

Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodz  
Instytut Fizyki Jądrowej PAN

Recenzja  
rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Fitasa  
„Ferroelektryczne ciekłe kryształy  
do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych nowej generacji”

Bogactwo faz ciekłokrystalicznych, posiadających atrybuty zarówno cieczy jak i ciała stałego, stwarza pole do obserwacji unikalnych zjawisk fizycznych, do badań wielostopniowych przejść fazowych, a także złożonej dynamiki różnych stopni swobody ich anizotropowych molekuł, co daje podstawy dla konstruowania urządzeń życia codziennego, uwzględniających wymogi miniaturyzacji i energooszczędności. Również badania własności ciekłokrystalicznych faz ferroelektrycznych, których istnienie przewidziano w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, są podejmowane, podobnie jak dla wykrytych później faz antyferroelektrycznych i ferrielektrycznych, zarówno ze względów poznawczych jak i w poszukiwaniu układów odpowiednich do zastosowań w sprawnych urządzeniach optoelektronicznych. Pomimo syntezy wielu nowych związków chemicznych, problemem jest uzyskanie odpowiedniego zakresu temperatury w jakim pojawiają się własności ferroelektryczne, a także pożądaných wartości garnituru parametrów materiałowych istotnych przy aplikacjach. Aby sprostać temu zadaniu konieczne jest prowadzenie badań wybranych własności fizycznych dla mieszanin, których składniki samodzielnie nie nadają się do bezpośredniego wykorzystania w urządzeniach optoelektronicznych. I takie badania dla dwuskładnikowych mieszanin na kanwie związków z szeregu homologicznego o skrócie 3FnHBM6(S), zmieszanych w różnych proporcjach z substancją oznaczoną jako 6F2OBi, zostały podjęte w ramach przedkładanej do recenzji pracy doktorskiej Pana mgr inż. Jakuba Fitasa. Rozprawa nosi tytuł „Ferroelektryczne ciekłe kryształy do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych nowej generacji” i powstała pod kierunkiem Pani dr hab. Moniki Marzec. Materiały do badań powstały w grupie chemików o uznanej na świecie renomie, jeśli chodzi o umiejętności tworzenia związków dających określone mezofazy, na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Natomiast przedstawione w pracy rezultaty badań własności fizycznych substancji wyjściowych oraz odpowiednich mieszanin zostały otrzymane głównie na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, w Zakładzie Inżynierii Nowych Materiałów, utworzonym z inicjatywy śp. Profesora Stanisława Wróbla.

Praca doktorska mgr inż. Jakuba Fitasa liczy 122 strony i składa się 6-ciu rozdziałów. Zawiera też Podziękowania, Bibliografię liczącą 127 pozycji literaturowych, Spis tytułów 80-ciu ilustracji z uzyskanymi wynikami oraz Spis tytułów 19-tu Tabel z wartościami kluczowych parametrów fizycznych. Cieszy, że cytowane są pierwsze prace Reinitzera, Mięśowicza, Goodby, Meyera, Fukudy, de Vriesa i innych pionierów badań nad ciekłymi kryształami, ale nie odnalazłam odnośników do rozprawy habilitacyjnej Pani promotor ani do publikacji z wynikami mgr inż. J. Fitasa. W Pracy doktorskiej brakuje streszczenia w języku angielskim z najważniejszymi rezultatami badań doktoranta. Dobrym zwyczajem jest też zamieszczanie w pracy listy wystąpień konferencyjnych autora rozprawy doktorskiej.

Pierwszy rozdział rozprawy stanowi bardzo krótkie Wprowadzenie, gdzie autor nadmienia o technologii urządzeń nowej generacji opartych na ferroelektrycznych ciekłych kryształach, o technikach eksperymentalnych jakich używa do badania własności materiałowych wybranych mieszanin oraz o strukturze swojej Rozprawy doktorskiej.

Rozdział drugi zatytułowany „Ciekłe kryształy” dostarcza najważniejszych informacji o kalendarium badań nad ciekłymi kryształami od momentu odkrycia w 1888 roku, przedstawia specyfikę zarówno budowy podstawowych faz ciekłokrystalicznych jak i przejść fazowych pomiędzy nimi. Wspomina o syntezie i wyjaśnia zasady działania wyświetlaczy elektrooptycznych LCD, opartych na własnościach nematyków, oraz FLCN dla ferroelektrycznych ciekłych kryształów, a także omawia różne zjawiska przełączania elektrooptycznego. Nie znalazłam w tekście pracy informacji bardzo istotnej, że warunkiem pojawienia się w uporządkowania ferroelektrycznego jest istnienie poprzecznej składowej momentu dipolowego chiralnych molekuł substancji – mógłby to być również komentarz do Rys.3.

Rozdział trzeci stanowi krótki i kompetentny opis pięciu metod eksperymentalnych tj. mikroskopii polaryzacyjnej, metod elektrooptycznych, różnicowej kalorymetrii skaningowej, spektroskopii dielektrycznej i dyfrakcji rentgenowskiej, używanych przez autora do detekcji przejść fazowych, identyfikacji faz ciekłokrystalicznych, a także do rejestracji zjawiska dynamiki molekuł oraz do pomiaru spontanicznej polaryzacji, określenia kąta pochylenia molekuł w fazie ferroelektrycznej, współczynnika lepkości rotacyjnej i czasu przełączania. Przedstawia też charakterystykę ruchów kolektywnych, jakich można oczekiwać w fazach o uporządkowaniu ferro/antyferroelektrycznym molekuł. Przy prezencji spektroskopii dielektrycznej wątpliwość budzi użycie nazwy „częstotliwość relaksacji” zamiast „tempo relaksacji” oraz brak powiązania makroskopowego czasu relaksacji dielektrycznej z dynamiką molekuł, a parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  z rozkładem czasów relaksacji czy stopniem skorelowania ruchów. Do opisu rejestrowanej dynamiki nie została wprowadzona energia aktywacji. Użyte zostało określenie „uporządkowanie pseudo-dalekiego zasięgu” zamiast „częściowe uporządkowanie dalekiego zasięgu” lub „dalekozasięgowe uporządkowanie pewnych stopni swobody (np. orientacji długich osi molekuł)”. Parametr  $d$  określa najpierw grubość warstwy smektycznej oszacowaną z badań rentgenowskich (str.33), a następnie jest to „modelowa długość cząsteczki” (str. 34).

Czwarty rozdział pracy dotyczy informacji o badanych substancjach oraz o metodologii prowadzonych badań, gdzie wymieniono również modelowanie molekularne przy użyciu programu HyperChem 7.0. Dla pięciu związków o wzorze sumarycznym  $3FnHBM6(S)$  oraz dla substancji  $6F2OBi$  dodawanej do badanych mieszanin przedstawiono wstępny diagram fazowy uzyskany podczas procesu ogrzewania próbek przez zespół z WAT. Załączone zostały ilustracje pokazujące układ faz termodynamicznych dla mieszanin o 25%, 50 % oraz 75 % udziale substancji  $6F2OBi$  odpowiednio w  $3F3HBM6$ ,  $3F5HBM6$ ,  $3F6HBM6$  oraz  $3F7HBM6$ . W Tabeli 1, a także w dalszych przedstawiających sekwencje przejść fazowych nie zamieszczono informacji, że temperatury przejść są podane w stopniach Celsjusza. Ważne natomiast było podkreślenie iż, jeśli nie podano inaczej, wyniki były uzyskiwane podczas ochładzania próbek.

Przejdę teraz do omówienia wyników otrzymanych przez doktoranta, które są zebrane w 67-stronnicowym rozdziale piątym, podzielonym na pięć podrozdziałów. Kolejne podrozdziały przedstawiają w ujednolicony sposób rezultaty komplementarnych pomiarów przeprowadzonych dla czystych substancji  $3FnHBM6(S)$  (podrozdział pierwszy) oraz dla poszczególnych czterech rodzajów mieszanin. Szczegółowe sekwencje faz uzyskano w oparciu o pomiary DSC przy ogrzewaniu i ochładzaniu próbek oraz o obrazy tekstur mikroskopowych, obserwowane podczas ochładzania 5  $\mu m$  warstw ciekłego kryształu dla planarnego uporządkowania molekuł w komórkach elektrooptycznych pokrytych polimerem SE-130 (wstępnie badano również warstwy na podkładzie RN-1199B). Wszystkie czyste substancje okazały się dość stabilne termicznie, ale żadna nie wykazywała faz ciekłokrystalicznych w pobliżu temperatury pokojowej. Polimorfizm fazy ciekłej stwierdzono w trzech substancjach, natomiast  $3F6HBM6$  wykazywała jedynie fazę ferroelektryczną a

3F3HBM6 fazę antyferroelektryczną. Dla tej substancji o 3 grupach  $\text{CH}_2$  w łańcuchu wykryto również polimorfizm fazy stałej. Dzięki zastosowaniu pola zmiennego o natężeniu rzędu 8-24 V/ $\mu\text{m}$  doktorant uzyskiwał monodomeny fazy ferroelektrycznej – najlepszy obraz dawała substancja o najdłuższych molekułach (dla 12 V/ $\mu\text{m}$ , Rys.26c). Obserwacje pokazały, że wartość  $n$  wpływa na pojawienie się fazy ferroelektrycznej, co doprowadziło doktoranta do decyzji, że badania elektrooptyczne, dielektryczne oraz strukturalne przeprowadzono dla substancji 3FnHBM6 z  $n = 2, 5, 6$  oraz 7. Pokazane tekstury poszczególnych faz dla różnych substancji, uzyskane również w obecności pola elektrycznego, są dobrej jakości i brakuje jedynie podania wartości temperatur w jakich je zaobserwowano. Przy prezentacji wyników pomiarów DSC nie zdefiniowano temperatury  $T_c$ ; z Rys. 27 widać, że chodzi o temperaturę przejścia faza izotropowa - smektyk  $C^*$ . Zastanawia, fakt, że w Tabeli 4 jest ona wyższa niż temperatura klarowania. Opis temperaturowej zależności spontanicznej polaryzacji przeprowadzono przy wykorzystaniu modelu Landaua w pobliżu przejścia faza izotropowa – faza ferroelektryczna, uzyskując wykładnik krytyczny bliski 0.25 co przemawia za nieciągłym charakterem przejścia (linia ciągła na Rys. 31) i rozszerzono z powodzeniem do temperatury krystalizacji (linia przerywana). Dla substancji o dłuższych molekułach wartość  $P_s$  nie przekraczała 60 nC/cm<sup>2</sup>, a dla 3F2HBM6 dochodziła do 100 nC/cm<sup>2</sup>. Kąt pochylenia molekuł w fazach  $\text{SmC}^*$  i  $\text{SmC}^*_A$  był dla wszystkich substancji bliski 45°C. Stwierdzone wartości czasu przełączania nie przekraczające 2 ms są korzystne ze względu na zastosowania. Badania zespolonej przenikalności elektrycznej, prowadzone, również z polem podkładu doprowadziły doktoranta do konkluzji, że w fazie ferroelektrycznej mamy do czynienia z kolektywnym modem Goldstone'a, z tempem w zakresie kHz-ów, zaś relaksację obserwowaną w fazie antyferroelektrycznej przypisano antyfazowym fluktuacjom kąta azymutalnego. Obrazy zależności przenikalności elektrycznej od częstotliwości przedstawione są na rysunku 34 a wykresy Cole-Cole na rysunku 35. Komentarze do wyników dielektrycznych pozostawiają niedosyt. Niepokoi fakt, że dla trzech substancji o dłuższych molekułach dane dotyczą zakresu fazy izotropowej (wg Tabeli 4), a jedynie dla 3F2HBM6 fazy  $\text{SmC}^*_A$ , jeśli wynik został uzyskany przy ochładzaniu próbki lub fazy  $\text{SmC}^*$ , jeśli przy ogrzewaniu. Nasuwa się pytanie o złożoność obserwowanej relaksacji? Natomiast, zależności temperaturowe są przedstawione dla odwrotności inkrementu dielektrycznego i tempa rejestrowanej dynamiki, co pozwala stwierdzić zmiany jakie zachodzą w przejściu  $\text{SmC}^*_A - \text{SmC}^*$ . Zwraca uwagę duża wartość  $1/\Delta\epsilon$  dla fazy  $\text{SmC}^*_A$  w 3F2HBM6 w porównaniu z wynikami dla pozostałych dwóch substancji. Na rysunkach nie widać zmian w okolicy temperatury izotropizacji. Następnym parametrem była tzw. lepkość rotacyjna wyliczona w oparciu o dane dielektryczne dla modu Goldstone'a oraz polaryzację spontaniczną i kąt pochylenia molekuł, którą wyznaczono dla fazy antyferroelektrycznej substancji z  $n = 2, 5, 7$  oraz ferroelektrycznej z  $n = 6$ . Za względu na dużą wartość  $1/\Delta\epsilon$  dla fazy  $\text{SmC}^*_A$  w 3F2HBM6 uzyskana wartość ok. 4000 Pa s odstaje od wyników rzędu 0.5–10 Pa s dla pozostałych substancji. Co wyróżnia substancję o najkrótszych molekułach i dlaczego im dłuższe molekuły tym lepkość rotacyjna mniejsza? Nasuwa się też pytanie bardziej ogólne: dlaczego wykorzystuje się parametry opisujące dynamikę w fazie ferroelektrycznej do oszacowania wielkości lepkości rotacyjnej molekuł w fazie antyferroelektrycznej o innym ich ułożeniu i innej dynamice? Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliło, przy wykorzystaniu wyników modelowania długości molekuły, na uzyskanie bardzo ciekawych wyników: oszacowano odległości pomiędzy środkami ciężkości molekuł w funkcji temperatury i co za tym idzie grubość warstw smektycznych, która dla badanych substancji była rzędu 3 nm (co pokazuje rysunek 39) i średni kąt pochylenia molekuły (dla najkrótszej to 3.3 nm, a dla najdłuższej 4.1 nm).

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki analogicznych kompleksowych badań dla czterech rodzajów mieszanin: W-331-i (dla  $n=7$ ), W-316-i (dla  $n=6$ ), W-358-i (dla

n=5) i W-330-i (dla n=3) substancji 3FnHBM6 z 25% (i=1), 50 % (i=2) oraz 75 % (i=3) zawartością substancji 6F2OBi, która posiada fazy  $SmC^*$ ,  $SmC_\alpha$  oraz  $SmA^*$ . Ważnym rezultatem badań jest niewątpliwie uzyskanie mieszanin o większym zakresie występowania fazy ferroelektrycznej niż substancje wyjściowe. Niestety, nie porównano rezultatów dla poszczególnych mieszanin – np. dla n = 7, dla danych uzyskanych podczas ogrzewania, zakres występowania fazy rośnie od 5 °C dla czystej substancji do odpowiednio 14 °C (i=1), 48 °C (i=2), 70 °C (i=3)). Parametry materiałowe dla poszczególnych mieszanin, pokazują, że:

- 1/ czas przełączania w mieszaninach nie przekracza 5 ms i jest na ogół nieco większy niż w czystych substancjach,
- 2/ grubość warstwy smektycznej  $C^*$  jest większa w mieszaninach (o 0.02-0.3 nm) i nie zmienia się z zawartością domieszki (przy dokładności pomiaru 0.03 nm),
- 3/ domieszka wpływa na spowolnienie dynamiki kolektywnej,
- 4/ spontaniczna polaryzacja oraz wielkość lepkości rotacyjnej rosną znacząco z zawartością substancji 6F2OBi dla wszystkich substancji wyjściowych – zakładam, że wielkości porównywano w fazie ferroelektrycznej. Zwraca też uwagę fakt, że dla mieszaniny o niskiej zawartości 6F2OBi wartość  $P_s$  jest mniejsza niż dla czystej substancji wyjściowej (dla substancji o n= 7 jest blisko czterokrotnie mniejsza),
- 5/ domieszkowanie wywołało pojawienie się przy ochładzaniu mieszaniny z substancją o n = 6 fazy antyferroelektrycznej, zaś dla substancji o n= 3 fazy ferroelektrycznej. W mieszaninie W-331-3 (o 75 % zawartości 6F2OBi) faza antyferroelektryczna zanikała.

Ciekawym wynikiem jest, że pomimo iż stabilność chemiczna i termiczna czystej substancji o n = 3 nie jest zadowalająca jej mieszaniny W-330-2 oraz W-330-2 okazały się jednorodne i charakteryzowały się dobrymi parametrami materiałowymi.

Praca doktorska mgr inż. Jakuba Fitasa jest starannie zredagowana, napisana poprawnym językiem, przedstawia czytelne rysunki ilustrujące dobrze uzyskane wyniki eksperymentalne. Zwracają uwagę liczne odniesienia do pozycji literaturowych, a także poziom warsztatu badawczego, niestety nie oznaczono dokładności z jaką mierzono parametry materiałowe. Z obowiązku recenzenta zestawie teraz usterki redakcyjne jakie zauważyłam w opiniowanej pracy w miarę czytania. Na Rys.9 nie powinno być kropek po cyfrach użytych do oznaczenia poszczególnych elementów komórki elektrooptycznej, natomiast pewne oznaczenia na Rys. 11 nie pojawiają się ani w podpisie ani w tekście pracy, zaś na Rys. 13, który służy jako przykład, nie wprowadzono wielkości  $\Delta P$ , używanej przy omawianiu wyników kalorymetrycznych (np. na str. 45, 46, 49 i dalszych). Cytowane referencje [xx] powinny być umieszczone przed kropką zamykającą zdanie. Skrótom myślowym są określenia „stałe kryształy” (str. 5), „właściwe ekrany” (str. 14), a także fragmenty zdań „każdy piksel tworzy ciekły kryształ” (str.15), „zjawisko polega na przełączaniu molekuł...” czy „próbki nie nadały za zmieniającym się polem elektrycznym”, zamiast „ilość pikseli” powinno być „liczba pikseli”, zaś zamiast „długość faz ciekłokrystalicznych” powinno być „temperaturowy zakres występowania faz”, błędnie też zacytowano wzór Landaua (powinien być wzór 3, str.48). Na stronie 50 błędnie podano nazwy badanych substancji, dla których wyniki przedstawia Rys. 33. Poprawy wymaga Rys. 59. Chcę jednak podkreślić, że wymienione niezręczności czy przeoczenia nie dotyczą istotnych problemów przedstawianych w rozprawie doktorskiej.

Za najważniejsze osiągnięcia mgr inż. Jakuba Fitasa, przedstawione w recenzowanej przeze mnie pracy doktorskiej, uważam:

- 1/ Studium polimorfizmu fazowego dla 5-ciu próbek czystych substancji ciekłokrystalicznych 3FnHBM6(S), z rdzeniem molekularnym w formie „-fenyl-COO-bifenyl” oraz chiralnym łańcuchem molekularnym  $-CH_2OCHCH_3C_6H_{13}$  i fluorowanym

łańcuchem  $C_3F_7CH_2O(CH_2)_nO-$  (o liczbie  $n = 2,3,5,6,7$  grup  $CH_2$ ) oraz dla 12-tu ich mieszanin z substancją 6F20Bi (z rdzeniem molekularnym w formie „bifenyl-COO-fenyl” oraz chiralnym łańcuchem  $-COOCHCH_3C_6H_{13}$  i fluorowanym  $C_6F_{13}(CH_2)_2O-$ ) przeprowadzone pięcioma metodami badawczymi.

2/ Ustalenie wartości parametrów fizycznych dla badanych mieszanin dwuskładnikowych (zestawione w Tabeli 19) oraz ocena ich przydatności do aplikacji. W pracy pokazano z sukcesem proces orientowania monodomien ferroelektrycznych o grubości  $5 \mu m$  dość słabym sinusoidalnym polem elektrycznym, jednak zakres występowania stabilnej fazy ferroelektrycznej nie jest dostatecznie duży i badane mieszaniny należy rozważać jako wartościowy materiał wyjściowy do dalszych poszukiwań wieloskładnikowych układów do zastosowań.

Praca doktorska pana mgr inż. Jakuba Fitasa zawiera ważne wyniki eksperymentalne uzyskane w oparciu o bardzo szczegółowe badania polimorfizmu fazowego i parametrów materiałowych dla kilku czystych substancji oraz dla 12-tu mieszanin zawierających fazę ferroelektryczną i antyferroelektryczną (nieobserwowaną dla mieszaniny W-331-3). Cel pracy został uwieńczony sukcesem dzięki odpowiedniemu wyborowi próbek i wykorzystaniu wielu komplementarnych metod badawczych, a także sumienności autora. Uważam, że przesłana do recenzji rozprawa czyni zadość wymogom stawianym pracom doktorskim. Wobec powyższego kieruję wniosek do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN o dopuszczenie mgr inż. Jakuba Fitasa do dalszych etapów przewodu doktorskiego

Kraków, 20 IX 2017

*Dr. Mariusz - Andrzej*