

Prof. dr hab. inż. Piotr Jasiński
Wydział Elektroniki, Telekomunikacji
i Informatyki
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Tomasza Matusiaka
pt. „Ceramiczne czujniki wykorzystujące mikrogeneratory plazmy”

Pismem RDN AEETK/52/2023 Przewodniczącego Rady Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Wrocławskiej z dnia 19.04.2023 r. otrzymałem do recenzji rozprawę doktorską mgra inż. Tomasza Matusiaka pt. „Ceramiczne czujniki wykorzystujące mikrogeneratory plazmy”. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Leszek Golonka, zaś promotorem pomocniczym dr inż. Arkadiusz Dąbrowski.

Rozprawa jest napisana po polsku i składa się z siedmiu rozdziałów - w sumie 124 strony wydane w formie manuskryptu. Rozdział 1 jest wprowadzeniem do tematyki rozprawy, zaś rozdziały 2 i 3 opisują odpowiednio przegląd literatury w obszarze technik spektroskopowych (20 stron) i podstawy technik wytwarzania układów wielowarstwowych (17 stron). Zasadnicza część rozprawy, to rozdziały 4-6, w których Doktorant opisuje własne eksperymenty. Rozdział 4 opisuje różne projekty mikrogeneratorów plazmy. Otrzymane wyniki i wnioski służą do zbudowania i scharakteryzowania czujnika opartego na mikrogeneratorze plazmy z wyładowaniem jarzeniowym (rozdział 6). Warto zwrócić uwagę, że nazwa rozdziału 4 „Wpływ konstrukcji na wytrzymałość czujnika” wydaje się być nie najlepiej dobrana, gdyż Doktorant w zasadzie bada wydłużenie czasu życia generatorów plazmy, a nie ich wytrzymałość. W rozdziale 5 Doktorant przedstawia wyniki badań różnych materiałów i form ich wytworzenia na czas życia elektrod mikrogeneratora plazmy. W rozdziale 7 znajduje się podsumowanie rozprawy. Ponadto, rozprawa posiada spis akronimów i równań, spis treści, streszczenie po polsku i angielsku oraz bibliografię.

RDN AEETK/93/2023

7

Problem naukowy rozprawy

W streszczeniu (rozdział 1) pracy doktorskiej Autor pisze, że celem rozprawy jest „zweryfikowanie wpływu konstrukcji mikrogeneratorskiej oraz zastosowanych materiałów na czas życia układu” (czujnika) do ilościowego oznaczania metali ciężkich metodą optycznej spektroskopii emisyjnej z generacją plazmy. Doktorant skupia się na wykazaniu, że możliwe jest wykonanie trwałych czujników na bazie ceramicznych generatorów plazmy. Autor nie definiuje też rozprawy, chociaż w świetle uzyskanych wyników jedna z tez mogłaby brzmieć jak w zdaniu poprzednim.

Konkludując, problem naukowy rozprawy jest postawiony jednoznacznie i jest związany z opracowaniem miniaturowego czujnika do oznaczania metali ciężkich metodą optycznej spektroskopii emisyjnej.

Podejście Autora do osiągnięcia celów pracy

Autor podszedł do osiągnięcia celów w sposób eksperymentalny oparty na eliminacji układów, które miały najmniejsze szanse na sukces. W sumie przebadał 2 układy przepływowe odpowiednio z jedną i dwiema elektrodami ciekłymi oraz układ kropłowy. Te 3 podstawowe układy były modyfikowane poprzez zmianę niektórych parametrów, np. typ anod, rozmiar elektrod, typ materiału anody, itp. Trudno się odnieść do wszystkich parametrów, które były zmieniane. Autor również nie odnosi się w rozprawie do wpływu niektórych zmienianych parametrów na uzyskane wyniki. Ponadto, Autor poświęcił sporo wysiłku w zbadanie różnych elektrod wytworzonych z komercyjnych past, jak również past przygotowanych w wyniku realizacji rozprawy, i na podstawie szacunkowego czasu życia elektrod (czasu trawienia elektrod) wybrał najbardziej perspektywiczne. W ramach badań wstępnych sprawdził również możliwość łączenia podłoży alundowych z modułami LTCC, co pozwoliłoby zwiększyć żywotność elektrod. Wyniki tych prac wskazały na istnienie takich możliwości, jednak w ostatecznym projekcie Autor z tej możliwości nie skorzystał. Zwieńczeniem prac eksperymentalnych było przygotowanie czujnika wyposażonego w kropłowy mikrogenerator plazmy wyposażony w wyselekcjonowane elektrody zasilane stałym napięciem, spektrometr miniaturowy firmy Hamamatsu wraz elektroniką niezbędną do akwizycji danych spektrofotometrycznych oraz odpowiednie oprogramowanie. Podsumowując, uważam, że doktorant powziął odpowiednie kroki dla realizacji celów rozprawy.

Aktualność tematyki rozprawy

Rozprawa dotyczy konstrukcji miniaturowego czujnika do oznaczania metali ciężkich metodą optycznej spektroskopii emisyjnej. Politechnika Wrocławska jest znana od wielu lat w kraju i na świecie jako pionier rozwoju mikrosystemów LTCC z wiodącą rolą zespołu prof. Golonki. Badania w tej tematyce są nieustannie rozwijane i przenoszą się na coraz to nowsze pola zastosowań, czego przykładem jest niniejsza rozprawa doktorska. Autor na stronie 26 rozprawy nie omieszczał wskazać rosnącej liczby patentów i publikacji w tematyce mikrogeneratorów plazmy. Dlatego uważam, że zaproponowane prace są aktualne i odzwierciedlają potrzeby społeczne. Praca wpisuje się w tematykę badawczą dyscypliny automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne (AEEiTK).

Rozprawa na tle współczesnych doniesień literatury

W rozprawie Autor cytuje ponad 99 pozycji literaturowych. Większość cytowanych pozycji literaturowych pochodzi z okresu ostatnich 10 lat. Uważam, że liczba cytowań nie jest imponująca, ale cytowania są właściwie dobrane i świadczą o dobrej wiedzy Autora i znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej AEEiTK.

Wady, słabe strony rozprawy oraz inne uwagi

Na wstępie chciałbym pochwalić Autora za redakcyjną stronę rozprawy. W pracy trudno znaleźć błędy ortograficzne czy interpunkcyjne. Rysunki są bardzo przejrzyste i dobrze opisane w rozprawie. Praca zachowuje ciąg przyczynowo-skutkowy, co odzwierciedla rozwój koncepcji czujnika spektrometrycznego oraz generatora plazmy. Można zauważyć, że pierwsze konstrukcje były relatywnie skomplikowane, zaś finalna konstrukcja mikrogeneratora kropłowego jest bardzo prosta. Nie jest to oczywiście wadą i wskazuje na prawidłowe wyciąganie wniosków z pierwszych konstrukcji mikrogeneratora plazmy.

Rolą recenzenta jest wskazanie słabych punktów, do których zaliczam brak konsekwencji w prowadzeniu eksperymentów dla kolejnych wersji mikrogeneratora plazmy. Obejmuje to:

- wybór analizowanego roztworu zawierającego metale ciężkie. W kolejnych eksperymentach analizowano roztwory zawierające odpowiednio: cynk i kadm, rtęć, rubid, sód, zaś w wersji finalnej czujnika testowany był roztwór zawierający wapń, miedź, sód, lit i potas. W związku z tym, brak jest możliwości porównania działania

układów pomiędzy kolejnymi wersjami. Poziom analizowanych stężeń również się zmieniał. Można zauważyć, że w zakresie 1 ppm-10 ppm w widmie można było zaobserwować wzbudzenie przypisane do analizowanego pierwiastka, chociaż dla sodu (strona 55) analizowane były stężenia od 1 ppb do 10 ppm. Niestety jedynie w zakresie od 1 ppm do 10 ppm zauważono odpowiedź rejestrowaną dla jednego punktu pomiarowego. Ponadto, w tabeli 4.3 na stronie 64 wśród zidentyfikowanych pierwiastków występuje sód, chociaż analizowany był roztwór zawierający rubid, który w tabeli nie występuje. Skoro rubidu nie udało się wzbudzić, to czy nie byłoby wskazane wybrać inny roztwór do analizy. Rozprawa doktorska nie powinna być raportem z przeprowadzonych nieudanych badań.

- wybór gazu otaczającego plazmę. W większości eksperymentów stosowano atmosferę ochronną w postaci helu lub azotu, ale eksperymenty na stronie 58 odbywały się w atmosferze otoczenia. Ponadto, szybkość przepływu gazu ochronnego była różna rozpoczynając od bardzo dużych wartości 5 L/min dla helu (strona 50). Dla układu kropłowego dla pomiaru rtęci użyto helu pod przepływem 3 L/min (strona 67), zaś w kolejnych eksperymentach z układami kropłowymi informacja ta jest całkowicie pominięta (strony 74-93). Podobnie dla wersji finalnej czujnika brakuje informacji o atmosferze ochronnej (strony 103-106).
- wybór napięcia wzbudzającego plazmę. Używane było zarówno napięcie zmienne jak i stałe oraz zmieniane były poziomy (wartości) napięcia pobudzającego. Trudno jest znaleźć w pracy czym się kierowano i w jaki sposób ustalano poziom napięcia wzbudzającego. Dla wersji finalnej, na stronie 99, Autor rozprawy pisze „zdecydowano się na optymalizację układu kropłowego z tym typem zasilania (*rec. stałoprądowego*) tak, aby odparować próbkę, ale nie aż tak, aby odparować ją kompletnie i dopuścić do bezpośredniego oddziaływania plazmy na elektrodę”. Zatem należy wnioskować, że Autor przeprowadził proces wyboru napięcia wzbudzającego, ale zapomniał o tym napisać. Wartość napięcia wzbudzającego czujnika w wersji finalnej nie jest w pracy przedstawiona chociaż sam przebieg czasowy wzbudzenia jest zilustrowany na stronie 105. W świetle różnych konstrukcji generatora, różnych odległości pomiędzy elektrodami i różnych wartości napięcia wzbudzającego plazmę nasuwa się pytanie o temperaturę elektrod oraz jej wpływ na czas życia elektrod? Eksperymenty przedstawione na stronie 59 z wyładowaniem łukowym wskazują, że temperatura układu przekracza prawdopodobnie 800°C, gdyż pojawiają się wytrącenia szkła. Czy nie byłoby zasadne wprowadzenie w strukturę LTCC czujnika temperatury, który

mierzyłby różnice w temperaturach dla różnych warunków eksperymentu i różnych materiałów elektrod? Autor na stronie 114 wysuwa sugestię, że „przyczyną niszczenia elektrod o małym stosunku S/V jest rozgrzanie powierzchni materiału do wysokiej temperatury, co w wyniku oddziaływania z plazmą w znaczący sposób ułatwia atomizację materiału i degradację elektrod grubowarstwowych”, która nie została w pracy udowodniona.

Inne uwagi:

- Strona 47 – Opis warstw na rysunku 4.2 jest mylący. Warstwa 1 pojawia się co najmniej 3 razy. Na rysunku 4.14 podobny opis jest już prawidłowo wykonany.
- Strona 49, 63 – Roztwory do analizy zawierają $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$. Czy wpływ przewodności tego roztworu był badany? Czy inny roztwór niż $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ był sprawdzany? Czy przewodnictwo tego roztworu może mieć wpływ na degradację elektrod?
- Strona 88 – Jaki jest skład pasty i jakie szkło zostało użyte do przygotowania pasty? Czy składniki szkła mogą się pojawić w widmie wzbudzonym?
- Strona 108 – ostateczna weryfikacji działania finalnej wersji czujnika została przeprowadzona dla 3 pomiarów: $0,1 \text{ M HNO}_3$, 5 ppm Ca, Cu, K, Li, Na w $0,1 \text{ M HNO}_3$ oraz 10 ppm Ca, Cu, K, Li, Na w $0,1 \text{ M HNO}_3$. W mojej ocenie w pracy brakuje dłuższego pomiaru wybranego roztworu w celu określenia stabilności odpowiedzi czujnika. Autor w pracy (strona 109) wspomina o „wzbudzeniu się osadu pierwiastkowego na anodzie, który może pochodzić od poprzednich eksperymentów”, ale nie sprawdza zmian intensywności widma dla analizowanych pierwiastków. Informacja, że czujnik mierzy z dokładnością do Y% przy określonej liczbie X pomiarów byłaby bardzo wartościowa z metrologicznego punktu widzenia.

Zadane pytania nie umniejszają jakości naukowej recenzowanej pracy i mają charakter polemiczno-uściślający.

Oryginalny dorobek Autora

Do oryginalnego dorobku Autora zaliczam:

- opracowanie miniaturowego czujnika do oznaczania metali ciężkich metodą optycznej spektroskopii emisyjnej, który w obecnej konstrukcji może pracować znacznie dłużej niż dotychczas znane z literatury.

Nieodzownym wymaganiem stawianym przed kandydatem do stopnia doktora jest publikacja wyników prac w literaturze naukowej. Zgodnie z bibliografią rozprawy Doktorant jest współautorem indeksowanych w JCR publikacji:

- [36] Materials MDPI, 2020, 13(14), 1-17, IF=3,4, MEiN=140 punktów – wyniki nie są prezentowane w doktoracie.
- [40] Sensor Review, 2020, 40(4), 437-444, Autor wiodący, IF=1,6, MEiN=70 punktów – wyniki związane z układem przepływowym z jedną elektrodą ciekłą (rozdział 4.2).
- [68] Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35, 1880-1886, IF=3,4, MEiN=100 punktów – wyniki związane z układem kroplowym (rozdział 4.4).
- [92] Circuit World, 2021, 47(2), 138-145, Autor wiodący, IF=0,9, MEiN=20 punktów – wyniki związane z kompozytami grafit-szkło (częściowo rozdział 5.4).
- [93] Przegląd Elektrotechniczny, 2022, 98(1), 55-58, Autor wiodący, IF=0,5, MEiN=70 punktów – wyniki związane z bondingiem materiałów ceramicznych.

Należy uznać, że powyższe publikacje potwierdzają umiejętność poddawania wyników swojej pracy krytyce środowiska naukowego.

Podsumowanie

Uważam, że rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy realizowanej rozprawy i oryginalność metod badawczych oraz wyróżniający się dorobek naukowy doktoranta wnoszę o Rady Naukowej AEEiTK o wyróżnienie rozprawy.

Gdańsk, 26.06.2023 r.


Piotr Jasiński