



**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Jakuba FITASA nt. FERROELEKTRYCZNE
CIEKŁE KRYSZTAŁY DO ZASTOSOWAŃ W URZADZENIACH OPTO-
ELEKTRONICZNYCH NOWEJ GENERACJI**
przygotowanej pod kierunkiem dr hab. Moniki MARZEC

INFORMACJE OGÓLNE

Recenzowana praca dotyczy badania właściwości nowych materiałów ferroelektrycznych (większość z nich również wykazuje fazę antyferroelektryczną), pod kątem ich potencjału aplikacyjnego. W dalszym ciągu poszukuje się idealnych mieszanin ciekłokrystalicznych do różnych zastosowań i praca ta niewątpliwie wpisuje się w te poszukiwania. Tematyka pracy lokuje ją na pograniczu: inżynierii materiałowej, fizyki i chemii. Praca jest ciekawa i zawiera w sobie duży potencjał poznawczy – nie do końca odkryty przez Autora.

Z informacji zawartych w bazach bibliograficznych (Scopus) wynika, że doktorant jest współautorem 3 publikacji (we wszystkich jest pierwszym autorem), których tematyka **pokrywa się** z tematyką pracy doktorskiej. Zostały one opublikowane w periodykach ze współczynnikiem wpływu (Liquid Crystals, Acta Physica Polonica A). Jest to wynik dobry. Publikacje dostępne szerokiemu gronu odbiorców są ważną formą weryfikacji rezultatów badań i poszukiwań ich autorów.

Praca mieści się na 122 stronach i posiada klasyczny układ. Wstęp teoretyczny (29 stron) prezentuje niezbędną wiedzę o materiałach ciekłokrystalicznych, której przypomnienie pozwala lepiej zrozumieć treści zawarte w pracy. Przedstawia także metody eksperymentalne zastosowane w pracy. Część zasadnicza - eksperymentalna (72 strony) przedstawia badane związki oraz ich mieszaniny, a następnie prezentuje wyniki eksperymentów i obliczeń z krótkim komentarzem. Praca kończy się 3 stronicowym podsumowaniem otrzymanych wyników, literaturą, spisem ilustracji oraz zestawieniem tabel.

Część wstępna zawiera w dużej większości informacje potrzebne do dyskusji rezultatów. Informacje przedstawione w tej części pracy są raczej hasłowe. Wskazane było by je rozwinąć kosztem innych zagadnień, które wydają się być zbędne we wstępie. Niepotrzebne moim zdaniem są:

- pokazanie jak się tworzy ferroelektryczność w chiralnym smektyku,
- opis przejścia Freedericksza,
- opis efektu TN.

Niestety opis efektu TN zawarty w pracy jest nieprecyzyjny. Podobnie definicja czasu przełączania przedstawiona na stronie 23 jest także mało czytelna. Spektroskopia impedancyjna nie jest wolna od efektów pasożytniczych. Autor daje jedynie przyczynkowy opis tych efektów na stronie 28. Rysunek 13, mający za zadanie tłumaczyć metodę DSC w rzeczywistości nie tłumaczy w żaden sposób parametrów termogramów opisanych w tekście (onset T_o , peak T_p end T_e , entalpii tworzenia ΔH). Autor tłumacząc metody rentgenowskie

operując pewnymi wzorami w ogóle nie odnosi się do wykresu, który przy okazji przedstawia w tej części pracy.

Reasumując ta część mogłaby być lepsza. Bardzo często dobre wstępy teoretyczne prac doktorskich są polecane studentom i początkującym doktorantom jako źródło ciekawych i pomocnych informacji o metodach badawczych i problemach z jakimi borykali się ich poprzednicy. Tego wstępu nie polecałbym. Może on spłyć obraz bardziej złożonych zjawisk. Lepiej napisać we wstępie dokładniej o zagadnieniach rozważanych pracy niż ogólnie o rzeczach, które są raczej luźno związane z pracą.

Część eksperymentalna zawiera wyniki badań 17 ciekłych kryształów, w tym 5 czystych związków oraz 12 mieszanin binarnych przygotowanych na ich bazie. Doktorant wykonał dużą pracę i otrzymał dużo wyników eksperymentalnych. Niestety na tym etapie brak postawienia celu pracy oraz sformułowania jej tezy powoduje, że nie do końca jasny jest dobór tych związków pod kątem oczekiwanych rezultatów. Brakuje moim zdaniem krytycznej analizy:

- Czego Autor szuka w badanych mieszaninach?
- Co spowoduje, że zaplanowane poszukiwania dostarczą ważnych informacji?
- Czy badane mieszaniny mogą się okazać lepsze (potencjalnie lepsze) od przebadanych do tej chwili?

W zamian pojawia się ogólne sformułowanie we wstępie, że „scharakteryzowano [materiały] pod kątem możliwości zastosowania jako wypełnienia w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych.”

Do postawionego zadania należy dobrać spektrum metod pomiarowych. Metody badawcze zostały wybrane dobrze. Autor korzysta z:

- dyfrakcji rentgenowskiej,
- spektroskopii dielektrycznej,
- pomiarów elektrooptycznych,
- pomiarów polaryzacji spontanicznej,
- skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Jeżeli Autor osobiście wykonywał wszystkie pomiary, w tych różnych technikach eksperymentalnych, to wzbudza to moje uznanie. Dają one dużo informacji o właściwościach badanych materiałów. Dodałbym jeszcze jedną metodę. Autor pisze w pracy, że istotnym parametrem z punktu widzenia użycia materiału ciekłokrystalicznego (ferro- i antyferroelektrycznego) w wyświetlaczach jest skok helisy (w efektach SSFLC, DHF) oraz możliwość jego modyfikacji. Przedstawione w pracy materiały nie były badane pod tym kątem. Takich informacji dostarczyłaby spektroskopia bliskiej podczerwieni i zakresu widzialnego.

Część eksperymentalna zawiera dużo cennych informacji o zmierzonych materiałach ciekłokrystalicznych. Autor porównuje ich właściwości pomiędzy sobą. Zwraca uwagę na wpływ składu na ich parametry. Jest to cenna informacja, która pozwoli planować przyszłe ścieżki tworzenia nowych mieszanin ferro- i antyferroelektrycznych. Część materiałów zbadanych przez Autora ma tilt zbliżony do 45° . W pracy zwrócono uwagę na różnicę pomiędzy tiltem wyznaczonym z pomiarów rentgenowskich a tiltem wyznaczonym elektrooptycznie. Wyniki otrzymane w pracy w tym zakresie są zgodne z wynikami otrzymywanymi w innych ośrodkach. Autor zwrócił także uwagę na to, że badane mieszaniny charakteryzują się krótkimi czasami przełączania.

Część końcowa zawiera podsumowanie. Powtarzają się tu stwierdzenia, które w formie pierwotnej były umieszczane przy analizie wyników kolejnych mieszanin w części eksperymentalnej. Brakuje tu niestety syntezy, wniosków ogólnych i wskazówek na przyszłość.

Praca zawiera elementy nowatorskie – chociażby z tego powodu, że nikt przed Autorem nie badał tym mieszanin. Te mieszaniny zostały sformułowane na użytek tego aby zbadać czy mieszanie tych związków da nową jakość i unikalne właściwości. Do najciekawszych rezultatów pracy zaliczyłbym:

- Stwierdzenie istotnego poszerzenia zakresu temperaturowego mezofaz w wyniku mieszania dwóch związków.
- Potwierdzenie tworzenia faz SmC^* oraz SmC_A^* o tilcie zbliżającym się do 45° .
- Potwierdzenie możliwości przełączania z czasami krótszymi niż 1 ms. Co jest czasem krótszym niż w klasycznych nematykach stosowanych obecnie w displejach.
- Zastosowanie tak szerokiego spektrum metod badawczych.

UWAGI KRYTYCZNE, PYTANIA I WĄTPLIWOŚCI

Niefortunne lub błędne sformułowania znalezione w pracy:

(strona 4) „potencjalnie **szybszy** czas przełączania” – lepiej byłoby napisać „potencjalnie **krótszy** czas przełączania”.

(strony 7 / 20) brak konsekwencji zapisu, Autor pisze czasami „**director**” innym razem „**dyrektor**”.

(strona 13) „nowe ciekłe kryształy uzyskujemy metodami **chemicznymi**” - w pracy przedstawiono nowe ciekłe kryształy uzyskane dzięki mieszanii gotowych związków, a mieszanie nie jest metodą chemiczną.

(strona 16) „na jednej z płytek ograniczających **molekuły** są skrócone o 90° względem **molekuł** na drugiej płytce” – lepiej jest tu użyć pojęcia direktora: „przy jednej z płytek ograniczających **dyrektor** jest skrócony o 90° względem **dyrektora** przy drugiej płytce”.

(strona 17) „**szerokość** kąta dobrego widzenia” – lepiej jest użyć „**zakres** kąta dobrego widzenia”.

(strona 19) „ciekły kryształ jest ośrodkiem o **geometrii** sterowanej zewnętrznym polem”.

(strona 22) „jest uzyskanie odpowiedniej orientacji **molekuł** ciekłego kryształu we wnętrzu takiej komórki” – lepiej jest użyć sformułowania: „jest uzyskanie odpowiedniej orientacji **dyrektora** we wnętrzu takiej komórki”

(strona 23) „dla dwóch różnych kierunków **elektrycznej fali prostokątnej**” – lepiej byłoby napisać „dla dwóch przeciwnych napięć przyłożonych do elektrod komórki pomiarowej”.

(strona 30) „wprowadzonym dla uwzględnienia **niskoczęstotliwościowego** zbocza piku relaksacji ITO” – powinno być „**wysokoczęstotliwościowego**”.

(strona 31) „proces miękki [...] **silnie** liniowo zmienia się [...]” – przymiotnik „liniowy” nie potrzebuje przysłówka „**silnie**” żeby w pełni scharakteryzować zmienność parametru.

(strona 62) „dodatkowo trudny jest pomiar kąta pochylenia tuż po przejściu z **fazy cieczy izotropowej** do fazy pochyłonej”. Lepiej byłoby napisać: „dodatkowo trudny jest pomiar kąta pochylenia tuż po przejściu z **fazy izotropowej** do fazy pochyłonej”.

(strona 63) „Zakres temperaturowy czasu przełączania poniżej 1 ms wynosi około 100 stopni”. Lepiej byłoby napisać: „Zakres temperaturowy, w którym czas przełączania jest krótszy niż 1 ms, wynosi około 100 stopni.”

(strona 66) zdanie „jego wkład w widmo stawał się słaby i **pojawił** się w widmie dielektrycznym w zakresie wysokich częstotliwości inny słaby proces dielektryczny” sugeruje, że mod miękki

pojawia się w wyniku przyłożenia pola DC. A przecież wiadomo, że mod miękki jest obecny a pole DC tylko pozwala go zauważyć w związku z wygaszeniem modu Goldstone'a.

(strona 79) „celem pomiarów dielektrycznych było zbadanie dynamiki **molekuł** w fazach ciekłokrystalicznych”. Autor badał we wszystkich mieszaninach procesy kolektywne, które luźno są związane z procesami molekularnymi. Ponadto relaksacje molekularne występują w wyższym zakresie częstotliwości niż stosowana w pracy.

Aby podnieść poziom mojego zrozumienia treści zawartych w pracy chciałbym aby Autor ustosunkował się do poniższych pytań, na które nie znalazłem jednoznacznej odpowiedzi w tekście:

- Dlaczego do modelowania molekularnego użyto metody MNDO i jakie informacje uzyskano z tych obliczeń?
- Dlaczego w eksperymencie DSC stosowano tak duże prędkości skanu 15, 20, 25 stopni na minutę skoro w efekcie końcowym chodzi o wyznaczenie temperatury przejść fazowych dla szybkości zmiany temperatury dążącej do zera?
- Dlaczego wyniki DSC mieszanin wykonane dla różnych szybkości skanowania przedstawione na wykresach 43, 54, 64, 73 różnią się wyraźnie od siebie? Różnica polega na tym, że dla niektórych pomiarów w obrębie jednej fazy wykresy dla większej szybkości skanowania pokrywają się z wykresem dla mniejszej prędkości skanowania natomiast dla innych pomiarów są wyraźnie przesunięte w górę (grzanie) lub w dół (chłodzenie) w stosunku do wykresu z najmniejszą prędkością skanowania.
- Autor napisał w czterech miejscach pracy (strony 68, 83, 93, 105) analizując wyniki dyfrakcji rentgenowskiej: „dzięki czemu wyznaczono [...] odległość między molekułami w fazie krystalicznej”. Dlaczego za tą informacją nie idą, podane w postaci jawnej, wartości tych odległości? Jeżeli są one mało istotne w pracy i nie były wykorzystane, to po co w ogóle o nich pisać?
- Na stronie 53 Autor napisał: „W oparciu o [...] parametry procesu Goldstone'a wyznaczono lepkość rotacyjną w fazie antyferroelektrycznej [...]”. Dlaczego proces Goldstone'a służył do analizy zachowania fazy SmC_A^* ?
- Dlaczego na rysunku 39a są dwie wartości grubości warstw w kryształach molekularnym? W tekście nie znalazłem żadnego komentarza dotyczącego tego faktu.
- Czy występowanie (wyhodowanie) monodomeny wpływało **jakościowo** na odpowiedź elektryczną smektyka, czy był to tylko wpływ **ilościowy**?
- Dlaczego stosowano aż tak duże wartości pola przełączającego ($16\text{V}/\mu\text{m}$) w celu pomiaru polaryzacji spontanicznej?
- Dlaczego Autor interpretuje mod obserwowany w SmC_A^* jako proces P_H a nie proces P_L ? Dlaczego w pracy nie przedstawiono ani jednego widma ($\epsilon'(f)$ i $\epsilon''(f)$) dla fazy SmC_A^* choć taka faza występuje w 10 mieszaninach na 12 badanych? Wówczas łatwiej byłoby zinterpretować pochodzenie modu obserwowanego w fazie antyferroelektrycznej.
- Dlaczego wykresy polaryzacji spontanicznej dla mieszanin W-331-1/3 (wykres 44), W-358-1/3 (wykres 65) oraz W-330-1/3 (wykres 74) są przedstawione w skali temperatury natomiast wykresy dla mieszanin W-316-1/3 (wykres 55) są przedstawione w temperaturze względnej ($T-T_C$)?
- Dlaczego pomiary spektroskopii elektrycznej były robione w różnych komórkach (z elektrodami złotymi lub z elektrodami ITO)? Zakres częstotliwości, który jest istotny w kontekście poszukiwań przedstawionych w pracy to 100 Hz – 100 kHz może być zrealizowany wyłącznie w komórkach z elektrodami ITO – nie ma potrzeby stosowania komórek złotych.

- Na stronie 48 Autor pisze „w oparciu [...] o parametry krytyczne β_P stwierdzono, że przejście fazowe ciecz izotropowa – ferroelektryczna faza smektyczna SmC^* jest przejściem pierwszego rodzaju”. Czy Autor spotkał się w literaturze żeby takie przejście było przejściem II-go rodzaju?
- Jakie znaczenie ma, że pomiar czasu przełączania został wykonany dla częstotliwości pola wymuszającego $f=50$ Hz. Czy wyniki otrzymane dla $f=10$ Hz byłyby inne?
- Na rysunku 32 kąt pochylenia molekuł w warstwie jest już widoczny dla dodatnich wartości temperatury względnej. Oznacza to, że tilt obserwujemy dla temperatur powyżej fazy SmC^* . Jeżeli nukleacja fazy ferroelektrycznej zachodzi z fazy SmA^* to efekt taki nazwiemy **efektem elektroklinowym**. Jak Autor interpretuje ten efekt w kontekście faktu, że SmC^* tworzy się z cieczy izotropowej?
- Czy Autor mógłby wytłumaczyć (rysunek 37 a i b) dlaczego przyłożenie pola DC w fazie SmC^* powoduje taką zmianę w stratach elektrycznych (rysunek 37b) a przyłożenie pola w SmC_A^* powoduje likwidację modu widzianego bez pola (rysunek 37a)? Czy ma to może związek z prądami jonowymi?
- W jaki sposób były oszacowane niepewności pomiaru tiltu umieszczone w tabeli 8?
- Czy czas przełączania w fazie SmC^* był mierzony tylko dla przypadku gdy sygnał sterujący był wyłączany τ_{OFF} (tak jak sugeruje rysunek 10) czy także przy włączaniu sygnału sterującego τ_{ON} ?
- Na czym polega „stabilność chemiczna” oraz „stabilność termiczna”? Obie te cechy podkreślone są we wnioskach z pracy.

Niektóre wykresy / rysunki / tabelki budzą moje wątpliwości. Wymienię tu niektóre z nich:

- Na rysunku 21a brakuje oznaczenia chiralności (S) w opisie osi odciętych.
- Z tabeli 4 (strona 46) wynika, że w temperaturach przedstawionych na rysunkach 34 i 35 b, c i d ciekłe kryształy są cieczami izotropowymi. Skąd więc tam relaksacja interpretowana jako proces Goldstone'a?
- W tabeli 7 wynika że dla mieszaniny W-331-3 nie występuje faza SmC_A^* , a na następnej stronie jest napisane: „antyferroelektryczna faza została zidentyfikowana dla wszystkich badanych mieszanin rodziny W-331”.
- Z tabeli 7 wynika, że dla wszystkich mieszanin W-331 z cieczy izotropowej powstaje SmA^* a następnie SmC^* . Na stronie 62 jest zdanie w kontekście pomiaru tiltu w tych mieszaninach, następującej treści: „dodatkowo trudny jest pomiar kąta pochylenia tuż po przejściu z fazy cieczy izotropowej do fazy pochylonej”. To nie jest ten przypadek, z którym mamy do czynienia w mieszaninach W-331.
- Na wykresie 60c w okolicach temperatury $70^\circ C$ został zauważony „uskok na temperaturowej zależności częstotliwości relaksacyjnej”. Ja niestety tego uskoku nie widzę na tym wykresie. Może należałoby zmienić skalę wykresu?
- Relaksacja obserwowana na rysunku 68 (strona 91) jest interpretowana w mieszaninie W-358-3 jako mod Goldstone'a, a w tabeli 13 możemy przeczytać że w tej temperaturze dawno już nie ma fazy SmC^* i powinniśmy widzieć krystalizację z fazy SmC_A^* .
- W komentarzu do wykresu 69 na stronie 91 czytamy: „z kolei gwałtowny wzrost częstotliwości relaksacji w pewnej temperaturze wskazuje na wystąpienie poniżej ferroelektrycznej fazy SmC^* dodatkowej smektycznej fazy antyferroelektrycznej SmC_A^* . Komentarz ten nie znajduje swojego uzasadnienia na opisywanym wykresie.

PODSUMOWANIE

Stosownie do ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), po zapoznaniu się z pracą Pana Jakuba Fitasa nt. FERROELEKTRYCZNE CIEKŁE KRYSTAŁY DO ZASTOSOWAŃ W URZADZENIACH OPTO-ELEKTRONICZNYCH NOWEJ GENERACJI stwierdzam, że praca ta spełnia w stopniu dostatecznym wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o przyjęcie przedstawionego dzieła jako pracy doktorskiej oraz o dopuszczenie Pana Jakuba Fitasa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

