

Warszawa, 23.01.2013 r.

Dr hab. inż. Tomasz Ciach, prof. PW  
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Politechniki Warszawskiej  
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

## RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Baranowskiej-Korczyk  
pt. „Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymanych  
metodą elektroprzędzenia”**

*(Promotor: prof. dr hab. Danek Elbaum)*

### Charakterystyka Pracy

Rozwój nauki i technologii powoduje stałe poszerzanie się obszarów naszych zainteresowań, nowe metody pomiarowe i instrumenty badawcze pozwalają sięgać coraz dalej w kosmos, ale i coraz głębiej w materię. Niniejsza praca jest przykładem tego procesu. Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie metod otrzymywania nanowłókien półprzewodnikowych metodą elektroprzędzenia, praca ma charakter eksperymentalny. W ramach badań otrzymywano nanowłókna z wodnego roztworu polimeru zawierającego ponadto sole metali. Nanowłókna zbierano na specjalnie do tego celu zaprojektowanym kolektorze. Pozwalał on na zbieranie warstw włókien ułożonych równolegle. Otrzymane włókna były następnie wygrzewane w celu usunięcia polimeru oraz rozłożenia soli stosowanych prekursorów nieorganicznych. Produktem tego procesu były nanowłókna ceramiczne zbudowane z tlenku cynku czystego oraz domieszkowanego oraz azotku galu. Niektóre włókna z tlenku cynku były następnie modyfikowane poprzez wytworzenie na powierzchni warstwy siarczku cynku, co pozwalało na zwiększenie ich odporności chemicznej, lub z celu przyłączenia ligandów aktywnych biochemiczne. Otrzymywane włókna poddano bardzo dokładnej charakteryzacji, wykorzystującej szereg efektów fizycznych i chemicznych. Wykazano zależność przewodnictwa nanowłókien z tlenku cynku od stężenia tlenu i promieniowania UV. Zakres przeprowadzonych badań jest godny pochwały.

Potencjalnym zastosowaniem otrzymywanych nanowłókien są różnego rodzaju czujniki ze szczególnym uwzględnieniem pomiarów środowiskowych i biochemicznych. Badania wykazały, że otrzymywane nanowłókna z tlenku cynku mają strukturę polikrystaliczną, przy czym rozmiar krystalitów zależy od temperatury wygrzewania. Wyższe temperatury wygrzewania skutkują większymi krystalitami. Energia aktywacji wzrostu nanokrystalitów okazała się dość niska, co pozwala na osiągnięcie wysokich stopni domieszkowania. Otrzymane nanowłókna z tlenku cynku zostały również pokryte warstwą siarczku cynku w procesie chemicznym, co pozwoliło na zwiększenie odporności włókien na wodę, zmniejszyło dyfuzję tlenu do wnętrza włókien i nadało im szereg nowych właściwości fizycznych. Otrzymano również włókna z tlenku cynku domieszkowane żelazem i szczegółowo zbadano ich właściwości magnetyczne. Następnie otrzymano tą samą metodą nanowłókna z azotku galu i zbadano ich właściwości. W ramach pracy skonstruowano również małych rozmiarów diodę elektroluminescencyjną wykorzystując złącze powstałe na styku GaN i ZnO. Zbudowano też tranzystor polowy z obszarem roboczym z domieszkowanych glinem nanowłókien ZnO.

Z wykorzystaniem nanowłókien ZnO oraz nanowłókien pokrytych warstwą ZnS, poprzez odpowiednią modyfikację powierzchni, zbudowano biosensory zmieniające swoją przewodność pod wpływem przyłączenia oligonukleotydów zawartych w roztworze. Pozwoli to w przyszłości zbudować czujniki rozpoznające odpowiednie sekwencje DNA.

#### Krytyczna ocena pracy

W pracy zauważono kilka lapsusów językowych, kalek z języka angielskiego czy dobranych nieprawidłowo określeń. Na przykład „fotobłaknięcie” można by z powodzeniem zastąpić polskim słowem wyświecanie. Podczas opisu stanowiska do otrzymywania włókien Pani Anna używa słowa „pipeta”, które ma odmienne znaczenie. Powszechnie stosowanym słowem, które mogłoby być użyte jest dysza lub po prostu igła. We wstępie do pracy istnieje kilka sprzeczności, z jednej strony napisane jest, że większe natężenia pola elektrycznego powodują otrzymanie cieńszych włókien a akapit dalej opisywane jest odwrotne zjawisko (s. 19). Dalej znajdujemy stwierdzenie, że wzrost lepkości przędzonego roztworu zwiększa średnicę włókien, a akapit dalej czytamy o zjawisku odwrotnym. Proces elektroprzędzenia jest zjawiskiem bardzo złożonym i nie do końca poznany, ale takie sprzeczności wymagają komentarza, aby czytelnik nie miał wrażenie chaosu w dotychczas prowadzonych badaniach. Reakcje chemiczne biegnące podczas rozkładu octanu cynku, podczas kalcyfikacji nanowłókien, zostały przytoczone na podstawie cytowania. Ale przedstawiony przebieg procesu budzi pewne zastrzeżenia. Jeden z powstających produktów pośrednich ( $Zn_4O(CH_3COO)_6$ ) ulega sublimacji, i łatwo może „uciekać” z nanowłókien. Moim zdaniem

bardziej prawdopodobna jest reakcja biegnąca z wydzielaniem acetonu i powstawaniem węglanu cynku, który potem rozkłada się do tlenku. Czy reakcje te były w jakiś sposób sprawdzane - badane?

Rysunek 2.16 został opisany dwujęzycznie, mamy przecież polskie słowa jak dren, źródło i bramka, pozwalające opisać tranzystor połowy po polsku.

Największym jednak mankamentem pracy jest brak analizy statystycznej wielu otrzymanych wyników. Zdaję sobie sprawę, że wiele pomiarów fizycznych zapewnia dużą dokładność pomiaru, ale powinno być to uwzględnione, lub choćby napisane. Przedstawianie zaś wyników pomiarów chemicznych czy biochemicznych bez odpowiedniej analizy błędów pomiaru jest w dzisiejszej literaturze naukowej rzadko stosowane. Wiem, że prowadzenie analizy statystycznej wymaga znacznie większego wysiłku od eksperymentatora, ale wydatnie podnosi też wagę uzyskanych wyników.

#### Wnioski końcowe

Przedstawiona przez Panią mgr Anny Baranowskiej-Korczyc rozprawa pod tytułem „Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymywanych metodą elektroprzędzenia” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zaś Doktorantka wykazała się znaczną wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością samodzielnej pracy badawczej i przejrzystego przedstawiania jej wyników. Zakres przeprowadzonych badań jest bardzo szeroki a powstałe w ramach pracy naukowej wyniki uważam za znaczące. Stwierdzam, że całkowicie spełnione zostały wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w dziedzinie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.), wobec czego wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Anny Baranowskiej-Korczyc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na bardzo szeroki zakres i liczne walory naukowe recenzowanej rozprawy oraz liczne publikacje, jakie powstały w trakcie wykonywania niniejszej pracy doktorskiej stawiam wniosek o jej wyróżnienie.



Dr hab. Tomasz Ciach Prof. PW