

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja TRAWKI „Detekcja gazów czujnikami rezystancyjnymi przy zmianach ich temperatury pracy lub oświetleniu promieniowaniem UV”, wykonana dla Rady Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej na podstawie uchwały wwym. Rady i pisma prodziekana ds. badań Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej, dra hab. inż. Piotra PŁOTKI nr WETI.NB.220.2017 z dnia 16.05.2017r.**

**1. Jaki jest problem naukowy (teza) rozprawy i czy został on trafnie i jasno sformułowany?**

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Macieja TRAWKI „*Detekcja gazów czujnikami rezystancyjnymi przy zmianach ich temperatury pracy lub oświetleniu promieniowaniem UV*” dotyczy redukcji ograniczeń związanych z wykorzystaniem rezystancyjnych czujników gazu do wykrywania obecności i określenia stężeń różnych gazów dzięki zastosowaniu nowych materiałów gazoczułych, których właściwości fizyczne mogą być modulowane przez zmianę temperatury warstwy czujnikowej lub jej oświetlenie promieniowaniem nadfioletowym. Dodatkowo, do charakteryzacji prototypowych (warstwy gazoczułe to  $WO_3$  domieszkowane złotem, kompozyt  $TiO_2$  i grafenu lub  $NiO$ ) oraz komercyjnych (opartych na  $SnO_2$ ) rezystancyjnych czujników gazu wykorzystano nie tylko zmiany rezystancji stałoprądowej, ale także zmiany jej fluktuacji w zakresie niskich częstotliwości (typowo do kilkunastu kHz). Celem badań realizowanych w ramach rozprawy była ocena możliwości zwiększenia selektywności i czułości określenia wybranych gazów za pomocą metody fluktuacji rezystancji czujników w połączeniu ze zmianą modulacji warunków pracy czujników za pomocą promieniowania UV oraz metody *sample-and-hold* dla wybranych czujników komercyjnych.

Autor postawił dwie tezy:

1. Zastosowanie promieniowania UV pozwala zwiększyć czułość detekcji wybranych gazów o względnie małych stężeniach czujnikami wykonanymi z warstw  $WO_3$  lub  $TiO_2$ , w których występuje zjawisko fotokatalizy.
2. Analiza fluktuacji rezystancji oraz rezystancji stałoprądowej podgrzewanego czujnika podczas procesów desorpcji badanych cząstek gazów umożliwia ich skuteczniejszą detekcję.

Aby dowieść prawdziwości powyższych tez i zrealizować główny cel rozprawy Autor sformułował trzy szczegółowe cele pracy:

1. Opracowanie układu do pomiarów zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów przy zmianach temperatury i oświetlenia promieniowaniem UV.
2. Przeprowadzenie pomiarów fluktuacji rezystancji prototypowych czujników gazów wykonanych z warstw  $WO_3$  lub  $TiO_2$  oświetlanych promieniowaniem UV o wybranych długościach fal i ocena możliwości detekcji wybranych gazów.
3. Przeprowadzenie pomiarów fluktuacji rezystancji czujników wykonanych z warstwy  $SnO_2$  przy zmianach temperatury pracy czujnika i ocena możliwości detekcji wybranych gazów.

Uważam, że na bazie dotychczasowego stanu wiedzy na temat rezystancyjnych czujników gazu problem został sformułowany poprawnie.

## **2. Czy Autor rozwiązał postawiony problem i czy użył do tego właściwych metod dowodząc, że posiadał umiejętności związane z metodyką i metodologią prowadzenia badań naukowych?**

W rozprawie doktorskiej mgr inż. Macieja TRAWKI dominują aspekty eksperymentalne, głównie związane z opracowaniem odpowiedniego systemu pomiarowego (i to zarówno od strony układowej jak i programowej) oraz charakteryzacją w opracowanym i wykonanym systemie prototypowych (warstwy gazoczułe to  $\text{WO}_3$  domieszkowane złotem, kompozyt  $\text{TiO}_2$  i grafenu lub  $\text{NiO}$ ) oraz komercyjnych (opartych na  $\text{SnO}_2$ ) rezystancyjnych czujników gazu.

Do najważniejszych oryginalnych osiągnięć Autora zaliczam:

- zaprojektowanie i zrealizowanie układu, który umożliwił detekcję gazów za pomocą czujników rezystancyjnych z wykorzystaniem pomiarów fluktuacji wartości ich rezystancji; dodatkowo układ umożliwia modulowanie temperatury pracy czujnika jak też zmianę intensywności i długości fali promieniowania UV (a w zasadzie promieniowania na granicy bliskiego nadfioletu i widzialnego) padającego na granicę warstwy gazoczułej; przygotowany układ pozwolił także ocenić możliwość detekcji gazów przez pomiar fluktuacji rezystancji czujnika w czasie uwalniania cząstek gazu z zewnętrznej atmosfery, zaadsorbowanych w warstwie gazoczułej, za pomocą tzw. metody *sample-and-hold*;

- wykazanie, że przez wykorzystanie promieniowania UV, wywołującego efekt fotokatalityczny w warstwach gazoczułych opartych na  $\text{WO}_3$  domieszkowanym złotem lub kompozycie nanoziarnistego  $\text{TiO}_2$  i grafenu, możliwe jest zwiększenie czułości tych warstw na małe stężenia niektórych gazów, np. etanolu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) lub metanu ( $\text{CH}_4$ ) – w wypadku warstw gazoczułych opartych na  $\text{WO}_3$  domieszkowanym złotem efekt ten wstępuje przy pomiarze rezystancji stałoprądowej a nie pomiarów fluktuacji rezystancji czujnika; dla czujników wykonanych z kompozytu nanocząstki  $\text{TiO}_2$  + grafen uzyskuje się zwiększenie czułości sensora w zakresie małych koncentracji  $\text{NO}_2$ ;

- wykazanie poprawy czułości i selektywności detekcji (na przykładzie etanolu i amoniaku) komercyjnego czujnika TGS 816 firmy Figaro dzięki zastosowaniu metody pomiaru fluktuacji rezystancji czujnika podczas uwalniania gazów zaadsorbowanych w jego strukturze (zmiany gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia są znacznie silniejsze niż zmiany jego rezystancji stałoprądowej); w wypadku czujnika opartego na  $\text{NiO}$  udowodniono, że czułość detekcji za pomocą analizy fluktuacji rezystancji rośnie przy zmniejszającej się grubości warstwy gazo czułej, gdyż w objętości czujnika występuje wówczas mniejsza liczba nośników odpowiedzialnych za generowanie w niej szumu typu  $1/f$ .

## **3. Czy tematyka rozprawy jest aktualna lub dostatecznie ważna?**

Zanieczyszczenie środowiska to jeden z najważniejszych problemów, z jakimi styka się obecnie ludzkość. Potrzebne są więc czujniki do szybkiej i dokładnej kontroli poziomu skażenia gleby, wody i atmosfery oraz do sterowania procesami technologicznymi. Standardowe pomiary instrumentalne wymagają wyszkolonego personelu, drogiej aparatury oraz żmudnego i czasochłonnego przygotowania próbki. Natomiast pomiary z zastosowaniem czujników są proste, tanie i zapewniają szybką odpowiedź. Prace nad czujnikami gazu rozpoczęto już na początku dwudziestego wieku. Pierwszy czujnik katalityczny opracowano w 1923 roku ale praktycznie zastosowano czterdzieści lat później. W latach pięćdziesiątych ub. wieku zauważono, że adsorpcja gazów na powierzchni półprzewodników może powodować znaczne zmiany ich konduktancji. To zjawisko jest podstawą działania chemicznych rezystancyjnych czujników gazu – obecnie bardzo popularnych ale nadal niesłychanie intensywnie badanych tak pod kątem stosowania nowych rozwiązań materiałowo-technologiczno-konstrukcyjnych jak i opracowania nowych metod pomiarowych. Z tego punktu widzenia tematyka rozprawy jest aktualna i

dostatecznie ważna. Autor udowadnia to w krótkim, siedmiostronicowym wstępie. Należy przy tym podkreślić, że w badaniach wykorzystano czujniki komercyjne jak i warstwy czujnikowe przygotowane we współpracy z Uppsala University ze Szwecji (warstwy kompozytowe  $\text{TiO}_2$  + grafen, warstwy NiO) oraz Universitat Rovira i Virgili z Hiszpanii (warstwy  $\text{WO}_3$  domieszkowane złotem). Recenzentowi zabrakło w tym bardzo skondensowanym przeglądzie literaturowym wskazania, że tematyka rozprawy, szczególnie jej część związana z detekcją gazów na podstawie pomiarów fluktuacji rezystancji czujników, ma swoje źródło nie tylko w pracach kilku czołowych ośrodków naukowych ale i w wcześniejszej działalności prof. Janusza Smulko, promotora niniejszej rozprawy, i skupionej wokół niego grupy badawczej (np. brak w spisie literatury odniesienia do rozprawy doktorskiej dra Mateusza Kotarskiego).

#### **4. Na czym polega oryginalny dorobek Autora i jakie jest znaczenie poznawcze lub przydatność praktyczna dla nauki bądź techniki?**

Problem postawiony w rozprawie został rozwiązany oryginalnie. Należy podkreślić, że zadania, które realizował Autor, były pracochłonne. Z uwagi na dominujący doświadczalny charakter rozprawy wymagały one dużej praktycznej wiedzy inżynierskiej, zarówno z zakresu układów elektronicznych, miernictwa elektronicznego jak i informatyki stosowanej. Ale wymagały też posiłkowania się zaawansowaną wiedzą teoretyczną z zakresu interpretacji zjawisk fizykochemicznych zachodzących na powierzchni warstw gazoczułych. Przeprowadzone prace konstrukcyjne, pomiary i analizy wyników dowodzą umiejętności posługiwania się Doktoranta szerokim i zaawansowanym aparatem badawczym, niezbędnym do zrealizowania tej interdyscyplinarnej rozprawy doktorskiej, łączącej problematykę metrologiczną, informatyczną i fizykochemiczną. Świadczą one także o rzetelności stawianych wniosków. Na uwagę zasługuje również dociekliwość i cierpliwość Doktoranta przy budowie i usprawnianiu stanowiska oraz wykonywaniu eksperymentów.

Stwierdzam zatem, że Autor z powodzeniem rozwiązał postawione zagadnienia przy użyciu właściwych metod i narzędzi, a przyjęte założenia są merytorycznie uzasadnione.

#### **5. Czy rozprawa świadczy o dostatecznej wiedzy Autora, wiedzy na zaawansowanym poziomie, o charakterze podstawowym dla dziedziny nauk technicznych oraz o charakterze szczegółowym, odpowiadającej obszarowi prowadzonych badań naukowych?**

Analiza źródeł jest oparta na 81 publikacjach (w tym 12 współautorstwa mgra M. TRAWKI). Pomijając prace współautorskie można stwierdzić, że około połowa z nich została opublikowana w ostatnich dziesięciu latach. Dodatkowo należałoby wspomnieć o pewnej liczbie pozycji, do których odnosi się Autor w publikacjach dołączonych do pracy, które nie zostały wymienione przez Autora w przewodniku po jego dotychczasowych osiągnięciach naukowych. Są to prace ściśle związane z tematyką rozprawy – odnoszące się do występujących w niej aspektów badań podstawowych jak i o charakterze utylitarnym. Można zatem stwierdzić, że rozprawa dobrze świadczy o ogólnej wiedzy Autora w zagadnieniach związanych z rezystancyjnymi czujnikami gazu, w szczególności za sprawami ich pomiaru i analizy uzyskanych wyników.

#### **6. Czy rozprawa obejmuje najnowsze osiągnięcia nauki i świadczy o znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej, której dotyczy?**

Jak już wspomniałem wyniki prac własnych Doktoranta zostały poprzedzone krótkim ale w miarę rzetelnym, choć nie pozbawionym wad, przeglądem zagadnień związanych z problematyką rozprawy.

Analiza źródeł jest oparta na 81 publikacjach (w tym 12 współautorstwa mgra M. TRAWKI). Pomijając prace współautorskie można stwierdzić, że około połowa z nich została opublikowana w ostatnich dziesięciu latach. Świadczy to o umiejętności korzystania przez Doktoranta z istniejącej wiedzy i, co ważniejsze, wyciągania z niej właściwych wniosków. Należy przy tym jeszcze raz zauważyć, że tematyka rozprawy jest aktualna i ważna tak z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego.

## 7. Jakie są wady i słabe strony rozprawy?

Poniżej chcę się odnieść do strony formalnej i redakcyjnej pracy. Rozprawa została przygotowana jako stosunkowo krótkie omówienie zagadnień związanych z podstawowym celem pracy tj. oceną możliwości zwiększenia selektywności i czułości określenia wybranych gazów za pomocą metody fluktuacji rezystancji czujników w połączeniu ze zmianą modulacji warunków pracy czujników za pomocą promieniowania UV oraz metody *sample-and-hold* dla wybranych czujników komercyjnych. Jest to forma rzadko dotychczas stosowana w nauce polskiej ale znana recenzentowi z kilku recenzji na potrzeby uczelni z krajów skandynawskich. Częściowo jest też zliżona do autoreferatu stosowanego w postępowaniach habilitacyjnych. Opracowanie jest stosunkowo krótkie, gdyż liczy 66 stron (po kolei są to: wykaz skrótów i oznaczeń, spis treści, 5 rozdziałów merytorycznych – wstęp, cel i tezy pracy, charakterystyka badanych warstw gazo czułych, badania eksperymentalne, podsumowanie, bibliografia licząca 81 pozycji oraz trzystronicowy dodatek zatytułowany „Schemat zasadniczy układu kontrolera systemu pomiarowego”). Następnie Autor załącza 9 opublikowanych prac dotyczących tematyki pracy, których jest współautorem (w spisie literatury znajduje się 12 prac, których współautorem jest mgr inż. Maciej TRAWKA). Każda załączona publikacja poprzedzona jest informacją o samodzielnym wkładzie Autora rozprawy w powstanie tej publikacji. Autor dołącza też oświadczenia 15 współautorów jednej lub kilku prac ze wspomnianej listy 9 prac stanowiących integralną część rozprawy.

Spośród 12 prac współautorstwa mgra inż. Macieja TRAWKI (czterokrotnie jest on wymieniony jako pierwszy autor) aż 6 opublikowano w czasopismach indeksowanych na „liście filadelfijskiej”. Dlatego z przykrością zauważam, że w tekście rozprawy znalazło się kilka istotnych uchybień merytorycznych, o których wyjaśnienie będę prosił podczas publicznej obrony. I tak:

- Na s. 15 Autor stwierdza „*Tlenki metali nie są przewodnikami.*” – jest to nadmierne uproszczenie; wprawdzie zdecydowana większość tlenków prostych lub złożonych to półprzewodniki lub dielektryki jednak jest pewna grupa tlenków charakteryzujących się przewodnictwem metalicznym (stosunkowo mała rezystywność, dodatnia wartość temperaturowego współczynnika rezystywności) – są to np. tlenki proste  $\text{RuO}_2$  i  $\text{IrO}_2$  (o strukturze rutylu) lub tlenki złożone  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  lub  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6+x}$  (o strukturze pyrochloru), wymienione tlenki odgrywają istotną rolę w technologii grubowarstwowej, gdyż stanowią fazę funkcjonalną cermetowych rezystorów grubowarstwowych.
- Niepokój recenzenta budzą dane zamieszczone na s. 32, zgodnie z którymi do uzyskania odpowiedniej temperatury (gradientu temperatury, przy założeniu, że temperatura otoczenia  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ) warstwy gazoczułej należy do grzejnika dostarczyć następującą moc elektryczną

$P_h$ [W]	0,7	0,9	1,2
$\Delta T = T_h - T_0$ [ $^\circ\text{C}$ ], ( $T_h$ ) [ $^\circ\text{C}$ ]	80, (100)	130, (150)	180, (200)

Jest to funkcja nieliniowa i zgodnie z tymi danymi, aby uzyskać gradient temperatury wynoszący  $80^\circ\text{C}$  należy na grzejniku wydzielić moc 0,7 W a przy zwiększeniu tej mocy o 0,5 W gradient temperatury wzrasta aż o  $100^\circ\text{C}$ . Jest to w sprzeczności zarówno z danymi pokazanymi na rys. 2 w

pracy [49] jak i z analizą mechanizmów odprowadzania ciepła (konwekcja, przewodzenie, radiacja), gdzie np. radiacja staje się coraz bardziej istotna przy wzroście temperatury, co powoduje, że uzyskanie większego gradientu wymaga większego niż proporcjonalny przyrostu mocy wydzielanej w grzejniku.

- c) W rozdz. 4, kluczowym dla rozprawy, Autor na wielu rysunkach (4.5, 4.6, 4.11, 4.13, 4.14, 4.15, 4.19) i w tab. 4.1 pokazuje (a właściwie należałoby napisać, że stara się pokazać zmiany rezystancji stałoprądowej ( $\Delta R_s/R_s$  [%]) lub unormowanej gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia ( $\Delta S_U(f)/S_U(f)$  [%]) w funkcji stężenia określonego gazu w otaczającej atmosferze. Niestety, w żadnym miejscu Autor nie podaje, w jaki sposób wyznacza  $\Delta R_s$  lub  $\Delta S_U(f)$ . Proszę zatem o wytłumaczenie co np. oznacza wartość  $\Delta R_s/R_s = 100\%$  dla stężenia etanolu równego 0 ppm (rys. 4.5), czy też wartość  $\Delta R_s/R_s = 170\%$  dla czujnika  $WO_3$  oświetlanego diodą LED (362 nm) przy stężeniu metanu równym 20 ppm. Ponadto na s. 32 mamy informację, że w otoczeniu czujnika znajdował się etanol o stężeniu 50 ppm podczas gdy w podpisie do tab. 4.1 jest mowa o stężeniu etanolu równym 25 ppm. Która wartość jest prawdziwa?
- d) Za jedną z kluczowych wad klasycznych rezystancyjnych czujników gazu Autor uważa konieczność stosowania matrycy indywidualnie podgrzewanych rezystancyjnych czujników gazu celem zwiększenia selektywności. Zdaniem Autora stanowi to ograniczenie w przypadku mobilnych układów detekcji (s. 8). Proszę o wskazanie, w jaki sposób rezultaty zaprezentowane w niniejszej rozprawie mogą pozwolić na rozwiązanie tego problemu.

W rozprawie nie zauważyłem zbyt wielu usterek natury formalnej i redakcyjnej (choć zdaniem recenzenta bardziej zalecane byłoby używanie pojęcia „rezystancja stałoprądowa” zamiast „rezystancja DC” oraz „grzejnik” zamiast „grzałka”). Prezentowane rysunki i schematy (łącznie 34) oraz jedna tabela zostały przygotowane starannie. Natomiast niewiele informacji można uzyskać z zamieszczonych zdjęć mikroskopowych kompozytu  $TiO_2$  + grafen (rys. 3.6, 3.7 i 3.8).

#### 8. Do której z następujących kategorii Recenzent zalicza rozprawę:

- a) niespełniająca stawianych wymagań,
- b) wymagająca wprowadzenia poprawek i ponownego recenzowania,
- c) zadowolająco spełniająca wymagania,
- d) wyraźnie wykraczająca poza poziom przeciętny (spełniająca wymagania z nadmiarem),
- e) wybitna.

Moim zdaniem przytoczone powyżej uwagi i zastrzeżenia merytoryczne mają charakter konstruktywny i m.in. powinny przyczynić się do znacznie większej precyzji kolejnych prac, których autorem będzie Doktorant. Ale wpływają one niewątpliwie na odbiór pracy. Nie umniejszają wszakże przedstawionych wcześniej zasadniczych wartości rozprawy, związanych z zaprojektowaniem, zbudowaniem i oprogramowaniem systemu pomiarowego do pomiaru rezystancji warstw gazo czułych umieszczonych w atmosferze wybranych gazów kalibracyjnych i ich fluktuacji a następnie przeprowadzeniem pomiarów i analizą wyników dla prototypowych (warstwy gazoczułe to  $WO_3$  domieszkowane złotem, kompozyt  $TiO_2$  i grafenu lub  $NiO$ ) oraz komercyjnych (opartych na  $SnO_2$ ) zaprezentowanych w 12 pracach, związanych z tematyką rozprawy i przygotowanych w stosunkowo krótkim czasie (w tym aż sześciu artykułów w czasopiśmie indeksowanych na „liście filadelfijskiej”).

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Macieja TRAWKI „*Detekcja gazów czujnikami rezystancyjnymi przy zmianach ich temperatury pracy lub oświetleniu promieniowaniem UV*”, z nadmiarem spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez aktualnie obowiązującą Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Równocześnie informuję, że z uwagi na zamieszczone powyżej uwagi merytoryczne ewentualny wniosek o wyróżnienie rozprawy sformułuję na podstawie przebiegu publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Edm', is located in the lower right quadrant of the page.