

Warszawa, dnia 5 grudnia 2012 r.

Prof. dr hab. Grzegorz Karczewski
Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk
Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Anny Baranowskiej- Korczyc
pod tytułem
**“ Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach
otrzymywanych metodą elektroprzędzenia”**

W trakcie swoich prac badawczych mgr Anna Baranowska-Korczyc zajmowała się wytwarzaniem i badaniem jednowymiarowych nanostruktur półprzewodnikowych na bazie tlenku cynku (ZnO) oraz azotku galu (GaN) w celu wykorzystania ich do budowy prototypowych biosensorów. Szybki rozwój nauk biologicznych i medycznych powoduje, że tematyka biosensorów, szczególnie biosensorów wielokrotnego użytku, wzbudza ogromne zainteresowanie wśród specjalistów z wielu dziedzin nauki (medycyny, biologii, chemii, elektroniki oraz fizyki) a znaczenie i aktualność tej tematyki ciągle wzrasta. O wysokim poziomie badań prowadzonych przez mgr Baranowską-Korczyc oraz o szerokim zainteresowaniu tą tematyką najlepiej świadczy fakt, że wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w szeregu publikacji – 7-iu oryginalnych pracach naukowych oraz kolejnych 6-ciu, które są obecnie recenzowane; mgr Baranowska-Korczyc jest również współautorką aż 47 prezentacji konferencyjnych oraz 3 wniosków patentowych, z których w dwóch jest pierwszym autorem. Jest to imponujący dorobek, który bardzo pozytywnie rzutuje na ocenę działalności naukowej pani magister.

Rozprawa mgr Baranowskiej-Korczyc składa się z czterech części. Rozdział pierwszy jest wprowadzeniem do tematyki sensorów wytwarzanych na bazie nanostruktur półprzewodnikowych; autorka opisuje w nim również obecny stan

wiedzy o metodzie elektroprzędzenia, którą stosowała do wytwarzania swoich struktur jednowymiarowych (1D) oraz przedstawia podstawowe informacje o materiałach półprzewodnikowych, którymi się zajmowała: tellurku cynku i azotku galu - ZnO, GaN. Informacje zawarte w rozdziale pierwszym pozwalają stwierdzić, że autorka była dobrze przygotowana do postawionych przed nią zadań badawczych.

Rozdział drugi rozprawy skonstruowany jest w dość szczególny sposób. Jego początkowa część poświęcona została szczegółowemu opisowi własnych prac technologicznych autorki, tzn. opisowi procedur opracowanych i zastosowanych przez autorkę do wytwarzania nanowłókien ZnO, ZnO:Fe, GaN oraz struktur typu core-shell ZnO/ZnS. Mimo, iż następny podrozdział 2.3 nosi tytuł „Badania i własności nanowłókien...”, i zgodnie z logiką, czytelnik oczekuje informacji o wynikach charakteryzacji otrzymywanych nanostruktur, podrozdział 2.3 nie przedstawia wyników badań doświadczalnych i stwierdzonych w ich wyniku własności nanowłókien. Poświęcony on został, bowiem ogólnemu i chyba zbyt obszernemu opisowi metod doświadczalnych zastosowanych przez autorkę do charakteryzacji nanowłókien, takich jak mikroskopia sił atomowych, elektronowa mikroskopia skaningowa, dyfrakcja rentgenowska, transmisyjna mikroskopia elektronowa, luminescencja, katodo-luminescencja, magnetometria etc. W następnych podrozdziałach rozdziału trzeciego autorka wraca znowu do opisów prac własnych pokazując i opisując szczegółowo konstrukcję i sposób wykonania biologicznego sensora na bazie tranzystora polowego oraz diody p-GaN – n-nanowłókna ZnO.

Wyniki eksperymentalne otrzymane przez autorkę podczas realizacji badań przedstawione są dopiero w rozdziale trzecim. Na szczególną uwagę zasługują początkowe paragrafy tego rozdziału opisujące optymalizację procesu elektroprzędzenia oraz wygrzewania nanodrutów ZnO. Ta część rozprawy pokazuje talent eksperymentatorski, systematyczność oraz rzetelność autorki. Na rys. 3.11 i diagramie 3.13 pokazana jest na przykład ewolucja morfologiczna nanowłókien ZnO w zależności od temperatury wygrzewania. Wytworzone metodą elektroprzędzenia druty zostały szczegółowo scharakteryzowane najróżniejszymi metodami badawczymi. Autorka przeprowadziła charakteryzację morfologiczną, strukturalną, chemiczną, optyczną, oraz w przypadku nanowłókien ZnO:Fe magnetyczną. Podobne, szerokie badania charakteryzacyjne przeprowadzone zostały również w przypadku drutów z GaN. Zastosowanie tych

wszystkich metod doświadczalnych było w pełni uzasadnione i potrzebne, ponieważ elektroprzędzone druty półprzewodników są ciągle obiektami unikatowymi a nasza wiedza o nich jest niewielka. Podrozdział 3.5 poświęcony został badaniom drutów typu rdzeń-otoczka ZnO/ZnS. Autorka pokazała, jak efektywnie otoczka z ZnS zwiększa fotoluminescencję ZnO w obszarze ekscytonowym oraz jak chroni drut ZnO przed rozpuszczaniem w wodzie lub roztworach o różnej kwasowości. Ponad wszelką wątpliwość wyniki zebrane te pokazują, że nanowłókna ZnO z otoczką ZnS w przeciwieństwie do gołych nanowłókien ZnO mogą być użyte do konstrukcji biosensorów wielokrotnego użytku.

W dalszej części pracy mgr Anna Baranowska-Korczyc przedstawia własności sensoryczne wytwarzanych przez siebie nanowłókien oraz przyrządów z nich wykonanych (tranzystora FET i diody luminescencyjnej). Obserwowaną zmianę przewodnictwa w nanowłóknach ZnO przekonująco tłumaczy efektami adsorpcji i desorpcji jonów tlenu na powierzchni ZnO. Procesy te zależą od gazowego lub płynnego otoczenia sensora oraz są bardzo podatne na oświetlenie nadfioletem. Bardzo interesujące jest porównanie własności sensorycznych nanowłókien ZnO w własnościami nanowłókien ZnO/ZnS. W tym drugim przypadku fotoodpowiedź sensora jest znacznie szybsza (rzędu 10s – dla ZnO kilkuset sek), choć intensywność sygnału fotoodpowiedzi jest znacznie niższa. Niestety w tym przypadku autorka niezbyt przekonująco i dostatecznie szeroko dyskutuje obserwowane różnice reakcji na bodźce optyczne. A szkoda, gdyż ma to kluczowe znaczenie dla zrozumienia biosensorycznych własności nanowłókien ZnO/ZnS, którym poświęcone są ostatnie paragrafy rozdziału trzeciego. Autorka opisuje w nich opracowany i wykonany przez siebie prototyp biosensora bazującego na zmianach przewodnictwa nanowłókien. Sensor ten selektywnie rozpoznaje fragmenty DNA (oligonukleotydy), jak również rejestruje obecności białek w roztworze. Ponieważ wykonany jest z nanowłókien ZnO z otoczką ZnS nie ulega degradacji w roztworach i może być wielokrotnego zastosowania.

Reasumując, prace badawcze opisane w rozprawie doktorskiej mgr Anny Baranowskiej-Korczyc przyniosły szereg ciekawych i bardzo wartościowych rezultatów. Autorka zasługuje na szczególne uznanie a jej rozprawa szczególną uwagę, ponieważ jest to pierwsza rozprawa wykonana w grupie prof. Danka Elbauma w Środowiskowym Laboratorium Fizyki Biologicznej Instytutu Fizyki PAN

w Warszawie. Autorka miała zatem szczególnie trudne zadanie do wykonania – musiała znaleźć ścieżki porozumienia z kolegami fizykami, a w tym celu uzupełnić swoją wiedzę z biologii o zagadnienia typowe dla fizyki ciała stałego, chemii i biochemii. Jej rozprawa doktorska dowodzi, że bardzo dobrze poradziła sobie z tym zadaniem. Najważniejsze osiągnięcia badawcze autorki można podsumować następująco:

1. Zbudowanie stanowiska do otrzymywania nanowłókien metodą elektroprzędzenia w Instytucie Fizyki;
2. Opracowanie i zoptymalizowanie metody elektroprzędzenia nanowłókien na bazie ZnO i GaN;
3. Dobranie najodpowiedniejszych warunków ceramizacji elektroprzędzonych nanowłókien;
4. Opracowanie procedury pokrywania nanowłókien ZnO otoczką ZnS (zgłoszenie patentowe) oraz wykazanie, że otoczka ZnS chroni rdzeń przed wpływem otoczenia;
5. Szczegółowe, z zastosowaniem całego spektrum metod doświadczalnych scharakteryzowanie podstawowych własności fizycznych otrzymywanych włókien;
6. Skonstruowanie i wykonanie tranzystora typu FET na bazie nanowłókien ZnO i pokazanie jego własności sensorycznych;
7. Skonstruowanie i wykonanie diody luminescencyjnej na bazie p-GaN i nanowłókno ZnO typu n.
8. Zademonstrowanie własności biosensorycznych nanowłókien typu rdzeń-otoczka ZnO/ZnS

Rozprawa napisana jest w większości jasno, zrozumiale. Zawiera niewielką liczbę potknięć językowych i edytorskich, które nie mają znaczenia dla meritum pracy. Wyjątkiem jest powtarzające się przez całą rozprawę wyrażenie „...włókna zostały pobrane na podłoże...” co - przynajmniej dla mnie - brzmi dziwnie. Włókna zostały raczej „nałożone” na podłoże.

Rozprawa ma również kilka innych słabszych punktów, z których wymienić należy następujące:

1. Tytuł rozprawy nie w pełni oddaje jej treść; treścią rozprawy jest, bowiem wytworzenie i charakteryzacja nanowłókien półprzewodnikowych, a nie jak sugeruje tytuł – „Półprzewodnikowych sensorów”; sensory w kontekście

rozprawy stanowią wprawdzie bardzo istotną ilustrację możliwości aplikacyjnych nanowłókien, ale nie były one głównym obiektem badań autorki.

2. Jak pisałem wyżej, nie najszcześniejszy jest układ rozprawy – szczególnie wymieszanie różnych wątków w rozdziale drugim. W rezultacie tego niefortunnego układu tekstu autorka wraca do opisu tych samych zagadnień wielokrotnie, co oczywiście nie wnosi nic nowego, a zwiększa ponad miarę objętość rozprawy.
3. Głównym niedociągnięciem rozprawy jest moim zdaniem niedostateczne przedyskutowanie różnicy działania sensorów ZnO i ZnO/ZnS. Jak wspomniałem powyżej, w przeciwieństwie do przekonującego opisu działania sensora ZnO (aktywowanej światłem adsorpcji i desorpcji jonów tlenu z powierzchni nanowłókna prowadzącej do zmian w jego) autorka nie pokusiła się o przedstawienie i przedyskutowanie mechanizmów działania sensorów typu rdzeń/otoczka ZnO/ZnS. Oczywiście zebranie ewidencji eksperymentalnych potwierdzających jakąś z narzucających się hipotez wymaga czasu i może być prawdopodobnie temetem następnej pracy doktorskiej. Wydaje mi się jednak, że w tej rozprawie należało przedstawić możliwe mechanizmy, jak np. mechanizm „charge-transfer” w złączu II rodzaju.

Podsumowując, mimo wymienionych wyżej uchybień, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera nowe i wartościowe wyniki naukowe, które czynią ją cenną i interesującą. W swoich zasadniczych częściach dotyczy zagadnień ambitnych i będących obecnie centrum zainteresowania specjalistów na świecie. Oceniam pracę doktorską mgr Anny Baranowskiej- Korczyk wysoko, mimo wymienionych powyżej uwag szczegółowych krytycznych. Stwierdzam, praca jest spełnia wymagania Ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Niniejszym, wnoszę, zatem o dopuszczenie jej do publicznej obrony.


Grzegorz Karczewski