami i polimerem. W tej wprowadzającej części przewodnika zabrakło mi jednakże krótkiego omówienia nanokompozytów wytwarzanych ze skoniugowanych polimerów i nanocząstek. Wprawdzie Autorka wspomina o dużym zainteresowaniu takimi materiałami, zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia, ale brak jest konkretniejszych przykładów i określenia kierunków rozwoju prac w tej dziedzinie. Taki opis pozwoliłby lepiej ocenić znaczenie badań przedstawionych w rozprawie. Zabrakło mi również uzasadnienia wyboru polimeru P3HT [poli(3-hexsylotiofeno-2,5-diy)] jako matrycy nanokompozytów, a także jego krótkiej charakterystyki.

Dalszą część przewodnika stanowią krótkie opisy najważniejszych osiągnięć przedstawionych w pracach [D1-D4]. Opisy te w sposób jasny i rzeczowy prezentują wyniki uzyskane w poszczególnych publikacjach. Najważniejsze osiągnięcia i wnioski wynikające z wykonanych badań Autorka podsumowuje w ostatniej części przewodnika. Na końcu załączone zostały kopie czterech publikacji, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej.

W pracy opublikowanej w **Physical Chemistry Chemical Physics** [D1] przedstawione zostały synteza i szerokie badania nanocząstek magnetycznych o składzie $Zn_xFe_{3-x}O_4$. W sumie, tzw. metodą termicznego rozkładu, otrzymane zostały cztery rodzaje nanocząstek o zawartościach cynku $x = 0, 0.6, 1.2$ (dla $x=0.6$ uzyskano dwa różne rodzaje nanocząstek). Nanocząstki poddano imponująco szerokim badaniom. Najpierw przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego określone zostały kształty, rozmiary i rozkład statystyczny tychże rozmiarów. Następnie metoda spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (EDX) pozwoliła na określenie składu chemicznego nanocząstek. Potem przeprowadzono badania ich właściwości magnetyczne w trzech różnych temperaturach ($T = 80, 290, 440$ K), które pokazały, że nanocząstki występują w fazie superparamagnetycznej, oraz zasugerowały, że mają strukturę typu rdzeń-otoczka. Kolejnym krokiem były badania za pomocą spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe , które pozwoliły na ustalenie, że atomy Zn są rozłożone niejednorodnie w nanocząstce,

potwierdzając sugestię o istnieniu struktury typu rdzeń-powłoka. W trakcie syntezy, w obecności związków powierzchniowo czynnych na powierzchni nanocząstek wytwarzają się powłoki węglowe. Żeby ocenić grubość tych powłok wykonane zostały badania metodą termogravimetrii (TGA) oraz spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). W celu zbadania głębszych warstw powierzchni nanocząstek zastosowana została metoda ICP-OES (rozpylanie jonowym działem klastrowym). Próbkę poddawano działaniu rozpylania jonowego w coraz dłuższym czasie, usuwając w ten sposób kolejne warstwy, a następnie stosując technikę XPS wyznaczano stosunek koncentracji atomów C/Fe oraz Zn/Fe w zależności od głębokości. Ostatecznym wynikiem tych prac jest propozycja modeli struktur poszczególnych nanocząstek. Niewątpliwie jest to interesująca i wartościowa publikacja, która pokazuje jak różne czynniki wpływają na rozmiary i właściwości nanocząstek.

Następna praca, opublikowana w czasopiśmie **Surfaces and Interfaces [D2]** dotyczy badań metodą XPS rozkładu jonów w nanocząstkach tlenku żelaza oraz ferrytów $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Mn_xFe_{3-x}O_4$ oraz $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$. Nanocząstki zostały zsyntezowane metodą termicznego rozkładu, podobnie jak w poprzedniej pracy [D1]; pracę [D2] należy traktować więc jako logiczną kontynuację i poszerzenie pracy [D1]. W celu poznania głębszych warstw nanocząstek zastosowane zostały dwie różne metody rozpylania jonowego: pierwsza przy użyciu pojedynczych jonów Ar^+ oraz druga przy użyciu klastrow Ar. Analiza wpływu rodzaju metody rozpylania na strukturę próbki doprowadziła do istotnego wniosku, że w przeciwieństwie do rozpylania jonów Ar^+ rozpylane klastrow ma niewielki wpływ na strukturę. Tak więc, żeby poznać strukturę warstwową nanocząstek, powinno się stosować metodę rozpylania klastrow a nie pojedynczych atomów. Dużym osiągnięciem tej pracy jest pokazanie warstwa po warstwie jak zmienia się struktura nanocząstki. Na Rys. 4 przedstawione zostały widma XPS badanych nanocząstek przed i po rozpylaniu klastrow argonu przez 30 min. Obserwowane pasma zostały rozłożone na poszczególne składowe, które przyporządkowano różnym jonom żelaza w różnych otoczeniach. Poszczególne pasma składowe tak silnie się nakładają, że pojawia się pytanie o jednoznaczność zaprezentowanych rozkładów. Wydaje mi się, że np. rozkład pasma około 712 nm na cztery składowe jest raczej dowolny – chyba równie dobry wynik rozkładu można by osiągnąć przy użyciu innych pików, chociażby o innej intensywności. Problem sposobu rozkładu pasm jest ważny, ponieważ intensywności poszczególnych pików składowych i ich zmiany w następstwie coraz dłuższego rozpylania jonowego posłużyły do wyznaczenia składów poszczególnych powłok nanocząstek. Podobnego typu wątpliwości mogą się pojawić dla widm XPS przedstawionym w dodatku.

W pracy opublikowanej w czasopiśmie **Journal of Materials Chemistry C [D3]** przedstawione zostały wyniki badań przewodnictwa elektrycznego dwóch rodzajów kompozytów wytworzonych z polimeru P3HT oraz nanocząstek tlenku żelaza (średnica=10 nm) o koncentracji 30%. Do syntezy pierwszego kompozytu użyte zostały nanocząstki SPION(Sq) w powłoce skwalenu, który jest izolatorem elektrycznym, natomiast w drugim przypadku użyte zostały nanocząstki SPION(P3HT) w powłoce przewodzącego polimeru P3HT. W pierwszej części pracy pokazano szczegółowe wyniki badań nanocząstek SPION(Sq) oraz SPION(P3HT), tzn. badania morfologii, rozmiarów, struktury krystalicznej, składu chemicznego i własności magnetycznych. Zmierzone zostały również charakterystyki prądowo-napięciowe cienkich warstw utworzonych z tych nanocząstek. Następnie wykonane zostały badania elektryczne cienkich warstw dwóch kompozytów powstałych ze zmieszania

polimeru P3HT i 30% wagowych nanocząstek SPION(Sq) lub SPION(P3HT). Na uwagę zasługują również badania wpływu światła na przewodnictwo cienkich warstw nanocząstek i kompozytów. Podkreślić należy, że są to pierwsze badania wpływu rodzaju powłoki organicznej, w której znajduje się nanocząstka, na własności tych nanocząstek i utworzonych przez nie nanokompozytów polimerowych. Pomiar widm UPS (spektroskopia fotoelektronów w zakresie nadfioletu) pozwoliły na interpretację obserwowanych zmian przewodnictwa elektrycznego kompozytów w porównaniu z czystym polimerem. Różnice te powiązane zostały z modyfikacjami bariery między HOMO a poziomem Fermiego. Zastanawia mnie, dlaczego Rys. 3b wyraźny dublet w widmie SPION(P3HT) został potraktowany jako jedno pasmo 165.2 eV? Poza tym rozkłady pasm na Rys. 3c oraz Rys. 3d wzbudzają również wątpliwości wyrażone powyżej, przy omawianiu pracy [2D].

Ostatni z prezentowanych artykułów, opublikowany w **Nanomaterials** [D4], opisuje wyniki badań 6 różnych nanokompozytów wytworzonych z polimeru P3HT oraz 3 rodzajów nanocząstek magnetycznych uzyskanych z tlenku żelaza oraz z ferrytów niklu i kobaltu. Każdy z 3 rodzajów nanocząstek przygotowany został w dwóch różnych powłokach organicznych: elektrycznie izolującej i przewodzącej. Powłoka elektrycznie izolująca składała się ze skwalenu i kwasu laurynowego (*dodecanoic acid*), natomiast powłoka przewodząca zbudowana była z polimeru P3HT. Synteza nanokompozytów została poprzedzona szczegółowymi badaniami kształtów i rozmiarów cząstek oraz ich własności magnetycznych. Przewodnictwo elektryczne cienkich warstw nanokompozytów zmierzone było w funkcji temperatury ($T = 200 - 400$ K) i przedyskutowane na gruncie modelu zmiennie-zasięgowych przeskoków nośników ładunku (*variable range hopping*). Dokładnie zbadany został również wpływ pola magnetycznego na przewodnictwo elektryczne nanokompozytów. Największy efekt, tzn. zmniejszenie oporu elektrycznego próbki o około 5 % w polu magnetycznym 1500 mT, zaobserwowany został dla nanokompozytów z cząstkami w powłoce przewodzącego polimeru P3HT. Niewątpliwie jest to osiągnięcie godne uwagi. Do najważniejszych osiągnięć tej pracy zaliczyć należy pokazanie, że własności elektryczne nanokompozytów są zależne od rodzaju powłoki, w której znajduje się cząstki użyta do syntezy tego kompozytu. Moje uwagi są następujące:

- Szkoda, że nie ma rysunków pokazujących dopasowanie wzoru (2) do danych eksperymentalnych. Oczywiście intuicja podpowiada, że najlepiej zastosować wzór dla $n=3$, tym niemniej brakuje głębszego uzasadnienia takiego wyboru.

- W Tabeli 2 na str. 6 zamieszczony zostały wartości stosunku oporu elektrycznego próbek w dwóch różnych temperaturach (R_{200K}/R_{300K}) oraz wartości temperatury Motta T_0 - oba parametry rosną, gdy rośnie stopień nieporządku w próbce. Z Tabeli 2 widać jednakże, że przynajmniej w dwóch przypadkach nie ma zgodności między stopniami nieporządku oszacowanymi na podstawie tych dwóch parametrów. Poza tym zastanawiające jest dlaczego wartość R_0 dla nanokompozytu Fe(P3HT) tak znacząco różni się od R_0 dla innych próbek.

Wyniki zaprezentowane w czterech powyżej omówionych publikacjach oceniam bardzo wysoko i uważam, że cele rozprawy zostały zrealizowane. Zsyntezowane zostało 6 różnych kompozytów polimerowych z nanocząstkami magnetycznymi, a następnie w szerokim zakresie temperatur zbadano ich właściwości elektryczne, także po przyłożeniu pola magnetycznego o różnym natężeniu. Zaproponowany został model przewodnictwa elektrycznego. Pokazano, że własności kompozytów silnie zależą od otoczki organicznej, w której znajduje się nanocząstka,

tn. od tego czy otoczka jest izolatorem czy przewodnikiem elektrycznym. Bardzo ważne są także drobiazgowo badania różnego typu nanocząstek magnetycznych uzyskanych metodą termicznego rozkładu oraz badania wpływu otoczki organicznej na własności tychże nanocząstek. Ważnym osiągnięciem jest zbadanie wpływu różnych parametrów syntezy na kształt i strukturę nanocząstek. Ważnym osiągnięciem jest również zaproponowanie metody wytwarzania nanocząstek w różnych powłokach. Uważam, że badania samych nanocząstek stanowią dużą wartość, ponieważ takie nanocząstki cieszą się dużym zainteresowaniem i znajdują liczne zastosowania. Na podkreślenie zasługuje również to, że badania zostały wykonane wieloma technikami eksperymentalnymi dla wielu próbek. Niewątpliwie, Doktorantka wykonała bardzo dużą pracę syntetyczną i eksperymentalną.

Rozprawa została starannie przygotowana, tym niemniej z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć o kilku zauważonych drobnych błędach i nieścisłościach.

- Na stronie 16 przewodnika czytamy „...conductivity decreased from $\sim 60 \Omega/\text{cm}$ (for pure polimer) to the $\sim 300 \Omega/\text{cm}$ (polyaniline mixed with cobalt ferrite).” Jednostką przewodnictwa elektrycznego jest $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, a poza tym z tekstu wynika, że liczbowo przewodnictwo nie maleje lecz rośnie.

- W informacjach uzupełniających do artykułu [D1] brakuje Rys. S1c.

- W artykule [D3] na str. 10457 w prawej kolumnie u dołu czytamy, że „As depicted in Fig. 5a, the most significant change in the dark can be seen for hybrids consisting of nano particles covered with the polymer and mixed with pure P3HT (six time increase).” Na Rys. 5a widać jednakże, że wzmocnienie przewodnictwa wynosi około 9 razy (w podpisie pod rysunkiem jest 9 razy). Ten sam błąd występuje w przewodniku na str. 26 u dołu.

Należy również w tym miejscu wspomnieć od dorobku naukowym mgr Romy Wireckiej, który nie został uwzględniony w rozprawie doktorskiej. Otóż, jest ona współautorem 6 innych prac opublikowanych w czasopismach międzynarodowych. Poza tym na konferencjach międzynarodowych za granicą i w kraju przedstawiła ustnie 3 prace oraz 1 pracę w formie plakatowej. Zaprezentowała również plakat na 45. Zjeździe Fizyków Polskich w Krakowie.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr Romy Wireckiej pt.: "Physicochemical properties of nanocomposites based on $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ magnetic nanoparticles and polythiophene" spełnia wszystkie wymogi zapisane w Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z 20 lipca 2018 r. Biorąc pod uwagę zarówno stronę merytoryczną jak i formalną, z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr Romy Wireckiej do dalszych etapów postępowania w celu nadania jej stopnia doktora nauk fizycznych.

Roman Świetlik

Poznań, dnia 12 lipca 2023 r.