

Gdańsk, 27.09.2024

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Kałużyńskiego

pt. „*Badania nanostruktur sensorowych wykorzystujących hybrydowe receptory półprzewodnikowe na bazie kopolimerów blokowych do detekcji sub-ppm NO₂ w temperaturze pokojowej*”

Podstawą formalną do przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej stanowiło pismo RDAEETK.512.6.2024 Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne, prof. dr hab. inż. Moniki Kwoki. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Erwin Maciak, prof. PŚ.

1. Zasadność podjęcia tematu oraz ocena oryginalności problematyki

Praca doktorska koncentruje się na syntezie i badaniu aktywnych, hybrydowych receptorów półprzewodnikowych, wykorzystujących mieszaniny kopolimerów blokowych oraz nanostrukturalny, półprzewodnikowy tlenek cynku. Wytworzone struktury półprzewodnikowe zostały szczegółowo przebadane w zakresie ich zastosowania jako aktywne receptory w mikroelektronicznych sensorach elektrochemicznych tj. chemorezystorach.

Opracowane elementy czujnikowe poddano szczegółowym testom, eksponując je na działanie ditlenku azotu (NO₂) o niskich koncentracjach (poniżej 1 ppm – sub-ppm) w zróżnicowanych warunkach środowiskowych, przy temperaturze pokojowej. Wybór NO₂ jako gazu testowego nie był przypadkowy – jego silne właściwości utleniające oraz wysoka toksyczność stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Ponadto, precyzyjne monitorowanie niskich stężeń NO₂ jest kluczowe dla kontroli jakości powietrza zarówno w środowisku naturalnym, jak i w różnorodnych gałęziach przemysłu.

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu

1

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Biuro Rady Dyscypliny
Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika
i Technologie Kosmiczne

wpłynęło dnia 3.10.2024

nr zał.

Doktorant w swojej rozprawie podchodzi do tematu w sposób niezwykle kompleksowy, obejmując swoimi badaniami szeroki zakres zagadnień: od syntezy materiału, poprzez technologię platform sensorycznych i diagnostykę strukturalną, aż po zaawansowaną metrologię. Głównym celem badań było opracowanie półprzewodnikowych, aktywnych sensorów w formie mikroelektronicznych chemorezystorów, charakteryzujących się ulepszonymi właściwościami detekcyjnymi w porównaniu do obecnie stosowanych homogenicznych, półprzewodnikowych materiałów składowych heterostruktur używanych do detekcji NO_2 .

Podejmowana tematyka ma ogromne znaczenie praktyczne, wynikające z rosnącej potrzeby ciągłego i dokładnego monitorowania stanu atmosfery. Wczesne wykrywanie zagrożeń, szczególnie w kontekście analizy stężeń gazów toksycznych takich jak NO_2 , jest kluczowe dla ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego. Warto podkreślić, że recenzowana rozprawa powstała we współpracy z Katedrą Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, co dodatkowo podnosi jej wartość merytoryczną.

Główne cele pracy i problemy naukowe postawione w rozprawie obejmowały opracowanie technologii materiałów heterostruktur hybrydowych, łączących nanostrukturalny ZnO oraz graft-P3HT, które wykazują wysoką czułość na NO_2 . Szczególny nacisk położono na uzyskanie efektywnej aktywacji mechanizmów sensorowych, z uwzględnieniem pobudzenia struktur receptorowych promieniowaniem z zakresu UV. Istotnym zadaniem było również opracowanie metod precyzyjnego dozowania i walidacji składu mieszanin gazowych zawierających NO_2 o stężeniach w zakresie sub-ppm.

Sformułowane cele pracy są w pełni mierzalne i mają głęboki wymiar naukowy. Postawiony problem badawczy jest ambitny i oryginalny, wymagający od autora zaawansowanej wiedzy interdyscyplinarnej. Realizacja różnorodnych rozwiązań nanostruktur, zarówno w aspekcie technologicznym, jak i eksperymentalnym, stawiała przed doktorantem trudne zadania, wymagające dogłębnej znajomości elektroniki, inżynierii materiałowej, fizyki oraz chemii. Ponadto, autor musiał wykazać się umiejętnościami w zakresie analizy metrologicznej oraz zrozumienia skomplikowanych zjawisk odpowiedzialnych za zaobserwowane efekty elektrochemiczne. Ta wszechstronność i interdyscyplinarność podejścia znacząco podnosi wartość naukową i praktyczną przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu

2. Szczegółowa charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska, napisana w języku polskim, obejmuje 128 stron maszynopisu, podzielonych na 6 rozdziałów. Praca zawiera 89 rysunków, 14 tabel oraz imponującą bibliografię liczącą 212 pozycji. Tak obszerny materiał przeglądowy, połączony z oryginalnym wkładem technologicznym, metrologicznym i badawczym, świadczy o znaczącym nakładzie pracy i zaangażowaniu Doktoranta w realizację i przygotowanie rozprawy.

Rozdział wstępny prezentuje wyczerpujące omówienie aspektów i trendów w dziedzinie sensorów gazowych. Autor krytycznie porównuje istniejące rozwiązania, precyzyjnie definiując problem badawczy i zakres badań. Dodatkowo, wprowadza czytelnika w strukturę pracy, przedstawiając wielopunktowy przewodnik po treści poszczególnych rozdziałów, co znacząco ułatwia nawigację i selektywną lekturę.

Drugi rozdział stanowi dogłębną analizę wybranych metod detekcji gazów, ze szczególnym uwzględnieniem rozwiązań receptorowych do wykrywania bardzo niskich stężeń NO_2 w temperaturze pokojowej. Ta część pracy skutecznie wprowadza czytelnika w aktualny stan wiedzy, jednocześnie demonstrując szeroką znajomość Autora zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak i rozwiązań aplikacyjnych.

Trzeci rozdział służy jako solidne wprowadzenie do kluczowych elementów badawczych rozprawy. Autor jasno przedstawia swoją motywację, podkreślając teoretyczne i praktyczne znaczenie tematu. Precyzyjne sformułowanie celów i założeń pracy świadczy o dobrze przemyślanym planie badawczym, opartym na spójnych podstawach teoretycznych i gruntownych studiach literaturowych. Na uznanie zasługują także precyzyjnie zdefiniowane tezy rozprawy, które wyznaczają klarowną ścieżkę dla dalszych badań.

Czwarty rozdział koncentruje się na zwięzłym opisie metodyk badawczych wykorzystanych do wytwarzania nanostruktur sensorycznych. Godnym pochwały zabiegiem jest umieszczenie szczegółów technologicznych bezpośrednio przy prezentacji wyników oryginalnych, co znacząco poprawia czytelność i zrozumienie pracy, zwłaszcza w kontekście różnorodności stosowanych różnych podejść technologicznych i specyfiki badanych materiałów.

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | <http://diamondized.eu>

Rozdział 5 rozprawy skupia się na analizie i opisie oryginalnych wyników osiągniętych przez Autora pracy. Doktorant opisuje tu badania struktur sensorowych wykorzystujących nanostrukturalny ZnO, grafted kopolimery przewodzące oraz hybrydowe materiały receptorowe, co stanowi kompleksowe i nowatorskie opracowanie w dziedzinie sensorów gazowych. W części poświęconej ZnO autor przeprowadził dokładną syntezę materiału, tworzenie rezystancyjnych struktur receptorowych oraz ich charakteryzację i testy gazowe. Ważnym elementem tych badań była analiza wpływu promieniowania UV oraz wilgotności na odpowiedzi sensora, szczególnie w kontekście detekcji NO₂. Zbadano również długoterminową stabilność struktur, co jest kluczowe dla ich praktycznego zastosowania. W rozdziale dotyczącym analizy grafted kopolimerów przewodzących autor skupił się na syntezie oraz szczegółowej charakteryzacji tych materiałów, a także ich odpowiedzi na gaz w zmiennych warunkach atmosferycznych. Promieniowanie UV okazało się mieć istotny wpływ na mechanizm aktywacji materiału, co umożliwiło wykrywanie bardzo niskich stężeń NO₂. Badania te dostarczyły cennych informacji na temat stabilności oraz wpływu wilgotności na działanie struktur. W podrozdziale poświęconym hybrydowym receptorom, autor omówił proces tworzenia tych struktur, ich charakterystykę oraz odpowiedź w suchych i wilgotnych warunkach. Wykorzystanie różnych materiałów składowych pozwoliło na uzyskanie zaawansowanych struktur o zoptymalizowanych właściwościach detekcyjnych, a przeprowadzone badania EPR dostarczyły kluczowych informacji na temat mechanizmów interakcji z gazami.

Doktorant, w celu analizy opracowanych materiałów, skorzystał z zaawansowanych narzędzi badawczych. Do badania topografii użyto SEM, AFM oraz profilometrię optyczną. Skład atomowy ustalano przy użyciu EDS. Dodatkowo do badania parametrów elektronicznych indukowanych przez nośniki stosowano EPR. Kompozycję molekularną określano za pomocą spektroskopii Ramana, spektroskopii FTIR oraz NMR. W ramach realizacji prac badawczych potwierdzono uzyskane parametry elektrod za pomocą pomiarów elektrycznych i zbudowanych do tego stanowisk i platform pomiarowych. Doktorant szczegółowo opisuje i wykorzystuje zaawansowane metody pomiarowe jak i metrologiczne wykazując szeroką wiedzę w tym zakresie. Doceniam, że Doktorant samodzielnie zaprojektował i wykonał struktury i platformy do testowania elektrod udowadniając, że jest doskonałym doświadczalnikiem również w zakresie opracowania własnego warsztatu badawczego.

Autor kończy pracę bardzo obszernym podsumowaniem wszystkich uzyskanych wyników, ukazując synergiczne powiązania wartości odpowiedzi zbadanych struktur sensorowych na stężenia sub-ppm NO₂, uwypuklając parametry potwierdzające osiągnięcie założonych celów i tez pracy.

Dodatkowo, w rozdziale 7 zawarto opisy procesów syntezy nanostrukturalnego ZnO oraz graftowanych kopolimerów blokowych, a także ich identyfikację i charakteryzację. Te informacje stanowią istotne uzupełnienie pracy. Natomiast w rozdziale 8 przedstawiono dorobek naukowy autora, który obejmuje publikacje i patenty, podkreślając wkład w rozwój technologii sensorów gazowych oraz szeroką popularyzację nauki.

Do najcenniejszych naukowo podrozdziałów pracy zaliczam sekcję 5.3, przedstawiającą szczegółową analizę wyników dotyczących heterozłączowej struktury p-n w hybrydowych kompozytach organiczno-nieorganicznych, opartych na graftowanych kopolimerach przewodzących z nanostrukturalnym ZnO. Doktorant zbadał wpływ zmiennych warunków środowiskowych na działanie stworzonych struktur sensorowych, w tym analizę selektywności, wpływ zmiennej wilgotności względnej oraz stabilność długoterminową. Badania wykazały, że w przypadku analizowanych materiałów, odpowiedź kopolimerów graftowanych na NO₂ powoduje spadek rezystancji, podczas gdy dla ZnO ekspozycja na NO₂ skutkuje jej wzrostem. Autor sugeruje, że takie zachowanie prowadzi ostatecznie do konkurencyjnej odpowiedzi składników kompozytu, co skutkuje niższą czułością struktury sensorowej. Jednakże, różny charakter odpowiedzi składników hybrydy na ekspozycję na analit gazowy można wykorzystać poprzez zbalansowanie stosunków przewodnictwa typu p i n. W rozdziale 5.3.6 Doktorant omawia mechanizm interakcji warstwy receptorowej z analitem gazowym (NO₂) oraz rolę wilgoci atmosferycznej w zwiększaniu odpowiedzi kopolimeru i struktury hybrydowej w porównaniu do czystego nanostrukturalnego ZnO. Autor wnioskuje, że H₂O adsorbowana na polimerze lub receptorze hybrydowym działa jako rozpuszczalnik dla NO₂, umożliwiając jego dysocjację na formy jonowe, które następnie stabilizują dodatnie nośniki ładunku na łańcuchach poliofenu, obniżając rezystancję układu. Przedstawiona dyskusja wyników świadczy o wszechstronnym podejściu Doktoranta do badań technologicznych i pomiarowych oraz o jego zaawansowanej wiedzy w zakresie zjawisk odpowiedzialnych za obserwowane efekty w syntezowanych sensorach. Autor wykazuje się tu również znajomością aktualnego stanu wiedzy, odwołując się do najnowszej literatury.

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | <http://diamondized.eu>

5

Doceniam naukową dociekliwość Doktoranta w dążeniu do zrozumienia badanych zjawisk oraz weryfikacji użyteczności opracowanych rozwiązań w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Doktorant jest współautorem 3 publikacji w czasopismach z listy ISI bezpośrednio związanych z rozprawą oraz 15 publikacji JCR z dziedziny sensoryki. Oprócz istotnego wkładu poznawczego, badania mają duże znaczenie praktyczne dla diagnostyki środowiskowej i medycznej.

3. Dyskusja i pytania do Doktoranta

Rozprawa doktorska została przygotowana poprawnie pod względem redakcyjnym. Większość rysunków i tabel jest czytelna, odpowiednio przytoczona i omówiona w tekście. Autor sprawnie posługuje się specjalistyczną terminologią, co sprawia, że lektura rozprawy jest płynna. Sporadyczne błędy edycyjne lub redakcyjne nie wpływają znacząco na właściwe zrozumienie pracy, dlatego nie będę ich szczegółowo omawiać.

W odniesieniu do wyników przedstawionych w rozprawie, proszę Autora o bardziej szczegółową dyskusję następujących kwestii:

(*strona 60*) SEM na rysunku 24. Proszę przedyskutować w jaki sposób indukowane są takie topografie. Czy struktury były powtarzalne ?

(*strona 87*) Rysunek 56. Jak wyglądają dopasowania kątów elipsometrycznych ? Na jakich podłożach były badane te próbki ? Czy badano również materiały hybrydowe ?

(*strona 90*) Mapy EDS mają nieczytelne legendy. Proszę o szerszą prezentację i dyskusję różnic. Czy lepsze efekty rozkładu nie zostały by uzyskane technikami spray-coating lub dip-coating ?

(*strona 101*) Podczas prowadzenia cyklicznych badań stabilności długoczasowej, obserwowano stopniowy spadek czułości struktur sensorowych umieszczonych w atmosferze syntetycznego powietrza, w wyniku ciągłego naświetlania ich promieniowaniem UV. Czy można zniwelować ten efekt stosując impulsową pracę źródła UV ?

(*strona 119*) Materiał postarzany na Rys. 87 wykazuje wyższą czułość (% / ppb). Proszę o komentarz i dyskusję.

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu

6

(strona 119) Proszę o szerszą dyskusję selektywności krzyżowej hybrydowych warstw sensorowych wraz z porównaniem do literatury. Jakie są aktualne trendy w obszarze detekcji NO_2 ?

Pomijając wspomniane uwagi i komentarze, które mają charakter dyskusji naukowej, jednoznacznie stwierdzam, że rozprawa osiąga wysoki poziom naukowy i w pełni zasługuje na pozytywną ocenę.

4. Wnioski końcowe

Pragnę stwierdzić, że Doktorant w pełni zrealizował założony plan badawczy i osiągnął zamierzony cel rozprawy doktorskiej. W swoich badaniach Autor wykorzystał zaawansowane technologie materiałowe oraz pogłębione metody metrologiczne, co świadczy o dużej wartości naukowej rozprawy. Przedstawiona rozprawa doktorska charakteryzuje się wysokim poziomem nowości, co dodatkowo potwierdzają załączone publikacje Autora. Opracowane sensory mają istotne znaczenie zarówno w kontekście poznawczym, jak i praktycznym, co podkreśla wartość aplikacyjną przeprowadzonych badań.

Po wnikliwej analizie rozprawy oraz dokładnej lekturze załączonych publikacji, mogę z przekonaniem stwierdzić, że Doktorant znakomicie wywiązał się z postawionego mu zadania badawczego, w pełni udowadniając słuszność postawionych tez. Przedstawione wyniki eksperymentalne obejmujące kompleksową analizę fizykochemiczną, optyczną oraz elektryczną powierzchni sensorycznych, wraz z pozytywną weryfikacją ich parametrów metrologicznych, niewątpliwie wnoszą nowe, cenne obserwacje i poszerzają wiedzę w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych, szczególnie w dyscyplinie Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że opiniowana rozprawa mgr inż. Piotra Kałużyńskiego pt. "*Badania nanostruktur sensorowych wykorzystujących hybrydowe receptory półprzewodnikowe na bazie kopolimerów blokowych do detekcji sub-ppm NO_2 w temperaturze pokojowej*" spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych, w dyscyplinie automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne, określone w art.13.1 ustawy z dnia

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | http://diamondized.eu

14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2017 poz. 1789) i wnioskuje o dopuszczenie Autora rozprawy do publicznej obrony.

Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz głęboką, wnikliwą dyskusję wyjaśniającą mechanizmy elektrochemicznej detekcji NO₂ w wyniku mieszania badanych materiałów, rekomenduję wyróżnienie tej rozprawy.

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz, prof. PG

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG

Kontakt:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG
Tel +48 58 3471503 | email: rbogdan@eti.pg.edu.pl
Fax +48 58 3471848 | <http://diamondized.eu>