

Wrocław, 08.08.2024

prof. dr hab. inż. Jarosław Domaradzki
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
Politechnika Wrocławska
50-372 Wrocław
ul. Janiszewskiego 11/17

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Biuro Rady Dyscypliny
Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika
i Technologie Kosmiczne
wpłynęło dnia 14.08.2024
nr zał.

Recenzja rozprawy doktorskiej

pt. " Badania nanostruktur sensorowych wykorzystujących hybrydowe receptory półprzewodnikowe na bazie kopolimerów blokowych do detekcji sub-ppm NO₂ w temperaturze pokojowej
autorstwa **mgra inż. Piotra Kałużyńskiego**

opracowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Śląskiej z dnia 02.07.2024 r.

1. Tematyka rozprawy

Tematyka rozprawy doktorskiej mgra inż. Piotra Kałużyńskiego dotyczy problematyki związanej z wykrywaniem tlenków azotu w zakresie niewielkich (poniżej 1 ppm) stężeń. W szczególności dwutlenek azotu (NO₂) jest jednym z najbardziej toksycznych gazów, którego obecność w stężeniu na poziomie pojedynczych ppm w powietrzu stanowi już zagrożenie dla zdrowia. Do istotnych zagrożeń związanych z tym gazem należy ryzyko wywołania wielu chorób układu oddechowego. Dlatego też, ważnym kierunkiem prac podejmowanych w laboratoriach na całym świecie jest opracowanie skutecznych metod detekcji, umożliwiających tzw. wczesne wykrywanie obecności w atmosferze, między innymi, gazów toksycznych, występujących w stężeniach, które mogą stanowić ostrzeżenie o potencjalnym zagrożeniu. Dzięki takiemu podejściu możliwa jest wcześniejsza prewencja i podjęcie działań zmierzających do usunięcia przyczyn potencjalnych zagrożeń i ich wcześniejsza eliminacja. Aby sprostać takiemu zadaniu konieczne jest dysponowanie skutecznymi narzędziami, w tym relatywnie tanimi i powszechnie dostępnymi urządzeniami zdolnymi do detekcji NO₂ w zakresie stężeń na poziomie sub-ppm.

Wyzwanie badawcze podjęte w ramach recenzowanej rozprawy dotyczy analizy właściwości gazoczułych, innowacyjnych, hybrydowych organiczno-nieorganicznych struktur, wytworzonych w oparciu o wybrane kompozycje kopolimerów blokowych w połączeniu z cienkowarstwowym tlenkiem cynku. Przedstawione w rozprawie badania znakomicie wpisują się w aktualny trend obserwowany w literaturze światowej, którego celem jest poszukiwanie nowych właściwości poprzez łączenie i modyfikowanie funkcjonalności poszczególnych składników takich hybryd. Wybrany kierunek badań pokazuje dobre rozeznanie Autora rozprawy w aktualnej tematyce związanej z obszarem detekcji gazów. Opisane w rozprawie wyniki, stanowią kontynuację badań realizowanych w Katedrze Optoelektroniki Wydziału Elektrycznego Politechniki Śląskiej, w których Autor brał udział. Celem tych prac było poszukiwanie skutecznych materiałów, zarówno nieorganicznych, jak i organicznych, o możliwości detekcji stężeń NO₂ w zakresie sub-ppm. Prowadzone prace dotyczyły również poszukiwania możliwości wyeliminowania potrzeby dodatkowego, powszechnie stosowanego podgrzewania czujników do temperatury nawet kilkuset

stopni Celsjusza i wykorzystaniu aktywacji struktur czujnikowych oświetleniem za pomocą promieniowania z zakresu ultrafioletu.

2. Charakterystyka rozprawy

Rozprawa opracowana została w języku polskim. Formalnie składa się z 6 głównych rozdziałów, wykazu użytej bibliografii (nie ujętej w spisie rzeczy), spisu rysunków i tabel, suplementu do rozprawy, oraz wykazu dorobku naukowego Autora. Układ i kolejność prezentacji treści w kolejnych rozdziałach jest logiczna. Całość mieści się na 156 stronach maszynopisu. Od strony redakcyjnej rozprawa nie budzi zastrzeżeń. Autor posługuje się poprawnym stylistycznie i zrozumiałym językiem. Przedstawiona treść ilustrowana jest starannie przygotowanymi rysunkami zarówno zaczerpniętymi z literatury przedmiotu, jak i prezentującymi wyniki badań własnych.

Wprowadzenie w tematykę rozprawy stanowi rozdział pierwszy, w którym Autor nakreśla potrzeby oraz współczesne wyzwania związane z problematyką detekcji gazów o bardzo niskich stężeniach, tj. w zakresie poniżej pojedynczych ppm. Rozdział drugi, stanowi rozwinięcie zagadnień omówionych we wprowadzeniu, gdzie Autor skupia się na przedstawieniu kolejno, dostępnych technik pomiarowych, omówieniu parametrów czujników gazów a także na omówieniu materiałów obecnie stosowanych w detekcji dwutlenku azotu. Szczególna uwaga Autora w tej części rozdziału poświęcona została wybranym materiałom receptorowym stosowanym do detekcji niskich stężeń NO_2 w temperaturze pokojowej, w tym niedomieszkowany i domieszkowany tlenek cynku (ZnO), przewodzące polimery oraz ich hybrydy. Autor zwraca uwagę, że dzięki odpowiedniemu połączeniu w jednej strukturze, zalet zarówno materii organicznej, jak i nieorganicznej możliwe jest wytwarzanie czujników, które charakteryzują się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi, niż te, które wykazują poszczególne materiały z osobna. Między innymi, chodzi tu o większą wytrzymałość mechaniczną, większą odporność temperaturową czy też odporność na fotodegradację. Co więcej, łączenie materiałów o różnym typie przewodnictwa elektrycznego (dziurowym i elektronowym) daje możliwość tworzenia heterozłączy, co dzięki istnieniu wbudowanego ładunku przestrzennego dodatkowo może wpływać na polepszenie odpowiedzi sensorowej, tj. czułości i selektywności takich struktur hybrydowych na wybrane gazy.

Przegląd aktualnego stanu wiedzy opracowany został na podstawie 180 zacytowanych w tej części rozprawy prac, z czego ponad 3/4 opublikowana została w ostatnich 10 latach. Wśród zacytowanych prac, są także trzy pozycje literaturowe współautorstwa Autora rozprawy (poz. [130], [146], [165]). Bibliografia dobrana została właściwie i dobitnie świadczy o znajomości przez Autora współczesnej literatury i o aktualności podjętej tematyki. Przedstawiony przegląd stanowi rzetelne wprowadzenie, potwierdzając jednocześnie wiedzę i znakomite przygotowanie Autora, odpowiadające tematyce prowadzonych przez niego badań naukowych.

Motywacja, cele i tezy rozprawy przedstawione zostały w rozdziale trzecim. Podstawowym założeniem w pracy było opracowanie tanich, energooszczędnych a jednocześnie skutecznych i trwałych struktur czujnikowych przeznaczonych do detekcji niskiej koncentracji NO_2 . Aby sprostać temu zadaniu, Autor postanowił wykorzystać szczepione kopolimery blokowe na bazie P3HT oraz nanostrukturalny tlenek cynku – jako podstawę do wytworzenia struktur hybrydowych, a także strukturę chemorezystora – jako platformę czujnikową. Realizacja założonego celu wymagała rozwiązania wielu zagadnień badawczych. Dlatego, aby odpowiednio uporządkować i zaplanować harmonogram prac Autor postawił w rozprawie cztery szczegółowe cele badawcze, które obejmowały:

- analizę morfologii i właściwości gazoczułych wybranych materiałów składowych stosowanych do późniejszego wytworzenia struktur hybrydowych, tj. nanostrukturalnego ZnO oraz kopolimeru P3HT,
- analizę aktywacji mechanizmów sensorowych za pomocą pobudzenia światłem z zakresu UV,

- badania dotyczące dozowania i weryfikacji składu stosowanych mieszanin gazowych zawierających NO_2 w zakresie sub-ppm,
- analizę selektywności, wpływu wilgotności i stabilności długoczasowej wytworzonych struktur czujnikowych.

Poza wymienionymi celami Autor w tym miejscu stawia dwie tezy:

1. Możliwa jest poprawa parametrów sensorowych chemorezystancyjnych czujników sub-ppm NO_2 z receptorem w postaci półprzewodnikowych graftowanych kopolimerów blokowych, poprzez zastąpienie takiego receptora heterostrukturami hybrydowymi w postaci fizycznej mieszaniny graftowanego kopolimeru blokowego oraz nanostrukturalnego tlenku cynku.

2. Możliwa jest poprawa parametrów sensorowych chemorezystancyjnych czujników sub-ppm NO_2 z receptorem w postaci półprzewodnikowych receptorów z nanostrukturalnego tlenku cynku, poprzez zastąpienie takiego receptora heterostrukturami hybrydowymi w postaci fizycznej mieszaniny graftowanego kopolimeru blokowego oraz nanostrukturalnego tlenku cynku.

W kolejnym, czwartym rozdziale, przedstawione zostały techniki badawcze zastosowane w ramach rozprawy. Były to, między innymi: mikroskopowe (skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych) i optyczne (profilometria optyczna) metody analizy powierzchni, metody analizy składu chemicznego (spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia Ramana, spektroskopia Fourierowska w podczerwieni), czy też zaawansowane metody analityczne, jak spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), czy rezonansu jądrowego wodoru (H-NMR). W zakresie badań właściwości sensorowych Autor wykorzystywał stanowiska badawcze zestawione w rodzimej Katedrze, w których skonstruowaniu (jak można wywnioskować z treści rozprawy) Autor również brał udział.

Wyniki badań własnych przedstawione zostały w rozdziale piątym. Materiały potrzebne do wytworzenia badanych struktur czujnikowych syntezowane były we współpracy z Katedrą Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. W pierwszej kolejności Autor przedstawił wyniki badań wykonanych dla wybranych materiałów składowych, tj. tlenku cynku jako materiału o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego (rozd. 5.1) oraz kopolimerów blokowych P3HT – jako materiału typu p (rozd. 5.2).

W wypadku tlenku cynku, do badań przygotowane zostały cztery próbki (oznaczone A, B, C, D), wytworzone w sposób umożliwiający uzyskanie warstw o zróżnicowanej morfologii. Obserwacje powierzchni wytworzonych próbek, wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego pokazały, że w zależności od sposobu wytwarzania, uzyskano warstwy nanostrukturalnego tlenku cynku w postaci nanopłatków lub nanopłytek o grubości w zakresie od kilkunastu-kilkudziesięciu nanometrów do około 100 nm, tworzące formy przestrzenne o różnym kształcie, np. w postaci mostów, czy nanokwiatów o różnym stopniu rozwinięcia powierzchni. Wykonane dodatkowo badania EDS pozwoliły na wysunięcie wniosku, że najlepsze pokrycie powierzchni uzyskano z wykorzystaniem syntezy oznaczonej jako B i C. Dalsze testy adhezji pozwoliły wykazać, że ze względu na najmniejsze wymiary pojedynczych ziaren, a także ich kształt, najlepszym pokryciem i adhezją charakteryzował się tlenek cynku z syntezy B. Kolejne badania obejmowały analizę właściwości sensorowych. Badania odpowiedzi elektrycznej na pobudzenie wybranym gazem wykonano przy zastosowaniu czterech wersji konstrukcji czujnika międzypalczastego (IDT), przy czym analizie poddano struktury testowe charakteryzujące się różnym wymiarem szerokości użytych elektrod i odległości między nimi ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ i $5\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$). W badaniach użyto komorę pomiarową oraz system dozowania gazów i danych pomiarowych własnej konstrukcji. Testy polegały na podaniu

na przemian gazu nośnego (azotu lub powietrza syntetycznego) a następnie odpowiedniej mieszaniny gazu nośnego oraz analitu gazowego o zadanym stężeniu.

Przeprowadzone badania pokazały, że największą zmianę rezystancji na pobudzenie NO_2 o stężeniu 25 ppb zarówno w azocie, jak i w powietrzu wykazywały nanostrukturalne warstwy ZnO przygotowane w syntezie B. Jednocześnie Autor zwrócił uwagę, że badania przeprowadzone w atmosferze zawierającej tlen wykazały, że regeneracja struktur (powrót do wyjściowych parametrów struktury) trwa znacznie dłużej niż w atmosferze beztlenowej. Autor konkluduje, że konieczne jest zastosowanie metod umożliwiających poprawę otrzymanych wyników, w szczególności czasu regeneracji badanych warstw. Z tego powodu dalsze badania wykonywane były przy dodatkowej aktywacji z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego. W eksperymencie zastosowano diodę LED o długości fali emisji w zakresie 380 nm – 420 nm. Stwierdzono, że oświetlenie badanych struktur ZnO znacząco wpływa na zmianę (zmniejszenie) ich rezystancji, proporcjonalnie do natężenia stosowanego oświetlenia. Wykonane pomiary sensorowe pokazały, że najbardziej powtarzalne odpowiedzi uzyskano dla struktur sensorowych ZnO typu B i C, przy czym warstwa ZnO typu B ponownie charakteryzowała się najwyższą stabilnością pracy i największą wartością odpowiedzi na pobudzenie niskim stężeniem NO_2 . Struktury ZnO typu B i C przebadano także pod kątem selektywności przy zastosowaniu takich gazów, jak CO_2 i NH_3 . Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że wytworzone struktury charakteryzują się względnie wysoką selektywnością. Dla przykładu, wykazywały o ponad rząd mniejszą odpowiedź na pobudzenie mieszaniną ze stukrotnie większą koncentracją testowanego gazu względem NO_2 . Dodatkowo wykonane badania starzeniowe oraz badania wpływu wilgoci na odpowiedzi gazowe badanych struktur pokazały, że po pierwsze, rezystancja bazowa struktur ZnO wzrastała wraz z upływem czasu, a ponadto, rezystancja bazowa wyznaczona w warunkach suchych (tj. $\text{RH} = 6\%$) była o około połowę mniejsza niż wyznaczona w warunkach mokrych ($\text{RH} = 50\%$).

Autor wyznaczył także granicę wykrywalności NO_2 dla badanego nanostrukturalnego ZnO . Dla warstw bezpośrednio po naniesieniu, granica ta wynosiła 2,1 ppb, zaś po upływie 4 tygodni wartość ta zwiększyła się do 4,8 ppb.

Podsumowując wyniki zebrane w tej części rozprawy Autor konkluduje, że najlepsze parametry uzyskano dla warstw ZnO przygotowanych z wykorzystaniem syntezy typu B naniesionych na podłoże przetwornika IDT w konfiguracji $3 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Struktura ta została wytypowana do dalszych badań i przygotowania struktury hybrydowej.

Wyniki dotyczące badania pojedynczych warstw graftedowanych kopolimerów przewodzących zamieszczone zostały w rozdziale 5.2. Schemat przeprowadzonych eksperymentów dla tych warstw był identyczny z metodyką przyjętą w odniesieniu do warstw ZnO . Badaniami objęto cztery próbki, które różniły się sposobem przygotowania oraz rodzajem doszczepionej grupy funkcyjnej do głównego łańcucha polimetylosiloksanowego, oznaczone w pracy jako: SilPEG H, SilPEG CH, DodecSIL H, DodecSIL CH, gdzie H i CH oznacza odpowiednie frakcje heksanową i chloroformową.

W pierwszej kolejności, Autor wykonał pomiary spektroelektrochemiczne. Badania te umożliwiły wyznaczenie widm, na podstawie których Autor skonkludował, że jako materiał receptorowy do wykrywania niskich stężeń NO_2 o najdłuższej żywotności, najbardziej odpowiedni będzie materiał DodecSIL. Bazując na tych wynikach, Autor stwierdza również, że ze względu na absorpcję promieniowania przez polimer, która prowadzi do jego przyspieszonej degradacji, do dalszych testów, w których struktura sensora będzie dodatkowo aktywowana promieniowaniem optycznym, najbardziej odpowiednia będzie długość fali 393 nm.

Badania morfologii i ukształtowania powierzchni wykonane za pomocą profilometrii optycznej oraz mikroskopii skaningowej i sił atomowych potwierdziły równomierne pokrycie struktur czujników IDT za pomocą przygotowanych polimerów.

Badania odpowiedzi struktur wykonane dla pobudzenia NO_2 o różnym stężeniu w azocie pokazały, że najwyższymi wartościami odpowiedzi wykazał się materiał SilPEG CH. Na

podstawie wyznaczonych krzywych kalibracji Autor oszacował próg detekcji NO₂ w atmosferze beztlenowej na 30 ppb. Badania wykonane przy dodatkowej aktywacji promieniowaniem UV pokazały, że aktywacja ta zwiększa czułość obu badanych typów polimerów, jak również skraca czas odpowiedzi nie powodując jednak zauważalnej poprawy czasu regeneracji.

Badania wykonane w atmosferze powietrza syntetycznego pokazały, że w warunkach „ciemnych” odpowiedzi obu polimerów na pobudzenie NO₂ o różnym stężeniu były znacznie wyższe od tych uzyskanych w atmosferze samego azotu. Po dodatkowym oświetleniu zaobserwowano jednak znaczące zmniejszenie odpowiedzi badanych struktur. Oświetlenie wpływało także na poprawę stabilności, zmniejszenie dryftu linii bazowej i szybszą regenerację. Na podstawie wykreślonych krzywych kalibracji, Autor oszacował granicę wykrywalności NO₂ w warunkach pomiaru w syntetycznym powietrzu i przy dodatkowym oświetleniu UV próbek polimerowych na 40 ppb. Podobnie, jak w przypadku badań w samym azocie, Autor konkluduje, że najlepszymi parametrami jako warstwa gazoczuła na niskie wartości stężeń NO₂ reaguje warstwa polimeru SilPEG CH, która została wytypowana do dalszych badań i wytworzenia struktury hybrydowej.

Poza wykonanymi badaniami i analizą właściwości sensorowych na pobudzenie NO₂ warstw wybranych polimerów, cenną część rozprawy stanowi dyskusja nad mechanizmem aktywacji tych warstw światłem z zakresu UV oraz samym mechanizmem detekcji NO₂, która umożliwiła wyjaśnienie otrzymanych wyników eksperymentalnych. Przeprowadzone badania pokazały, że aktywacja światłem UV znacząco poprawia dynamikę odpowiedzi i regeneracji struktur w atmosferze powietrza i przyczynia się do zmniejszenia krótkoterminowego dryftu linii bazowej. Autor stwierdza, że poprawę stabilności długoczasowej warstw polimerowych można spodziewać się w wyniku ich dalszej funkcjonalizacji, w tym, w szczególności wskutek zastosowania dodatków w postaci wybranych tlenków metali, np. tlenku cynku.

Właściwe badania, będące podstawą do weryfikacji postawionych w rozprawie tez, Autor przedstawił w rozdziale 5.3. Badania te dotyczyły wyników analiz dla hybrydowych struktur wykonanych z blend nanostrukturalnego ZnO z syntezy B i kopolimerów SilPEG i DodecSIL. Badania odpowiedzi sensorowych wykonano dla analitu gazowego rozcieńczanego do pożądaných stężeń w atmosferze powietrza syntetycznego. Na podstawie wykonanych badań Autor stwierdził, że zastosowanie kopolimeru z frakcją heksanową (H), umożliwiło poprawę długoterminowej stabilności linii bazowej w porównaniu do samego ZnO. Jednocześnie, odpowiedź tego czujnika wskazywała na dominujący charakter odpowiedzi, typowej dla czujników typu n. Odmiennym charakterem odpowiedzi Autor zaobserwował w wypadku frakcji chloroformowej (CH). Świeżo naniesione struktury wykazywały przewodnictwo dziurowe (p), które w miarę upływu czasu starzenia wykazywały zmianę typu przewodnictwa z typu p na typ n. Granica wykrywalności dla struktury ZnO/SilPEG H oszacowana została przez Autora na 50 ppt (0,05 ppb) dla warstw świeżo osadzonych. Otrzymana wartość jest porównywalna a nawet niższa do wartości prezentowanych w literaturze. Po upływie czasu starzenia (4 tygodnie) wartość ta zwiększyła się do 5 ppb, co jednak nadal wskazuje na bardzo małe wartości stężeń możliwych do wykrycia przez tego typu struktury. Testy selektywności wykonane dla obu stosowanych typów polimerów pokazały również bardzo dobrą czułość skrośną na pobudzenie wodorem, amoniakiem, metanem oraz na parę izopropanolu.

Dalsze analizy przedstawiane w rozprawie obejmowały dyskusję nad mechanizmem działania wytworzonych struktur hybrydowych. Autor stwierdza, że obserwowane odpowiedzi sensorowe silnie zależą od rodzaju użytej frakcji (heksanowej lub chloroformowej) oraz od tego, czy badania wykonywane były w atmosferze suchej, czy o podwyższonej wilgotności. Podsumowując wyniki otrzymane w tej części rozprawy Autor słusznie konkluduje, że wytwarzanie struktur hybrydowych na bazie kompozytów organiczno-nieorganicznych nie zawsze musi przynosić same korzyści względem wybranych parametrów sensorowych. Obserwowana przez Autora przeciwna tendencja odpowiedzi sensorowej ZnO oraz polimerów na pobudzenie NO₂, prowadzi do konkurencji, co finalnie może doprowadzić do obniżenia skuteczności detekcji dla takich struktur

hybrydowych w porównaniu do odpowiedzi obserwowanych dla samych materiałów składowych. Dobierając odpowiednie materiały receptorowe, oraz stosując dodatkowe czynniki, jak np. pobudzenie światłem UV, możliwa jest jednak stabilizacja i otrzymanie bardzo czułych struktur sensorowych.

Podsumowanie wyników badań otrzymanych dla wybranych struktur sensorowych wytworzonych na bazie ZnO B, SilPEG oraz hybrydy ZnO/SilPEG przedstawiono w rozdziale 6. Zestawienie porównywanych parametrów przedstawiono w postaci tabelarycznej, co znacznie ułatwia czytelnikowi bezpośrednie wyciągnięcie konkluzji odnośnie właściwości badanych materiałów. Na podstawie tego zestawienia Autor stwierdza, że porównując właściwości samego kopolimeru blokowego ze strukturą hybrydową ZnO/SilPEG jako materiałów receptorowych, struktura hybrydowa, cechuje się bardzo dobrymi lub wręcz doskonałymi parametrami użytkowo-eksploatacyjnymi, tj. adhezją, łatwością aplikacji i odpornością mechaniczną, daje wyższe wartości odpowiedzi na bardzo niskie koncentracje (100 ppb) NO₂ a także spowalnia proces starzenia warstwy receptorowej, zarówno w warunkach suchych, jak i o podwyższonej wilgotności, tym samym istotnie poprawiając parametry sensorowe. Zastąpienie receptora polimerowego receptorem hybrydowym pozwoliło na znaczne zwiększenie czułości detekcji, z 40 ppb (dla kopolimeru blokowego SilPEG) do 0,05 ppb dla rozwiązania hybrydowego oraz utrzymało próg detekcji dla postarzonego receptora na poziomie 5 ppb. Ponadto zastosowanie rozwiązania hybrydowego poprawiło czasy odpowiedzi i regeneracji, dryf linii bazowej oraz selektywność.

Z kolei w odniesieniu do warstwy receptora ZnO, zastosowanie struktury hybrydowej umożliwiło poprawę odpowiedzi czujnika przy bardzo niskiej koncentracji (100 ppb) NO₂ w powietrzu syntetycznym i warunkach wilgotnych w pomiarach długoczasowych. Ponadto zaobserwowano stabilizację dryfu linii bazowej zarówno w warunkach suchych jak i wilgotnych. Zauważono również, że atmosfera gazowa o RH = 50% poprawia dynamikę odpowiedzi i regeneracji receptora hybrydowego oraz jego selektywność. Struktura hybrydowa charakteryzowała się także znacznie lepszą adhezją oraz odpornością mechaniczną.

Tym samym Autor udowodnił obie, postawione w rozprawie tezy badawcze.

3. Uwagi i pytania szczegółowe

Jak wspomniałem wcześniej, od strony redakcyjnej praca została przygotowana bardzo starannie, wręcz wzorcowo. Do niewielkich mankamentów zaliczyłbym jedynie brak komentarza w tekście do Tabeli 1, brak objaśnień skrótów występujących w tej tabeli w tym miejscu w pracy oraz w spisie użytych w pracy akronimów, czy też fakt trzykrotnego powtórzenia tego samego wzoru (26, 30, 38) określającego odpowiedź sensora na pobudzenie analitem gazowym. Strona merytoryczna rozprawy także nie budzi zastrzeżeń. Autor przedstawił wyniki zrealizowanych badań wraz z ich rzetelną analizą i dyskusją prowadzącą w efekcie do potwierdzenia założonych w rozprawie tez. W trakcie lektury rozprawy nasunęły mi się jednak pewne pytania:

- proszę o komentarz do rys. 64, tj. proszę o wyjaśnienie nieliniowego przebiegu charakterystyki I-V dla SilPEG H w porównaniu do charakterystyki I-V wyznaczonej dla ZnO (rys. 42),

- czy fakt przetrzymywania przygotowanego materiału polimerowego przez około rok do chwili wykonywania pomiarów sensorowych mógł mieć wpływ na otrzymane wyniki?

- jaki był udział kandydata w badaniach SEM, EDS, Ramana, EPR, AFM, czy w badaniach optycznych. Czy kandydat miał bezpośredni dostęp do tej aparatury, samodzielnie wykonywał badania i analizy?

- czy badane były właściwości elektryczne (np. I-V) heterozłącza ZnO/polimer?

- czy Autor pokusiłby się o ilustrację mechanizmów właściwości sensorowych wytworzonych heterozłączy, w oparciu o analizę procesów zubożania bądź wzbogacania obszaru złączeniowego w wyniku reakcji na pobudzenie NO₂ z wykorzystaniem modelu pasmowego heterozłącza?

4. Osiągnięcia zawarte w rozprawie

Do niewątpliwych osiągnięć Kandydata przedstawionych w rozprawie można zaliczyć:

- opanowanie warsztatu doświadczalnego i naukowego związanego z:
 - technologią warstw receptorowych na bazie ZnO, funkcjonalizowanych kopolimerów blokowych oraz struktur hybrydowych typu tlenek nieorganiczny – polimer,
 - badaniem i analizą wybranych właściwości (np. morfologicznych, powierzchni, materiałowych) wytworzonych struktur,
 - wieloparametrową analizą właściwości sensorowych na pobudzenie NO₂ o niskim stężeniu, w tym przy zastosowaniu dodatkowego pobudzenia promieniowaniem UV,
- analizę procesów degradacji warstw w warunkach suchych i o podwyższonej wilgotności,
- dyskusję wpływu oświetlenia promieniowaniem z zakresu UV na mechanizm sensorowy w badanych strukturach,
- dyskusję mechanizmów działania sensorów hybrydowych,
- wykazanie możliwości wytwarzania sensorów niskich stężeń NO₂, które do poprawnego i skutecznego działania nie wymagają dodatkowej aktywacji przez podgrzewanie.

Zamieszczone w rozprawie oryginalne wyniki badań, częściowo już zostały opublikowane w literaturze o zasięgu międzynarodowym i stanowią istotny wkład w dyscyplinę, w której kandydat ubiega się o nadanie stopnie doktora.

Podsumowując stwierdzam, że Kandydat opanował warsztat doświadczalny i naukowy związany z technologią i badaniem właściwości sensorowych struktur hybrydowych na bazie tlenku cynku i graftowanych kopolimerów blokowych a samą recenzowaną rozprawę oceniam jako bardzo wartościową. Dodatkowo, należy stwierdzić, że przedstawione i przetestowane w ramach rozprawy konstrukcje czujnikowe wykazują spory potencjał komercjalizacyjny.

5. Wniosek końcowy

W świetle przedstawionych wyników badań i analiz wykonanych przez Kandydata należy uznać, że przedstawiony w rozprawie cel naukowy został osiągnięty oraz, że postawione tezy zostały udowodnione. W kontekście zapisów Ustawy stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje na wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydata w zakresie dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne. Zrealizowana rozprawa pokazuje, że Kandydat opanował umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych zarówno w zakresie planowania i wykonywania eksperymentów naukowych, jak i krytycznej analizy stanu wiedzy i dysertacji naukowej otrzymanych wyników.

W oparciu o zapisy art. 14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz 1789, z późn. zm.), a także § 6 ust. 1 rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261), w związku z art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669, z późn. zm.) stwierdzam, że opiniowana praca pt. *Badania nanostruktur sensorowych wykorzystujących hybrydowe receptory półprzewodnikowe na bazie kopolimerów blokowych*

do detekcji sub-ppm NO_2 w temperaturze pokojowej, autorstwa mgra inż. Piotra Kałużyńskiego spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania.

Jarostaw Domawicki

Jednocześnie, mając na uwadze,

- moją bardzo pozytywną opinię na temat rozprawy,
- wysoką wartość merytoryczną przeprowadzonych oryginalnych badań oraz uzyskanych wyników,
- jak również opublikowanie przez Kandydata części wyników w postaci dwóch artykułów w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, gdzie Kandydat jest pierwszym autorem:

1. **Kałużyński P.**, Kępska K., Maciuch M., Maciak E., Stolarczyk A., Procek M., Jarosz T.: Effect of ultraviolet activation on sub-ppm NO_2 sensing dynamics of poly(3-hexylthiophene)-bearing graft copolymers, *Sensors*, 2022, vol. 22, nr 24, s.1-17,

2. **Kałużyński P.**, Procek M., Stolarczyk A.: Impact of UV radiation on sensing properties of conductive polymer and ZnO blend for NO_2 gas sensing at room temperature, *Photonics Letters of Poland*, 2019, vol. 11, nr 3, s.69-71.

a także trzech artykułów w recenzowanych materiałach pokonferencyjnych wydawnictwa SPIE:

1. **Kałużyński P.**, Procek M., Stolarczyk A.: Influence of near UV radiation on organic thin film transistor based on conductive polymer and ZnO thin films blend, *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*, 2019, vol. 11204, Bellingham, SPIE - The International Society for Optics and Photonics, s.112040L-1 - 112040L-6, ISBN 978-1-5106-3150-2,

2. **Kałużyński P.**, Opilski Z., Stolarczyk A., [i in.]: Spectroscopic ellipsometry measurements and nanocharacterization of conductive graft copolymer thin films, *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*, 2018, vol. 10808, Bellingham, SPIE - The International Society for Optics and Photonics, s.art. no. 108080U 1-6, ISBN 978-1-5106-2203-6,

3. **Kałużyński P.**, Procek M., Stolarczyk A., Maciak E.: Study of blended conductive graft copolymer with graphite oxide thin films deposited using spin coating method for gas sensing and photovoltaic applications, *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*, 2017, vol. 10455, Bellingham, SPIE - The International Society for Optics and Photonics, s.art. no. 104550U, ISBN 9781510613911,

wnioskuję o wyróżnienie rozprawy autorstwa mgra inż. Piotra Kałużyńskiego , pt. *Badania nanostruktur sensorowych wykorzystujących hybrydowe receptory półprzewodnikowe na bazie kopolimerów blokowych do detekcji sub-ppm NO_2 w temperaturze pokojowej.*

Jarostaw Domawicki