

Wrocław, 03 sierpnia 2015 r.

dr hab. inż. Karol Malecha

Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Politechnika Wrocławska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Libu Manjakkal

pt. „Investigation of potentiometric and conductimetric metal oxide based pH sensors fabricated in thick film and LTCC technology and their application in wireless monitoring systems”

Uwagi wstępne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Libu Manjakkal dotyczy aktualnego zagadnienia dotyczącego opracowania i charakteryzacji nowych kompozycji past sensorowych do zastosowań w grubowarstwowym czujnikach pH. Obecnie pomiary i ciągłe monitorowanie poziomu pH znajdują zastosowanie w dziedzinach związanych m. in. z ochroną środowiska, technologią żywności, diagnostyką biomedyczną czy analityką chemiczną. Zdecydowana większość stosowanych obecnie i dostępnych komercyjnie czujników pH wykorzystuje w swej pracy tzw. membranowe elektrody jonoselektywne (np. elektroda szklana, czuły na jony tranzystor polowy - ISFET). Niestety wspomniane rozwiązania nie są pozbawione pewnych wad. Czujniki pH wykonane w postaci elektrody szklanej charakteryzują się relatywnie dużymi rozmiarami oraz są podatne na uszkodzenia mechaniczne. Z drugiej strony do produkcji czujników pH wykorzystujących tranzystory typu ISFET wymagana jest droga i skomplikowana aparatura

technologiczna charakterystyczna dla technologii półprzewodnikowej, co rzutuje na końcową cenę czujnika. Dlatego też uważam, że cel badawczy postawiony przez doktoranta, związany z opracowaniem nowych kompozycji grubowarstwowych past chemoczułych i wykorzystanie ich do konstrukcji tanich i niezawodnych czujników pH ma duże znaczenie praktyczne. Zagadnienie to zostało potraktowane przez doktoranta bardzo szeroko i kompleksowo. W pracy znaleźć można zarówno elementy technologiczne, konstrukcyjne, szeroko zakrojone badania materiałowe dotyczące zjawisk zachodzących na granicy warstwa chemoczuła-elektrolit zawierający jony wodorowe, jak również pomiary właściwości czujników pH zawierających elektrody grubowarstwowe wykonane z opracowanych przez doktoranta past chemoczułych. Sposób prezentacji i interpretacji otrzymanych w ramach rozprawy wyników nie budzi większych wątpliwości, co świadczy o dużej wiedzy i umiejętnościach doktoranta w dziedzinie dotyczącej tematyki jego pracy.

Ocena układu i formalnej strony pracy

Wspomniane we wstępie prace badawcze zostały dokładnie opisane na 139 stronach rozprawy. Została ona podzielona na 8 rozdziałów poprzedzonych wstępem. Pracę kończy podsumowanie oraz spis cytowanej literatury. Rozprawa zawiera również spis treści, spis używanych symboli i akronimów oraz jednostronicowe streszczenie. Układ pracy nie budzi zastrzeżeń, a kolejne rozdziały stanowią spójną i logiczną całość. We wstępie nakreślono problem badawczy, przedstawiono syntetyczny opis rozwiązań układów czujnikowych, wykonywanych z różnych materiałów i za pomocą różnych technologii, znanych z literatury oraz przedstawiono przewagi czujników pH opartych na tlenkach metali. W rozdziale 1 sformułowano cel i tezę rozprawy, a także omówiono pokrótce treść każdego z rozdziałów. Część teoretyczna rozprawy obejmuje rozdział 2, który wprowadza czytelnika w problematykę prowadzonych badań. Autor tłumaczy podstawy teoretyczne dotyczące procesów elektrochemicznych zachodzących na granicy faz elektroda/elektrolit. Omawia efekty mające wpływ na nie idealną charakterystykę czujnika pH oraz przedstawia doniesienia literaturowe dotyczące grubowarstwowych elektrod referencyjnych oraz czujnikach pH z elektrodami z tlenków metali. W przeglądzie literaturowym w p. 2.3. przedstawiono różnego rodzaju rozwiązania elektrod referencyjnych wykonanych

za pomocą techniki grubowarstwowej, pominięto natomiast elektrody wykonywane techniką LTCC. Opis procesu wykonywania i charakteryzacji takiej elektrody można znaleźć np. w pracy M. Gongora-Rubio i in. *"Fabrication of reference electrodes for LTCC miniaturized chemical sensors"*, prezentowanej m.in. na międzynarodowej konferencji *Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies*. Najważniejsza część pracy obejmująca opis prowadzonych eksperymentów oraz omówienie ich wyników została zawarta na 107 stronach tekstu wchodzącego w skład rozdziałów 3-8. Opis wykonywania struktur testowych za pomocą technologii grubowarstwowej i LTCC, omówienie stosowanych metod badawczych i charakteryzacji opracowanych past grubowarstwowych zawarto w rozdziale 3. Dokładna charakterystyka materiałowa oraz elektrochemiczna elektrod opartych o mieszaniny podwójne tlenków metali oraz pojedyncze tlenki metali została umieszczona w rozdziałach 4 i 5. Rozdział 6 zawiera informacje o miniaturowym potencjometrycznym czujniku pH wykonanym w technologii LTCC. Pracę kończą wnioski oraz sześciostronicowe podsumowanie.

Pod względem formalnym praca została zredagowana właściwie. Zawiera ona spis używanych symboli oraz wykaz cytowanej literatury. Zdaniem recenzenta spis symboli (w pracy oznaczony jako *List of symbols*) byłby bardziej czytelny gdyby podzielono go na dwie części obejmujące spis akronimów oraz spis symboli wielkości fizycznych. Czytelność spisu poprawiłoby również ułożenie zawartych w nim skrótów i symboli w porządku alfabetycznym. W spisie symboli brakuje również jednostek wielkości fizycznych. Autor odwołuje się do 146 pozycji literaturowych, w tym 10 pozycji to prace z jego udziałem. Analiza przytoczonych źródeł literaturowych została przeprowadzona właściwie i nie budzi większych wątpliwości. Przywoływana literatura obejmuje artykuły w czasopismach indeksowanych, komunikaty konferencyjne, pozycje książkowe oraz źródła internetowe. Cytowane prace obejmują lata 1952-2015, zawierają więc zarówno pozycje historyczne jak i prace opisujące najnowsze osiągnięcia w dziedzinie dotyczącej tematyki rozprawy. Około 30% pozycji literaturowych stanowią prace opublikowane w latach 2010-2015, co oznacza, że doktorant jest dobrze zaznajomiony z najnowszymi osiągnięciami w tematyce prowadzonych badań. Pod względem językowym praca napisana bardzo dobrze. Jednak tekst pracy zawiera pewne usterki redakcyjne np. w tekście pojawiają się akronimy, które nie są rozwijane oraz nie są wymienione w spisie symboli (np. RF -

s. 21, PC- s. 32, DPSS - s. 34), niektóre akronimy rozwijane są kilkakrotnie w tekście pracy (np. LTCC - s. 6, 10, 114, 126; XPS - s. 6, 9, 35, 107, 129; ISFET - s. 7, 8, 40, 82 i inne), doktorant odwołując się do spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego używa różnych akronimów (np. EDX - s. 40, EDXS - s. 35, EDS - s. 112), opisy osi niektórych wykresów, wstawionych w obszar innych wykresów są nieczytelne (np. s. 64, rys. 4.18a itd.), błędny opis rys. 5.11c - zamieszczone tam wykresy przedstawiają wartość rezystancji (R_a) oraz pojemności (C_a) w funkcji pH roztworu testowego, a nie w funkcji częstotliwości, jak sugeruje to podpis rysunku.

Wspomniane tu uwagi i uchybienia nie mają jednak wpływu na wartość merytoryczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko, ale mogą mieć wpływ na jej czytelność.

Merytoryczna oceny pracy

Praca zawiera bardzo bogaty materiał doświadczalny. Celem prowadzonych badań było scharakteryzowanie opracowanych past grubowarstwowych służących do wykonywania elektrod czułych na jony wodorowe. Skład wspomnianych past oparty był na tlenkowych kompozycjach jedno- (RuO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , TiO_2) i dwuskładnikowych ($RuO_2 - SnO_2$, $RuO_2 - TiO_2$, $RuO_2 - Ta_2O_5 - szkło$). Dodatkowo doktorant opracował pastę na bazie szkła i KCl do budowy elektrody referencyjnej. Wszystkie opracowane kompozycje zostały dokładnie przebadane, stosując takie metody jak dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia Ramana, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX). Przeprowadzone obserwacje za pomocą SEM wykazały, że wszystkie opracowane pasty po wypaleniu charakteryzowały się porowatą strukturą, którą tworzyły ziarna odpowiednich tlenków metali o wymiarach nanometrowych. Badania SEM wykazały również bardzo dobrą integrację wszystkich opracowanych past z podłożem alundowym i LTCC. Analiza metodą EDX wykazała jednorodny rozkład pierwiastków tworzących warstwę chemoczułą. Opracowane pasty zostały użyte do wytworzenia potencjometrycznych i konduktometrycznych czujników pH. Mechanizm działania czujników z elektrodami chemoczułymi opartymi o różne tlenki metali naniesione na podłoża z ceramiki alundowej i LTCC analizowano za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS), pomiarów potencjometrycznych oraz

spektroskopii impedancyjnej. Na podstawie otrzymanych wyników XPS stwierdzono zależność między ilością grup hydroksylowych zaadsorbowanych na powierzchni elektrody chemoczułej a pH roztworu, w którym zanurzono elektrodę. Zwiększenie liczby grup wodorotlenowych na powierzchni elektrod, obserwowano dla roztworów o pH równym 4 i 10, w stosunku do pomiarów wykonanych w roztworze o obojętnym pH. Pomiarów potencjometryczne czujników pH przeprowadzono w zakresie pH od 2 do 12. Zmierzono takie parametry jak: czułość (nachylenie charakterystyki), czas odpowiedzi, stabilność długoterminową oraz sprawdzono wpływ jonów zakłócających (Li^+ , Na^+ , K^+). Dla wszystkich badanych czujników otrzymano liniową zależność siły elektromotorycznej (EMF) w funkcji pH roztworu. Czułość zbliżoną do wartości teoretycznej, określonej równaniem Nernsta, uzyskano dla elektrod chemoczułych wykonanych z czystego RuO_2 oraz kompozycji, w których RuO_2 był w przewodzie. Czas odpowiedzi czujników pH opartych o kompozycje na bazie RuO_2 nie przekraczał 60 s. Stwierdzono również, że wpływ jonów zakłócających na pracę czujników był niewielki. Badanie czujników konduktometrycznych za pomocą spektroskopii impedancyjnej pozwoliło stwierdzić, że za ich mechanizm działania odpowiedzialne są takie zjawiska jak adsorpcja i dyfuzja jonów oraz transport ładunku występujący na granicy elektroda/elektrolit. Analizując wyniki otrzymane dla elektrod chemoczułych i referencyjnej naniesionych na podłoża z ceramiki alundowej i LTCC, doktorant stwierdził brak wpływu typu podłoża oraz sposobu wypalania na ich właściwości. Wyniki przeprowadzonych badań zostały wykorzystane praktycznie do budowy miniaturowego czujnika LTCC do monitorowania pH cieczy. Eksperymenty przeprowadzone dla roztworów testowych w postaci wody rzecznej, wodociągowej i dejonizowanej oraz wybranych napojów wykazały zbieżność wskazań opracowanego czujnika pH z komercyjnie dostępnym czujnikiem pH. Należy podkreślić, że zainteresowanie opracowanymi przez doktoranta czujnikami pH wyraziły dwa europejskie przedsiębiorstwa związane z produkcją żywności i rolnictwem. Przedstawione wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej (6), w materiałach pokonferencyjnych (1), a także zostały wysłane do czasopism (3). We wszystkich wspomnianych pracach pan mgr Libu Manjakkal jest pierwszym autorem. Podsumowując do największych osiągnięć doktoranta zaliczam:

- opracowanie dwuskładnikowych kompozycji grubowarstwowych na bazie tlenków metali

i zastosowanie ich do konstrukcji potencjometrycznych i konduktometrycznych czujników pH,

- uzyskanie poprawy parametrów czujników pH, dzięki zastosowaniu elektrody na bazie kompozycji $RuO_2 - Ta_2O_5 - szkło$,
- opracowanie pierwszej na świecie (według wiedzy recenzenta) pasty grubowarstwowej na bazie KCl i szkła do wytwarzania elektrod referencyjnych na podłożach z ceramiki alundowej i LTCC,
- opracowanie konstrukcji pierwszego na świecie (według wiedzy recenzenta) czujnika pH wykonanego techniką LTCC.

Reasumując stwierdzam, że praca znacząco przyczyniła się do rozwoju dyscypliny naukowej "elektronika" w dziedzinie czujników elektrochemicznych wykonywanych za pomocą technologii grubowarstwowej i LTCC, a Pan mgr Libu Manjakkal wykazał się niezbędną wiedzą i umiejętnościami dla uzyskania stopnia doktora nauk technicznych.

Uwagi i pytania skierowane do doktoranta

- W rozdziale 3 w punkcie 3.3.2 dotyczącym wykonywania potencjometrycznego grubowarstwowego czujnika pH w tekście pojawia się informacja, że zastosowano pastę $Ag-Pd$ (ESL 9695), podczas gdy na rysunku ilustrującym proces wykonywania wspomnianego czujnika napisano, że zastosowano pastę Ag (bez podania producenta), którą z wymienionych past użyto?
- Zwyczajowo do nanoszenia warstw przewodzących używa się sit o gęstości 300-400 mesh, a warstw rezystywnych/dielektrycznych sit o gęstości 200-250 mesh. W pracy natomiast do nanoszenia warstw stosowano sito o gęstości 260 mesh. Czy doktorant może wyjaśnić dlaczego? Czy znana jest grubość emulsji naniesionej na sito?
- Opis wykonywania warstwy $AgCl$ na elektrodzie Ag jest bardzo zwięzły. Czy doktorant mógłby opisać go trochę szerzej, podając informację o takich parametrach jak stężenie

- roztworu, napięcie przyłożone do elektrod, czas procesu? Na jakiej podstawie stwierdzano, że naniesiona została ciągłą warstwa $AgCl$ na elektrodzie?
- Dlaczego struktury testowe LTCC laminowano ciśnieniem 40 MPa przez 20 minut, jeżeli producent foli DP 951 rekomenduje ciśnienie 20 MPa i czas 10 minut? Jaka była grubość pojedynczej warstwy LTCC?
 - Czy doktorant zmierzył takie parametry elektryczne jak rezystancję na kwadrat oraz temperaturowy współczynnik rezystancji dla opracowanych kompozycji past? Jeżeli tak, to ile wyniosła ich wartość oraz jakie było odchylenie procentowe?
 - W rozdziale 6, dotyczącym charakteryzacji czujnika LTCC, doktorant napisał, że za deformację współwypalanego układu LTCC-warstwa RTG odpowiedzialne jest niedopasowanie współczynników rozszerzalności termicznej obu materiałów. Zdaniem recenzenta niedopasowanie to ma pewien (ale niewielki) wpływ na odkształcenie podłoża LTCC z naniesioną warstwą RTG, a znacznie większy wpływ ma tu skurcz ceramiki LTCC i jego brak w wypadku pasty RTG.
 - Skład wykonanych warstw analizowano za pomocą metod XPS i EDX. Metoda XPS wykazała obecność węgla na powierzchni warstwy, podczas gdy wyniki analizy EDX nie wykazały jego obecności. Co jest powodem tej różnicy? Jeżeli na powierzchni warstwy rzeczywiście występuje węgiel to co jest jego źródłem?
 - Przy pomiarach wpływu jonów zakłócających dla warstwy $RuO_2 - TiO_2$ (70/30) stwierdzono, że najmniejszy wpływ na działanie czujnika miały jony K^+ w roztworach o niskim pH, a największy jony Li^+ w roztworach o wysokim pH. Czy doktorant mógłby podać fizyczne wyjaśnienie tego efektu?
 - W pracy zawarto porównanie wskazań pH dla opracowanych konstrukcji czujników pH oraz komercyjnego czujnika pH (elektroda szklana). Czy doktorant dokonał również porównania innych parametrów (np. czas odpowiedzi, selektywność itp.)?

- W tekście pracy pojawia się informacja, że zmierzony czas odpowiedzi dla czujnika z warstwą $RuO_2 - SnO_2$ (70/30) wyniósł mniej niż 15 s, podczas gdy na wykresie zamieszczonym na rys. 4.16a widać, że czas odpowiedzi, dla pH zmieniającego się z 6 do 9,73, jest znacznie dłuższy. Czy doktorant mógłby wyjaśnić w jaki sposób wyznaczano czas odpowiedzi dla opracowanych czujników?
- Czy zaobserwowano zmiany E^0 (potencjał standardowy) z czasem dla opracowanych czujników pH?
- Dlaczego nachylenie charakterystyki $EMF = f(pH)$ dla czujników na bazie RuO_2 było wyższe od wartości teoretycznej wyliczonej na podstawie równania Nernsta? Czy można to tłumaczyć wpływem temperatury? Czy pomiary wszystkich czujników wykonywać były w tej samej temperaturze? W jaki sposób zapewniano te same warunki pomiarów?

Wymienione powyżej uwagi i pytania nie podważają wartości merytorycznej rozprawy i należy je potraktować jako głos recenzenta w dyskusji.

Przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia z nadmiarem wszystkie wymogi stawiane rozprawą doktorskim i określone przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnioskuje o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Dodatkowo biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy wnioskuje o jej wyróżnienie.



dr hab. inż. Karol Malecha