

Recenzja pracy doktorskiej

Tytuł rozprawy: „Akustyczne fale powierzchniowe w badaniach własności sensorowych cienkich warstw wybranych związków polimerowych z wykorzystaniem dodatkowych metod aktywacji”

Autor rozprawy: mgr inż. Jarosław Wrotniak

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Wiesław Jakubik, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr inż. Mirosław Magnuski

Dziedzina: nauki techniczne

Dyscyplina: automatyka, elektronika i elektrotechnika

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr. inż. Jarosława Wrotniaka, która została opracowana na zlecenie wyrażone w piśmie RDNAEE/15/2022 (RDAAE.512.4.2022) z dnia 6. kwietnia 2022r. Przewodniczącej Rady Dyscypliny Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika Politechniki Śląskiej (dr hab. inż. Moniki Kwoki, prof. PŚ)

1. Ogólna charakterystyka pracy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska podejmuje temat badań wpływu aktywacji optycznej i optyczno-termicznej cienkich warstw wybranych polimerów (RR-P3HT oraz Polisiłoxan SIŁPEG 1.4) naniesionych na sensory akustycznych fal powierzchniowych (AFP, ang. SAW) na czułość wykrywania śladowych koncentracji DMMP (dimetylometylofosforanu) w powietrzu. Nietoksyczny DMMP jest powszechnie wykorzystywany do symulacji obecności gazu z grupy bojowych środków trujących i kalibracji wojskowych detektorów fosforoorganicznych. Tematyka rozprawy jest istotna i aktualna zarówno z perspektywy poznawczej, jak i aplikacyjnej. Dysertacja napisana jest w języku polskim. Jest bardzo obszerna - zawiera łącznie 219 stron i składa się z 7 rozdziałów wraz ze spisem treści i wykazem oznaczeń, bibliografii, 2 załączników wyszczególniających spis rysunków i tabel, wykazu dorobku publikacyjnego i patentowego autora oraz z dwóch dodatków zawierających zbiór opracowanych wyników badań własnych nie ujętych bezpośrednio w tekście pracy oraz nie ujęte w pracy przykładowe rozwiązania komór pomiarowych opracowanych przez autora w czasie prowadzenia badań.

Rozdział 1 (Wstęp) obejmuje 6 stron rozprawy i zawiera wprowadzenie do tematu rozprawy zawierające uzasadnienie istotności podjęcia tematyki badań związanych z wykrywaniem i oznaczaniem związków chemicznych mieszanin gazowych oraz szeroko stosowanych w przemyśle związków organicznych szkodliwych dla organizmów żywych, ogólne przedstawienie rozwoju technologii czujników do wykrywania niskich stężeń w mieszaninach gazowych ze szczególnym uwzględnieniem istoty technologii detekcji z wykorzystaniem AFP i cienkich warstw sensorowych, omówienie zawartości całej rozprawy.

W **Rozdziale 2 (Analiza stanu wiedzy w dziedzinie rozprawy)** obejmującym 34 strony rozprawy Autor przedstawił stan wiedzy oraz dokonał na podstawie literatury przeglądu i charakteryzacji metod aktywacji termicznej, optycznej oraz optyczno-termicznej różnych warstw sensorowych dla czujników

rezystancyjnych oraz czujników z AFP. Omówiono również rezultaty badań uzyskiwane dla stosowanych aktywacji oraz typowe struktury sensorowe.

W dwustronicowym **Rozdziale 3 (Cel i teza rozprawy)** Doktorant sformułował tezę a także przedstawił cel badań.

Rozdział 4 (Mechanizmy sensorowe w czujnikach z AFP oraz własności sensorowe cienkich warstw wybranych polimerów i DMMP) obejmujący 27 stron rozprawy poświęcony został na omówienie podstawowych cech AFP oraz mechanizmów sensorowych sprzężeń pomiędzy warstwami polimerowymi a falami powierzchniowymi. Omówiono także własności dwóch wybranych w badaniach polimerów typu RR-P3HT i Polysiloxan SilPEG 1.4 oraz własności DMMP stosowanego w roli symulanta bojowych środków trujących.

Rozdział 5 (Dedykowany generator AFP (SAW)) liczący 21 stron rozprawy zawiera opis, parametry i wyniki testów obliczeniowych i pomiarowych zaprojektowanego i wykonanego autorskiego generatora do wzbudzania AFP o częstotliwości 205 MHz w ultradźwiękowych przetwornikach międzypalczastych. Rozdział ten zawiera istotną część pracy własnej Doktoranta opartej o rozwiązania patentowe. Oryginalne rozwiązania techniczne opracowanego generatora wykazują istotne zalety względem istniejących rozwiązań, pozwalające na około 10-krotne zminimalizowanie względnych zmian częstotliwości i fazy spowodowanych zmianami temperatury części aktywnej.

Rozdział 6 (Badania eksperymentalne z wykorzystaniem aktywacji dodatkowych) liczący 64 strony prezentuje najistotniejszy, finalny obszar badań Doktoranta umożliwiający zweryfikowanie celu i udowodnienie tezy rozprawy. Doktorant przedstawił tu oraz szczegółowo przeanalizował i przedyskutował wyniki kompleksowych eksperymentalnych badań naniesionych na czujnikach z AFP cienkich warstw polimerowych typu RR-P3HT oraz Polysiloxan SilPEG 1.4 na czułość wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu przy zastosowaniu różnorodnych aktywacji optycznych oraz optyczno-termicznych.

Rozdział 7 (Podsumowanie) stanowi krótkie 4-stronicowe podsumowanie przeprowadzonych badań, w którym Doktorant przedstawił w sposób syntetyczny wykonane prace i uzyskane rezultaty. Pozwoliły one na udowodnienie tezy pracy.

Rozprawę uzupełnia **Bibliografia 8**, która liczy 191 pozycji. Literatura przedmiotu cytowana przez Doktoranta jest prawidłowo dobrana i w większości anglojęzyczna. Rozprawa została wzbogacona o **Wykaz ważniejszych oznaczeń** (3 strony) oraz spis rysunków i tabel w **Załączniku 9** (8 stron). Ponadto, w 2-stronicowym **Załączniku 10** Doktorant wyszczególnił swój dorobek naukowy (publikacje, referaty konferencyjne oraz patenty i zgłoszenia patentowe). Rozprawę uzupełniają dwa **Dodatki** (razem 30 stron) zawierające rozszerzone wyniki badań, które nie zostały ujęte w tekście rozprawy.

Układ pracy jest poprawny. Zagadnienia związane z wprowadzeniem do tematu rozprawy, analizą stanu wiedzy oraz szczegółowym opisem zjawisk związanych z różnymi sposobami aktywacji warstw sensorowych, ich parametrami oraz istotą pracy czujników gazowych z AFP zostały zawarte w 3 rozdziałach rozprawy (1, 2 i 4) liczących łącznie 67 stron (tj. 30.6 % całej rozprawy). Zagadnienia bezpośrednio związane z badaniami zrealizowanymi w ramach rozprawy przez Doktoranta zawarte zostały w 4 rozdziałach rozprawy (3, 5, 6 i 7), w jednym Załączniku i w dwóch Dodatkach liczących łącznie 123 strony (tj. 56.2 % całej rozprawy). Treści rozprawy zostały logicznie podzielone na rozdziały, a ich wartość i zakres nie budzi zastrzeżeń.

2. Oryginalne osiągnięcia rozprawy

Zagadnienia poruszone w recenzowanej rozprawie doktorskiej dotyczą badań nad możliwością zwiększenia czułości przetworników do wykrywania niskich stężeń trujących substancji w powietrzu. Zagadnienia te są ważne i aktualne, ponieważ szybkość i selektywność wykrywania szkodliwych gazów przemysłowych, lotnych związków organicznych, jak również gazów bojowych możliwych do

stosowania w charakterze broni chemicznej jest niezwykle istotna dla ochrony naszego zdrowia, życia i środowiska. Spośród wielu różnych typów czujników pomiarowych na uwagę zasługują czujniki w postaci miniaturowych ultradźwiękowych przetworników międzypalczastych (ang. *interdigital transducers - IDT*) z akustyczną falą powierzchniową (AFP), pracujące zazwyczaj w zakresie częstotliwości od 10 MHz do 1.5 GHz. Charakteryzują się one wysoką czułością, stosunkowo szybką reakcją, niewielkimi rozmiarami, możliwością pracy w urządzeniach zasilanych bateryjnie oraz niskim kosztem. Nowoczesne konstrukcje czujników z AFP zawierają struktury sensorowe w postaci warstw o grubościach kilkadziesiąt nanometrów, które umożliwiają pułapkowanie cząstek gazu zwiększających ich masę, w związku z czym zmienia się częstotliwość akustycznej fali powierzchniowej propagowanej przez taką warstwę. Obecnie znanym i powszechnie stosowanym sposobem zwiększenia czułości i selektywności wykrywania gazów jest aktywacja warstw sensorowych poprzez zwiększenie temperatury czujnika, co jednak ogranicza możliwości pomiarowe. W rozprawie doktorskiej Autor proponuje zastosowanie dodatkowej optycznej aktywacji warstwy sensorowej w postaci odpowiednio dopasowanej długości fali światła, która może pozwolić na uzyskanie lepszej czułości i selektywności struktury AFP na dozowaną substancję w temperaturze pokojowej. Z przeglądu literaturowego wynika, że obecnie brak jest informacji oraz wyników eksperymentalnych na temat dodatkowych aktywacji cienkich warstw związków polimerowych z zastosowaniem technologii akustycznej fali powierzchniowej. W szczególności, za cel rozprawy Autor przyjął:

- opracowanie dedykowanego (specjalizowanego) generatora AFP do badań cienkich warstw struktur sensorowych,
- wykonanie badań z zastosowaniem technologii AFP cienkich warstw polimerowych aktywowanych optycznie lub optyczno – termicznie z wykorzystaniem opracowanego autorskiego stanowiska pomiarowego zawierającego specjalizowany generator AFP,
- przedstawienie i omówienie wyników badań eksperymentalnych.

Na potrzeby realizacji tego celu Doktorant sformułował następującą tezę rozprawy:

„Układy sensorowe akustycznych fal powierzchniowych z cienkimi warstwami polimerów fotoprzewodzących (typu RR-P3HT lub Polisiloxanu SilPEG 1.4) wraz z odpowiednio dopasowanymi dodatkowymi aktywacjami optycznymi (polegającymi na zastosowaniu odpowiednio dopasowanej długości fali lub światła białego), charakteryzują się istotnymi wielokrotnymi zwiększeniami czułości w temperaturach pokojowych, względem śladowych koncentracji w powietrzu badanego związku chemicznego takiego jak DMMP.”

Doktorant dążył do udowodnienia postawionej tezy realizując następujące zadania:

1. Opracował i wykonał stanowisko pomiarowe umożliwiające przeprowadzenie eksperymentów z cienkimi warstwami polimerowymi.
2. Opracował i wykonał specjalizowany generator AFP dla układów z podwójną linią opóźniającą pracujący na częstotliwości 205 MHz.
3. Zaprojektował i wykonał komory pomiarowe dla dostępnych modułów AFP o częstotliwości pracy 205 MHz.
4. Opracował metodę nakładania cienkich warstw badanych polimerów fotoprzewodzących na wykorzystywane moduły AFP, za pomocą rozpylania w powietrzu.
5. Przeprowadził badania eksperymentalne na opracowanym stanowisku pomiarowym z wykorzystaniem skonstruowanych komór pomiarowych umożliwiających dodatkową aktywację naniesionych struktur sensorowych.
6. Przeanalizował uzyskane wyniki badań eksperymentalnych czułości wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu z uwzględnieniem różnych metod aktywacji optycznej i optyczno-termicznej.

W rezultacie Doktorant zrealizował cel rozprawy oraz udowodnił postawioną tezę wykazując, że w czujnikach z AFP możliwe jest uzyskiwanie wielokrotnych zwiększeń czułości (od kilkudziesięciu do kilkuset razy) dla cienkich warstw związków polimerowych typu RR-P3HT oraz SilPEG 1.4 względem śladowych ilości symulanta bojowych środków trujących (DMMP) po zastosowaniu dodatkowych, odpowiednio dopasowanych aktywacji optycznych. Umożliwia to rozwiązanie problemu małych czułości w zakresie niskich koncentracji par i gazów w temperaturze pokojowej. Zaproponowane w dysertacji sposoby optycznej aktywacji cienkich warstw można określić jako aktywne struktury sensorowe, co w czujnikach z AFP jest nowym rozwiązaniem zwiększania czułości związków polimerowych o właściwościach foto-przewodzących.

Dorobek publikacyjny doktoranta potwierdza, że zdobył on szeroką wiedzę w zakresie tematyki swoich badań, a Jego osiągnięcia zostały zaprezentowane i zweryfikowane w środowisku naukowym. Wszystkie publikacje dr. inż. Jarosława Wrotniaka są pracami współautorskimi, co w obszarze dziedzin eksperymentalnych raportujących wyniki uzyskane za pomocą skomplikowanych technik badawczych wskazuje na umiejętność twórczej pracy w zespole i jest bardzo istotne przy realizacji projektów naukowo-badawczych. Według bazy Scopus jest on współautorem 7 publikacji, w tym 4 w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej (Sensors and Actuators B: Chemical, Sensors, Archives of Acoustics) oraz kilku referatów konferencyjnych. Na uwagę zasługuje współautorstwo Doktoranta w 2 patentach i 2 zgłoszeniach patentowych dotyczących układów do wykrywania związków chemicznych w atmosferach gazowych.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta w zakresie technologicznym uznaję:

1. Opracowanie oryginalnego stanowiska badawczego z odpowiednio zaprojektowanymi komorami pomiarowymi do badań własności sensorowych wykorzystujących moduły AFP 205 MHz.
2. Opracowanie oryginalnego rozwiązania technicznego w postaci autorskiego generatora do wzbudzania AFP o częstotliwości 205 MHz w ultradźwiękowych przetwornikach międzypalczystych, który pozwala na około 10-krotne w porównaniu z istniejącymi rozwiązaniami zminimalizowanie względnych zmian częstotliwości i fazy spowodowanych zmianami temperatury części aktywnej.
3. Opracowanie prostej technologii wytwarzania cienkich warstw polimerowych na modułach AFP za pomocą rozpylania w powietrzu.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta w zakresie naukowo-badawczym uważam przeprowadzenie za pomocą akustycznej metody AFP kompleksowych badań, które wykazały, że związki polimerowe RR-P3HT i SilPEG 1.4 posiadają istotną wrażliwość na śladowe ilości DMMP i skutkują wielokrotnym zwiększeniem zmiany częstotliwości w wyniku ich aktywacji optycznej, przy czym zwiększenie czułości wraz z wartościami czasu reakcji i regeneracji wyznaczone zostało dla wielu różnych źródeł i natężeń światła (żarówka, żarówka soczewkowa, diody LED i diody laserowe LED o różnych długościach fal).

Wymienione osiągnięcia wnoszą istotny wkład Doktoranta w rozwój dyscypliny automatyka, elektronika i elektrotechnika i stanowią podstawę do dalszych badań, które mogą zaowocować opracowaniem czujników z AFP służących do wykrywania śladowych ilości gazów szkodliwych dla środowiska człowieka i charakteryzujących się dużą czułością, selektywnością, krótkim czasem reakcji i regeneracji oraz do detekcji różnego rodzaju jonów, bakterii i wirusów, gdzie rozwiązanie problemu niskiej czułości ma kluczowe znaczenie dla prawidłowego wykrywania tego rodzaju substancji.

3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

1. W pracy brakuje analizy i porównania czasów reakcji i regeneracji czujnika bez aktywacji i z różnymi sposobami aktywacji. Czy można oszacować dokładność wyznaczania wartości tych czasów i czy

- możliwe jest wskazanie jakiejś określonej tendencji zmian ich wartości dla różnych sposobów aktywacji warstw sensorowych na podstawie przeprowadzonych przez Doktoranta badań?
2. Na stronie 117 Doktorant stwierdza, że „widoczne charakterystyczne „piki” pomiędzy kolejnymi etapami pomiarów spowodowane są przełączaniem się urządzenia dozującego pomiędzy kanałem doprowadzającym koncentrację par DMMP i czystego powietrza do komory pomiarowej. Zachowanie to wpływa na odpowiedź akustyczną struktury SAW w postaci widocznego zakłócenia (krótkotrwałego skoku częstotliwości).” Jak widać na przedstawionych wykresach $\Delta f(t)$, przełączanie to znacząco wpływa na czas reakcji czujnika (od kilku do kilkunastu minut) nakładając się na zmiany Δf wywołane wzrostem lub spadkiem temperatury. Porównując wyniki przedstawione na rys.6.13 i rys.6.14 dla stałego natężenia przepływu gazu z wynikami przedstawionymi na kolejnych wykresach w rozdz.6 wydaje się, że największe zaburzenia wywołuje zmiana natężenia przepływu gazu a nie zmiana koncentracji DMMP w powietrzu. Z jakiego powodu zmieniane było natężenie przepływu gazu? Czy nie można było utrzymać w eksperymentach stałego natężenia przepływu?
 3. Wspomniane wyżej zaburzenia wpływają na dokładność wyznaczania względnych różnic częstotliwości $\delta\Delta f$ poprzez aproksymowanie nachylenia odcinków $\Delta f(t)$ (np. rys.A5, rys.A.17, rys.A24). Proszę wyjaśnić sposób tej aproksymacji (linie przerywane na rysunkach).
 4. Na niektórych wykresach przełączanie dozowania i związane z nim charakterystyczne zaburzenia w postaci nagłych skoków wartości Δf dla różnych sposobów aktywacji są znacząco poprzesuwane względem siebie (rys.6.21a, rys.6.26a). Jaki jest tego powód?
 5. Generalnie, przy wzroście temperatury czujnik wykazuje spadek wartości częstotliwości. Jak można wyjaśnić pojawiającą się odwrotną tendencję na rys.A24, rys.A26, rys.A29, itp.? Czy nie jest to związane z błędami pomiaru temperatury?
 6. Jak interpretować niektóre nagłe zmiany tendencji i sposobu wzrostu lub spadku $\Delta f(t)$ na krańcach wykresów dla przepływu czystego powietrza 100 ml/min (np. rys.6.27, rys.6.28, rys.6.31, rys.6.37). Czym jest to spowodowane?
 7. Jak interpretować wiele punktów pomiarowych na wykresach $\Delta f(t)$ dla tych samych wartości czasów na osi X (charakterystyczne „grzebień”) np. na rys.A.23 i A.24. Czy są to fluktuacje wartości Δf ? Z czego one wynikają?

4. Uwagi dotyczące redakcyjnej strony rozprawy

W pracy można znaleźć niezbyt liczne błędy edycyjne ale nie wpływają one na jej merytoryczną wartość i nie powodują trudności w zrozumieniu zagadnień, czy też w interpretacji wyników (niektóre zmienne pisane bez kursywy, niestosowanie przecinków i kropek po wzorach, literówki, itp.).

5. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że Doktorant dowiódł postawionej tezy oraz wniósł istotny wkład w rozwój dyscypliny automatyka, elektronika i elektrotechnika.

Recenzowana praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z Ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789), oraz zgodnie z Ustawą z 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669 z póź. zm.) w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, w dyscyplinie automatyka, elektronika i elektrotechnika, wnosząc o przyjęcie rozprawy i jej dopuszczenie do publicznej obrony.

