

OPONENTSKÝ POSUDEK DOKTORSKÉ DISERTACE

Autor : Ing. Michael Kroupa – FEL, Západočeská univerzita v Plzni
Název : Organické materiály - Senzory par a plynů
Oponent : Prof. Ing. Lubomír Hudec, DrSc – emeritní profesor VŠCHT v Praze
Obor : Elektronika

Hlavní motiv této práce souvisí s výzkumem nového vhodného organického materiálu citlivého na páry organických rozpouštědel a s výběrem vhodné měřicí metody pro zjištění potřebných elektrických vlastností příslušných sensorových součástí. **Toto téma je stále aktuální.**

Cíle vycházejí ze specifikace na str.10 a je jich celkem pět. První se týká materiálové rešerše a do cílů disertace nepatří. Další čtyři jsou definovány velmi obecně, ale připouštím, že mohou vykazovat jisté originality. Druhý posuzuje různé elektrodové systémy pro senzory, třetí se věnuje výběru vhodné měřicí metody pro zjišťování jejich elektrických parametrů, čtvrtý plánuje zjistit elektrickou odezvu sensorových elementů na změny prostředí a pátý se týká optimalizace výsledků pro praktické realizace. **Cíle jsou disertabilní, pokud přinášejí v uvedeném výčtu něco původního.** V tom též vidím smysl této disertace..

Použitá metodika řešení je založena na postupu, který odpovídá cílům a charakteru oboru.

Formálně jde o text zpracovaný dobrou češtinou, i když se najdou nepřesnosti a některé nedostatky (viz dále připomínky). Práce má očekávanou grafickou úpravu a dobré zpracování - obsahuje 126 číslovaných stran textu včetně příloh a všechny požadované náležitosti. Rešeršní část (od str.9 do str.58, jde o část A a B) představuje některé obecné poznatky, teorii, přehled sensorů, technologické poznatky a základní měřicí metody. Je psána učebnicovou formou, obsahuje řadu nepřesností a zjednodušení a je především zbytečně rozsáhlá. Jde prakticky o polovinu textu. Některé odstavce ani s řešenou tematikou nesouvisí. Celá práce (nejen rešeršní část) je opřena o 129 citací (str.94 až 102) a působí dost rozvlekle a nesystematicky – od zbytečných odstavců (tranzistory, solární články, displeje, základní měřicí metody) až k velmi užitečným poznatkům (od str.40 dole – princip vodivosti aktivní látky - až do str.46, integračně-komparační metoda, str.57). Některé významné závěry by naopak potřebovaly rozšíření a podrobnější vysvětlení (viz dále).

K práci mám některé **formální připomínky, např:**

1. Název práce je příliš široký. Zkuste vymyslet přiléhavější název.
2. Literární citace nejsou uvedeny podle normy – a hlavně, jsou uváděny nejednotně.
3. Seznam symbolů: Veličiny nejsou opatřeny fyzikálními rozměry.
4. Str.12, obr.1.3: Chybí vysvětlení v textu (HOMO, LUMO). Co se vynášá ve svislém směru?
5. Str.27: Příliš odvážné tvrzení v posledním odstavci. 1000 °C zřejmě neplatí pro organické citlivé vrstvy.
6. Str.38 a dále, na obr. 3.6, 3.7, 3.8 chybí odkazy v textu.
7. Za všemi rovnicemi chybí interpunkce.
8. Str.76, obr.7.4, 7.5 : V grafech není uvedena koncentrace.

Věcně : Stěžejní díl disertace představují kapitoly 5 až 9 (část C, D) se závěrem a hodnocením cílů (str. 59 až 93). Konkrétně jde postupně o návrh elektrodového systému, měřicího obvodu, výběr vhodné aktivní látky a měření jejích vlastností, přípravu sensorových elementů, realizaci senzoru a vyhodnocovací elektroniky a závěrečné rozborů výsledků.

Výsledky zahrnují spektrum náročné inženýrské a vývojově-výzkumné práce z různých oblastí elektroniky, měřicí techniky a technologie a **jsou přínosné pro obor a praktické aplikace** (závěr a zhodnocení cílů, str. 92 a 93) a nadto podpořeny osmnácti vesměs konferenčními příspěvky, dvěma výzkumnými zprávami a pěti funkčními vzorky z let 2009 až 2012. Jedná se o aplikovaný výzkum a realizace. Se sumarizací cílů na str. 93 souhlasím. Uvedeno je i dalších 15 příspěvků, nevztahujících se přímo k disertaci. O velkém rozsahu vykonané práce a přínosu pro praxi a vlastní pracoviště není pochyb.

Problémem je nalézt vědecký přínos. Uchazeč nerozvádí žádné úvahy o původnosti, které by vzešly např. z rozboru publikací jiných autorů, ze zkušeností odborníků dalších akademických pracovišť a z významné výrobní produkce. Jen tak by mohl doložit originalitu svých závěrů. Určitou původnost lze zřejmě přiznat optimalizaci materiálů pro tenkou detekční vrstvu ve spolupráci s Centrem organické chemie a vhodnému výběru tří variant k dalšímu experimentování - a návrhu a realizaci vyhodnocovací elektroniky pomocí integračně- komparační metody.

K publikační činnosti: Rozsah publikační činnosti jsem již ocenil výše. Jde o kvalitní prezentace, chybí mi však alespoň jedna v zahraničním impaktovaném časopisu, tak jak se to zpravidla dnes sleduje při obhajobách disertací. Citované příspěvky autora se, jak známo, mezi všeobecně uznávané publikace nepočítají.

Dotazy a připomínky k věcné stránce :


1. Co Vy sám považujete za originální vědecký přínos a proč.
2. Vyjádřete svůj věcný podíl na společných publikacích čís. 4, 8, 10, 12, 16 a 18 na str.103 a dále.
3. Str.39, korundový substrát: Proč je šířka elektrody i mezery 15 mikronů. Je to optimalizováno? S jakým cílem.
4. Str.40: sklo-epoxidový substrát: Jsou ty uvedené závěry výsledkem vašeho zkoumání? S jakým cílem byla struktura optimalizována.
5. Str.59: Vede ke zvýšení citlivosti senzorového elementu zmenšování tloušťky detekční vrstvy?
6. Str.62: Integračně-komparační metoda, cyklování a čítání. Jaké kmitočty byly použity při měření.
7. Str.72: Proč se pro zvýšení rychlosti průtoku nepoužívá syntetický vzduch, ale silikagel.
8. Str.81, tab.8-3: Jde o poměrně velké koncentrace i při 20%. Hodnota impedance by se měla vztahovat ke kmitočtu.
9. Str.86,87: Vliv měřicího intervalu na odezvu křížové citlivosti.
10. Str.89: K měření impedance – na jakém kmitočtu? První odstavec považuji za velmi odvážné tvrzení.
11. Str.92: Porovnání s komerčně vyráběnými senzory. Co bylo porovnáváno?

Z Á V Ě R :

Mé připomínky mají posloužit ke zkvalitnění textu o určité doplňky, které jsem v práci postrádal. Jde o disertaci s praktickými výsledky a splněnými cíli. Vědecký přínos je třeba upřesnit při obhajobě. Ing. Michael Kroupa splnil avizované záměry svého výzkumu, má potřebné znalosti svého i příbuzných oborů a je schopen samostatně pracovat na výzkumných projektech. Prohlašuji, že jeho práce splňuje s upřesněním přínosu požadavky zákona č. 111/98 Sb., §47, odst.4 o vysokých školách i čl. 52 odst. 8 Studijního a zkušebního řádu.

Doporučuji práci k obhajobě.

V Praze dne 26. května 2014.



Posudek disertační práce

Předkladatel disertační práce: Ing. Michael Kroupa
Název disertační práce:

Organické materiály – Senzory par a plynů

Studijní obor: Elektronika

Školitel: doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Oponent: prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.

Předložená disertační práce sestává ze 126 stran textu. Zabývá se velice aktuální problematikou z oblasti senzorů plynů a par založených na organických materiálech. Cílem práce bylo experimentálně ověřit vliv vlhkosti vzduchu a dalších analytů, ethanolu, methanolu, chloroformu, acetonu, propanolu, cyklohexanu a toluenu, na elektrickou vodivost vybraných organických polovodičů, zejména substituovaného ftalocyaninu, substituovaného pyrrolo-pyrrolu a poly(3,4-ethylendioxy thiofenu), navrhnout a realizovat sensorový element a ověřit jeho stabilitu. V úvodní části práce (12 stran) jsou popsány některé obecné vlastnosti elektronických součástek založených na organických materiálech, např. tranzistorů, solárních článků, displejů a emisních diod. V teoretické části práce jsou na 34 stránkách diskutovány výhody a nevýhody různých typů senzorů, zmíněny technologické problémy konstrukce sensorových elementů a uvedeny principy měření elektrických parametrů pevných látek. Zmíněny jsou také některé typy organických polovodičů, které by mohly být využity jako aktivní materiály v sensorových elementech. Informace byly využity k návrhu typu senzoru, výběru detekční metody a sensorových aktivních materiálů, využívaných v této studii. Vybrán byl rezistivní typ senzoru a integračně-komparační detekční metoda. Tato část práce je zpracována velice pečlivě a v budoucnu může sloužit jako studijní materiál pro studenty.

Oddíl C - Experimentální část – shrnuje výsledky experimentální práce autora. Detailně je popsán návrh měřicího obvodu a elektrodového systému a vytipovány materiály pro senzory. Jako substrát byla vhodně vybrána jemnozrnná keramika, typ použitých zlatých elektrod byl hřebenový. Jako metoda přípravy tenkých sensorových vrstev byla vybrána depozice ponorem. Na základě výsledků orientačních měření byl jako modelový materiál vybrán poly(3,4-ethylendioxy thiofen). K experimentálním metodám zvoleným pro řešení cílů práce a výběru sensorových materiálů nemám podstatné připomínky.

Výsledky experimentální práce autora vč. popisu realizace jsou uvedeny v kapitolách 7.3 až 9.3 (16 stran). Je škoda, že autor neprezentuje více experimentálních výsledků, které na základě uvedených závěrů musel nutně udělat. Navíc jsou výsledky prezentovány a diskutovány velice stručně. Je sice pravda, že ve dvou přílohách je prezentováno 19 grafů, ale ani tyto výsledky nejsou detailně diskutovány. Poznamenejme, že tento nedostatek nijak nesnižuje kvalitu a úroveň předkládané disertační práce. Doufám, že případné nesrovnalosti budou vyjasněny v průběhu obhajoby. Z rozborů výsledků vyplynul závěr, že poly(3,4-ethylendioxy thiofen) v komplexu s kyselinou poly(styrenulfonovou) je vhodný materiál pro detekci vlhkosti, ethanolu, methanolu a acetonu. Musím zde vyzvednout snahu Ing. Kroupy o přípravu senzoru s křížovou citlivostí, tj. senzoru citlivého na současnou expozici několika analytů s rozlišenou odezvou. Tímto problémem se zabývá ve světě celá řada laboratoří. I když experiment nebyl úspěšný, jeho provedení ukazuje na to, že disertant je dobře seznámený se současnými trendy v oblasti sensorové techniky. Nehledě na stručnost textu, práce představuje velký přínos k problematice konstrukce plynových senzorů založených na organických materiálech, od výběru nových látek

až po konstrukci detekčního elementu, což je dokumentováno v kapitole 8. Je ovšem možné, že stručnost textu je záměrná vzhledem k možnostem patentování získaných poznatků. V každém případě je možné některé detaily výsledků nalézt v 11 publikacích předkladatele. Jejich seznam je uveden na str. 103 a 104. Aktivita Ing. Kroupy v oblasti senzorů a senzorové techniky můžeme celkově najít v 18 statích na konferencích a ve dvou výzkumných zprávách. Podílel se také na zhotovení pěti funkčních vzorů. V této souvislosti bych rád zmínil také řadu jiných odborných aktivit Ing. Kroupy, které jsou shrnuty v čtyřech statích ve sbornících konferencí a ve dvou výzkumných zprávách. Spolupracoval také na konstrukci dalších devíti funkčních vzorů. Získané výsledky prokazují, že cíle stanovené v disertační práci byly splněny.

Disertační práce je sepsána jasným a přehledným způsobem. Odborná úroveň práce je velmi dobrá, téma je aktuální a z inženýrského hlediska zajímavé. I když jde o problematiku novou a z hlediska materiálů perspektivní v oblasti molekulární elektroniky, zhostil se Ing. Kroupa tématu velmi dobře. Jeho orientace v řešené problematice je velice dobrá o čemž svědčí 129 zmíněných citací. Analýza a interpretace dosažených výsledků a formulace závěrů disertace jsou prezentovány bez zjevných chyb. Logická struktura práce je na velmi dobré úrovni. Vzhledem k tomu, že disertační práce byla vypracována na pracovišti technického typu, předpokládá se určitá využitelnost výsledků v praxi. V tomto směru předčila práce očekávání – výsledky umožnily zkonstruovat plně funkční prototyp senzorového elementu nejen z hlediska výběru vhodných materiálů, ale podařilo se také zkonstruovat měřící jednotku v rozměrové limitě senzorových detektorů, což je poměrně nesnadný úkol.


K práci mám několik následujících dotazů a připomínek, které ovšem nikterak nesnižují její celkovou úroveň:

1. Vysvětlíte princip měřící integračně-komparační metody.
2. V souvislosti s obr. 6-11 zmiňujete gradient analytu v objemu vzorku. Co z toho vyplývá pro konstrukci senzoru?
3. V kapitole 7.1 uvádíte poměrně složitý postup pro určení koncentrace analytu. Provedl jste srovnání svých výsledků s nějakým normálem?
4. Obr. 7-4 a 7-5: Měří se odpor nebo impedance?
Jak je možné vysvětlit kinetiku odezvy senzoru PEDOT:PSS pro vodní páru?
5. Obr. 9-5: Senzorová odezva je evidentně nelineární. Co Vás vedlo k lineární aproximaci na obr. 9-6.
6. Obr. 8-3: Jak je možné vysvětlit velkou odezvu při 80% vlhkosti?
7. Zkoušel jste vliv rychlosti analytu na velikost elektrické odezvy?
8. Některá měření na vzorku PEDOT:PSS byla prováděna při vysokých vlhkostech. Jaká byla jeho stabilita?

Závěr:

Předložená práce rozsahem i obsahem splňuje všechny požadavky kladené na doktorskou disertaci a doporučuji ji k obhajobě (dle zákona č. 111/1998 Sb. § 47). Po úspěšné obhajobě doporučuji udělit Ing. Michaelu Kroupovi titul Ph.D.

V Praze, dne 16. května 2014.


Prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.
oponent

Posudek oponenta disertační práce
Název: **Organické materiály – Senzory par a plynů**
Autor: **Ing. Michael Kroupa**

Práce obsahuje 106 textových stran, 20 stran příloh, 92 obrázků, 17 tabulek. Seznam literatury má 129 položek. Seznam všech publikací autora má 26 položek, k tématu práce se jich vztahuje 21.

Téma předložené disertační práce úzce souvisí s problematikou dlouhodobě sledovanou na mateřské katedře disertanta. Téma navazuje na autorovu písemnou práci ke státní doktorské zkoušce. Je součástí množiny prací sledujících obdobné cíle. Rozvoj nového oboru – tištěné elektroniky – vyžaduje i nové konstrukce stavebních součástí, v daném případě senzorů par a plynů, založených na organických materiálech. Řešené téma je proto nanejvýš aktuální a přínosné.

Předložená disertační práce ve své úvodní části navazuje na kvalifikační práci ke státní doktorské zkoušce. Vytyčuje cíle práce, jejichž postupným naplněním vznikne funkční vzorek senzoru reagujícího na páry organických rozpouštědel.

Následuje několik příkladů využití organických materiálů v konstrukci elektronických součástí – tranzistorů, fotovoltaiických článků, LCD a OLED zobrazovačů, senzorů. Bohužel nevyváženost a řada nepřesností a zjednodušení snižuje informační obsah tohoto jistě dobře míněného obsáhlejšího úvodu.

Navazuje Teoretická část na více než 30 stranách, ve které jsou nejprve uvedeny různé principy senzorů. Opět se vyskytují nepřesnosti a chyby. Popis funkce optoelektrického senzoru je chybný. Funkce akustického senzoru není uvedena vůbec.

Následuje text věnovaný substrátům pro senzory. Popis výroby keramických podložek je značně zjednodušen. Skleněné podložky jsou zastoupeny pouze tzv. beziontovým sklem. Dále uváděné „Kompozity“ jsou silně zúženým výběrem omezeny pouze na materiály užívané pro výrobu tuhých desek plošných spojů z kombinace skleněná tkanina – epoxidová pryskyřice. Připojená tabulka Tab. 3-4 obsahuje údaje, nad kterými nastane zástava srdce technika – viz jednotky vnitřní a povrchové rezistivity. Podkapitola obsáhle popisující přípravu podložek z monokrystalického Si obsahuje také mnohé nepřesnosti a pro řešený úkol se jeví jako nadbytečná.

Popisy způsobů vytváření soustavy elektrod na různých podložkách jsou někdy až příliš stručné, ne vždy věcně správné. Některé užití parametry nejsou vysvětleny, např. aktivní plocha elektrod u keramického substrátu (str. 39). Tvzení o pronikání aktivní látky do substrátu jiném než z borosilikátového skla vyžaduje vysvětlení. V následující kapitole 3.4 jsou představeny některé z vybraných organických aktivních materiálů. Jako preferovaná látka je představen PEDOT:PSS s minimální citlivostí na vzdušnou vlhkost.

Kapitola 4. je věnována měření elektrických parametrů senzorů. Je podrobně popsáno 11 metod stejnosměrných, střídavých a integračně-komparačních, aniž je uvedeno, jaké

parametry bude nutno na senzoru měřit. (To je poprvé zmíněno až na str. 70.) Proč jsou uvedeny i můstkové metody měřící impedance indukčního charakteru či reálné odpory řádu $\mu\Omega$ není zřejmé.

V kapitole 6. je uveden návrh zvoleného měřicího obvodu bez podrobnějšího zdůvodnění (rozsahy měřených parametrů, úrovně signálů, výpočty obvodových prvků, stabilita teplotní a časová, odolnost proti rušení atd.). Více pozornosti je věnováno výběru normálového kondenzátoru, ale opět bez patřičného kvantitativního vyjádření.

Přípravě závěrečných experimentů jsou věnovány kapitoly 7 až 9. Materiál aktivní vrstvy byl provedenými pokusy ve spolupráci s externím pracovištěm vybrán speciálně připravený PEDOT:PSS. Byl realizován finální funkční vzorek. Byla provedena rozsáhlá měření různých analytů – organických rozpouštědel o různých koncentracích.

Závěrečná měření prokázala správnost zvoleného materiálu aktivní vrstvy senzoru i celé soustavy podložka – elektrodový systém – vyhodnocovací elektronika. Lze konstatovat, že cíle disertační práce byly v plném rozsahu splněny. Přínosem je syntetizace aktivní organické látky pro senzory reagující na páry organických rozpouštědel a jeho realizace s použitím materiálů a technologií slučitelných se současným trendem tištěné elektroniky.

Kromě očekávaných reakcí na podněty v předešlém textu mám tyto dotazy:

- Jak byly opravdu připraveny sklo-epoxidové substráty PC2-5s500-Au-FR4 (žádná fotografie neukazuje jejich podobu popsanou v textu).
- Jak lze z grafu na obr. 5-2 odvodit požadavek na změnu elektrodového systému (str. 59).

Předložená disertační práce je formálním obrazem několikaletého vývoje řešení zadaného úkolu a snad i osobnosti autora. Úvodní části jsou zpracovány s různou hloubkou a pečlivostí, s chybami, nesourodě. Závěrečné kapitoly zvláště v experimentální oblasti jsou uspořádanější, logicky na sebe navazují, s dobrou grafickou a formální úrovní.

Publikace v počtu přes 20 jsou dokladem aktivity disertanta v této oblasti, i když chybí publikace v impaktovaném titulu.

Disertační práce pana Ing. Michaela Kroupy na téma *Organické materiály – Senzory par a plynů* splňuje podmínky dle zákona č. 111/1998 Sb., § 47 a **doporučuji** ji k obhajobě.



V Praze dne 1. června 2014

doc. Ing. Jan Urbánek, CSc.