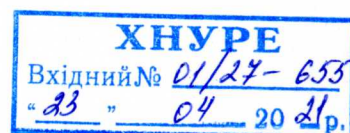


## Відгук

офіційного опонента на дисертацію Сніжка Дмитра Вікторовича  
«Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та  
наноелектрохімічних технологій», подану на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук за спеціальністю  
05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

### Актуальність теми дисертації

Розробка технологій та електронної техніки, що призначено для проведення досліджень рідких зразків на вміст певних хімічних сполук, є однією із найскладніших задач приладобудування, що переважає з багатьма дисциплінами. Різноманіття хімічних компонентів, складність виявлення певних речовин за присутності інших, отримання низької межі визначення є критичними вимогами що ускладнюються вимогами сучасного ринку до аналітичних приладів. Створення аналітичних систем для детектування та визначення концентрації речовин є важливим в багатьох галузях. Збільшення використання різних хімічних сполук у промисловості потребує відповідного інструментарію для проведення їх моніторингу. Дослідження різноманітних систем вимагає наявності інформаційних каналів щодо визначення складових цих систем. Збільшення портативних пристроїв потребує удосконалення наявних інтерфейсів дослідження зовнішнього світу. Вирішення цих актуальних проблем призвана сенсорика. Тому розробка сучасних сенсорів та побудова на їх основі аналітичних систем виходить на перше місце та є вельми актуальною задачею.



Серед основних вимог до сучасних аналітичних систем є підвищення їх метрологічних характеристик, що включає підвищення чутливості, зменшення межі визначення речовини, збільшення селективності та відтворюваності. Окрім цього, не менш важливим є розширення переліку речовин, що можуть досліджуватися, збільшення застосунків та спектру прикладних задач, що може вирішуватися за допомогою нових аналітичних систем. Дослідження теоретичних засад побудови цих аналітичних систем є ключовим в отриманні лідерства в цій галузі.

З іншого боку наявні методи та відповідне обладнання створює конкурентну середу, тому виробництво нових аналітичних систем, безумовно, пов'язано з застосуванням нових технологій. Поєднання нових концепцій, відомих технологій, їх удосконалення уможливорює створення конкурентоспроможного продукту у вигляді певної аналітичної системи. Так поєднання нанотехнологій з фотонними технологіями, та ефективними методами хімічного аналізу дозволяє отримати технологічні переваги, що забезпечуватимуть конкурентоспроможність на ринку.

Тому дисертація Сніжка Д.В., що спрямована на розробку нових концепцій побудови аналітичних систем з використанням нанотехнологій, фотонних та електрохімічних технологій є актуальною та своєчасною задачею.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи, її завершеність**

Дисертаційна робота Сніжка Д.В. є завершеною науковою працею, що складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та трьох додатків, що викладено загалом на 396 сторінках.



У *вступі* автор провів обґрунтування актуальності теми, показав зв'язок роботи з науковими програмами та темами. Також, визначено мету і завдання дослідження дисертаційної роботи, сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено дані щодо особистого внеску автора, апробацію здобутків на міжнародних конференціях, симпозиумах та публікації у відповідних виданнях.

У *першому розділі* проаналізована проблема створення надшвидкого потенціостата. Проведено аналіз існуючих робіт в цьому напрямку. Зазначено необхідність перспективності досліджень в цьому напрямку, що безпосередньо пов'язано з нанотехнологіями. Оскільки потенціостат є основою інструментальних методів електрохімічного аналізу, що включає різноманітні електрохімічні сенсори, автор приділив значну увагу вдосконалення його конструкції з метою підвищення швидкісних можливостей.

Проаналізувавши класичні підходи побудови потенціостата, його недоліки та виклики, що існують в проблематиці підвищення швидкості поляризації електрохімічного сенсору визначено концепцію побудови схеми надшвидкого потенціостата. На основі запропонованої концепції автор запропонував схему електричну принципову, з ґрунтовним обговоренням її складових елементів та взаємозв'язків. Наведені дані щодо дослідження функціональної відповідності розробленого рішення, та обговорено аспекти його використання, що включає застосування сенсорів на базі мікроелектродів. Наявність патенту на швидкісний потенціостат підкреслює інноваційний характер розробки, результати роботи, які викладено в цьому розділі наведено у відповідних публікаціях автора.

В *другому розділі* обговорюється розробка технологій створення мікроелектрода та ультрамікроелектрода. Автор провів аналіз та систематизацію мікроелектродів, зазначив області використання цих приладів, їх перспективність застосування в сенсорних системах. При розробці відповідних технологій автор керувався метою створення доступного технологічного процесу, що у сукупності з надійною конструкцією буде ефективною технологією виготовлення мікроелектрода та ультрамікроелектрода. Відповідні ідеї були реалізовані при виробництві зразків мікроелектродів з різних матеріалів та характерним діаметром робочої поверхні. Дослідження за допомогою оптичної та електронної мікроскопії дозволили автору підтвердити відповідність технологічних операцій щодо вирішенню поставленого завдання. Розроблені технології підтверджено двома патентами України, а їх застосування знайшло місце при виконанні НДР та відбито у відповідних публікаціях автора.

В *третьому розділі* автор провів аналіз проблеми реєстрації оптичного випромінювання від хімічних сенсорів. Оскільки одним з центральних питань є зменшення межі визначення сенсорів це потребує реєстрації надслабкого оптичного випромінювання. Автор підводить обґрунтування доцільності використання фотоелектронних помножувачів для цієї задачі. Однак не обмежується тільки цим, та розглядає можливість використання матричних детекторів на прикладі КМОН та ПЗС матриць. Дослідження автора за темою розділу викладено у відповідних публікаціях.

В *четвертому розділі* дослідження автора спрямовані на розробку перспективних технологій, що можуть використовуватися для побудови



сенсорних елементів аналітичних систем. А саме, дослідження сконцентровані на розробці алмазоподібних покриттів, що леговані азотом, технології мономолекулярних шарів органічних сполук, що отримуються за методом Лангмюра-Блоджетт, та технології функціоналізації поверхні електродів вуглецевими нанотрубками хімічними методами їх пришивання. Дослідження технологічних процесів формування сенсорних елементів супроводжується всебічним аналізом впливу технологічних процесів на морфологічні особливості отриманих структур та їх зв'язок з аналітичними характеристиками. Для чого використовувалися методи атомно-силової мікроскопії та електронної мікроскопії, з відповідною математичною обробкою зображень з метою отримання чисельних показників функціональних покриттів.

Результати досліджень отримані під час виконання НДР та опубліковані автором у науково-технічних журналах.

*П'ятий розділ* автор приділив опису розроблених автором приладів, для інтеграції оптичних сенсорів до вимірних систем. Так, обговорено принципи побудови, конструкція та схемотехнічні рішення наступних приладів, колориметра «С 1001», електрохемілюмінесцентного аналізатора «ЕЛАН-3D» приладу «Spark», швидкісного лічильника «Pulsar», останні призначено для інтеграції фотоелектронних помножувачів (ФЕП) до аналітичних систем. Наведено наприклад поєднання ФЕП з електрохімічними потенціостатами для реалізації методів ЕХЛ аналізу.

Шостий розділ автор присвятив опису досліджень з використанням інструментарію, що наведено у попередніх розділах для вирішення певних прикладних задач, а саме аналізу хімічних речовин в рідких зразках.

Використання методів ХЛ та ЕХЛ дозволило ефективно вирішити питання детектування важливих сполук, що мають велику біологічну значущість, а саме амінокислоти триптофана, тирозинази, етилформату, аскорбінової кислоти. Окрім цього продемонстровано перспективні напрямки досліджень з використанням надшвидкого потенціостата в режимі швидкої розгортки потенціалу для визначення констант швидкостей хімічних реакцій. Наведені дослідження ЕХЛ процесів на мікроелектродах дозволяють отримати метод аналізу окремих часток та навіть молекул в розчинах, що є вельми перспективним напрямом дослідження нових наноматеріалів.

В цілому дисертація викладена грамотною технічною мовою. Матеріал структуровано, подається логічно та послідовно.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність**

Основні результати дисертаційної роботи є обґрунтованими та достовірними. Це забезпечується системним характером досліджень, використанням відповідних методів досліджень та застосуванням коректного математичного апарату відповідно до задач, які вирішувалися, що включало статистичну обробку експерименту, оптимізацію технологічних процесів та інш.

В ході розгляду фізико-хімічної моделі аналітичного процесу, що має місце в ЕХЛ сенсорі автор ґрунтовно спирається як на власні дослідження так і на теоретичні здобутки інших авторів в напрямку дослідження механізмів генерації сигналу ЕХЛ.

Відповідність теоретичних досліджень до отриманих експериментальних



даних підтверджують узгодженість розроблених технологій, відповідних моделей, та концепцій. Отримання високих аналітичних показників, розробленої техніки, та методів аналізу підкреслює відповідність запропонованих технологічних рішень.

### **Наукова новизна**

Наукова новизна дисертаційної роботи сформульована у наступних положеннях:

- вперше запропоновано концепцію побудови надшвидкого потенціостата для реалізації високошвидкісних методів електрохімічного аналізу з використанням мікро-, ультрамікро- та наноелектродів, як сенсорів, яка базується на принципах внутрішньокаскадних зв'язків, компенсації омичного падіння в модулі перетворення струм-напруга та застосування режиму повторювача на високих частотах для підсилювача, що керує протиелектродом сенсора;

- набув подальшого розвитку метод електрохімічного аналізу, що використовує розроблені за новою технологією мікроелектроди та ультрамікроелектроди для аналізу речовини, що відрізняється від існуючих більш технологічними конструкцією сенсора та способом його виготовлення та включає можливість дослідження окремих молекул або часток;

- набув подальшого розвитку метод електрохімічного аналізу, що базується на поєднанні методу електрогенерованої хемілюмінесценції та застосування мікроелектродів та наноелектродів, що на відміну від існуючих дозволило отримати можливість проводити дослідження кінетики швидкісних

електрохімічних процесів за рахунок реєстрації емісії світла, що супроводжує електрохімічну реакцію з високою часовою та просторовою роздільною здатністю;

- вперше запропоновано концепцію побудови сенсорної система за принципом «тест на місці», що включає застосування нанотехнологічного п'єзоелектричного активатора аналітичної хемілюмінесцентної реакції, що відрізняється від існуючих можливістю формування активних форм кисню безпосередньо в зразку для проведення аналітичної реакції без необхідності застосування додаткових речовин для цього.

- набув подальшого розвитку метод електрогенерованої хемілюмінесценції, що включає розробку аналітичного методу та відповідної фізико-хімічної моделі процесів взаємодії співреагенту з електрохемілюмінофором, що описує механізм генерації аналітичного сигналу в сенсорній ЕХЛ системі, та відрізняється застосуванням нової композиції речовини для аналізу рідких зразків з високою чутливістю та низькою межею визначення;

- вдосконалено підхід у конструюванні сенсорних систем, що використовує реєстрацією зображення сенсорного елементу, та відрізняється від існуючих кращими метрологічними властивостями системи за рахунок оптимізації варіативності аналітичного сигналу відносно параметрів сенсорного елементу та умов проведення аналітичної реакції.

### **Практична цінність дисертаційної роботи**

Результати досліджень роблять значний внесок в розробку теорії сенсорних систем. Вони забезпечують вирішення важливого теоретичного та прикладного



завдання загальнолюдського значення – створення ефективних сенсорних систем для аналізу складу рідких зразків. Отримані результати цінні для теоретичних та експериментальних досліджень у апаратах, приладах і системах, що використовують сенсори на базі фотонних, електрохімічних методів аналізу з залученням нанотехнологій.

При виконанні дисертаційної роботи автором отримано 3 патенти України, на відповідні розробки, що описані в роботі. Це підкреслює прикладні аспекти досліджень, що спрямовано на розробку нових сенсорних технологій.

Отримані знання сприятимуть створенню нових конкурентоздатних сенсорних систем, формуванню нової інструментальної бази методів дослідження нових наноречовин та технологій з їх залученням.

Практичне застосування здобутків дисертаційної роботи дозволить розширити перелік об'єктів аналізу сенсорних систем, покращити їх метрологічні та експлуатаційні показники.

Впровадження здобутків в учбовий процес Харківського національного університету сприятиме підготовці фахівців та отриманню знань в області сучасних сенсорних систем та нанотехнологій, що залучаються для їх створення.

### **Відповідність змісту автореферату основним положенням дисертації**

Зміст автореферату є ідентичним основним положенням дисертації та дозволяє оцінити обсяг і якість виконаної дисертантом роботи. Результати наукових досліджень, за якими дисертант захистив кандидатську дисертацію, не увійшли до положень, які виносяться на захист.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Робота за темою дисертації безпосередньо пов'язана з напрямком досліджень, що проводяться на кафедрі біомедичних електронних пристроїв і систем Харківського національного університету радіоелектроніки в рамках наукового напрямку «Хемі- та електрохемілюмінесцентні методи і засоби в медицині, оптоелектроніці і нанотехнологіях». Дослідження здобувача були проведені під час виконання низки науково-дослідних робіт та міжнародних наукових проектів, зокрема, такими.

- Програмою держбюджетних науково-дослідних робіт # 255-1 "Новий метод та концепція побудови конструкції високочутливої системи для контролю та діагностики біооб'єктів" (№ держреєстрації 0011U002954, 2011-2012 рр.), # 292-1 "Концепція молекулярного розпізнавання на основі штучного рецептора та його застосування для виготовлення пристроїв для визначення речовин" (№ держреєстрації 0115U002428, 2016-2018 рр.), # 314-1 «Аналітична система для електрохемілюмінесцентного визначення потужних окисників у водних середовищах» (№ держреєстрації 0116U006901, 2019-2020 рр.), # 324-1 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних ароматичних сполук» (№ держреєстрації 0118U002063, 2018-2020 рр.) (На яких автор був виконавцем або відповідальним виконавцем).

- Науковим проектом від Державного фонду фундаментальних досліджень # F56/36-2014 "Надшвидка вольтамперометрія, теорія та принципи застосування» (№ держреєстрації 0114U007139, 2014 року, науковий керівник).

- Господарчо-договірний науковий проект # 80-52 «Дослідження зразків за



допомогою скануючого зондового мікроскопа NT-206», для Національного наукового центру "Інститут метрології" (2008 р.).

- Трьома науково-дослідницькими проектами, що фінансувалися за рахунок Науково-технологічного центру в Україні:

# 4180 "Дослідження і розробка тонкого шарового електрохемілюмінесцентного датчика за принципом "лабораторія на чипі" з алмазоподібними електродами для виявлення жовчні пігменти в біорідинах", (2007 – 2009 рр.);

# 4495 "Новий біофотонний метод та інструмент на базі наноструктурованого датчика для діагностики активних форм туберкульозу", (2008 – 2011 рр.);

# 5067 "Розробка нових нанофотонних технологій та пристроїв для виявлення небезпечних і токсичних органічних речовин у водних об'єктах навколишнього середовища" (2010 – 2013 рр.).

- Німецько-українським проектом № ІВ-034 «Дослідження та розробка електродів, що модифіковано вуглецевими нанотрубками, за допомогою методики надшвидкого електрохімічного аналізу для (біо)аналітичних застосувань" від Міністерства освіти і наукових досліджень Німеччини, які проводилися у співпраці з Технічним університетом м. Ільменау (2013 – 2015 рр.).

- Індивідуальний грант (PIFI 2015VTB030) на проведення досліджень за ініціативою з міжнародного співробітництва президента Академії наук Китаю для запрошеного науковця за темою «Розробка бездротової мікроаналітичної електрохемілюмінесцентної системи». Місце виконання: Державна лабораторія

електроаналітичної хімії Інститут прикладної хімії, м. Чанчунь, Китайської академії наук», 2015 – 2020 рр.

- грант НФДУ №2020.02/0390 «Новітні (електро)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами» (2020р).

### **Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації**

Не зважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, вона містить недоліки, до яких відносяться:

1. Продемонстровано застосування ЛБ-технології на прикладі проведення ЕХЛ аналізу між відомими електрохемілюмінофором – біпіридиновим комплексом рутенію та сореагентом – трипропіламіном. В роботі експериментально не досліджується спроможність використання цієї технології для аналізу інших речовин.
2. В роботі не наводяться розширених даних щодо впливу тиску газу аргону в камері осадження на структуру поверхні, хоча зазначається наявність між його присутністю та зменшенням зерен алмазо-подібної плівки.
3. В застосунках алмазо-подібних покриттів досліджено відому ЕХЛ композицію, але автор не розглядає практичне застосування цієї ЕХЛ композиції в аналітичній реакції на електродах, що модифіковані алмазоподібними плівками, для визначення інших речовин.
4. Фізико-хімічна модель процесу формування сигналу в ЕХЛ сенсорі на метилформат, базується на порівнянні з поведінкою відомої аналітичної реакції біпіридинового комплексу, та потребує застосування додаткових



методів аналізу перебігу цього процесу.

5. В роботі наведено приклади застосування надшвидкого потенціостата для ЕХЛ аналізу в імпульсному режимі на мікроелектродах в розчині люмінофора – діфенілантрацену, та не досліджувалося питання побудови математичної моделі для моделювання кінетики розвитку цього процесу та формування оптичного сигналу.

Але зазначені недоліки стосуються головним чином оформленням та способом подання результатів роботи і ніяк не зменшують її наукової новизни.

### **Висновки**

В цілому дисертаційна робота Сніжка Дмитра Вікторовича є завершеною самостійно виконаною науковою працею, в якій отримано науково-обґрунтовані результати, що є суттєвими для розвитку технологій , обладнання та виробництва електронної техніки.

В роботі поставлена та вирішена для науки і практики проблема створення нанотехнологічної сенсорної системи з застосуванням фотонних та електрохімічних методів аналізу, що забезпечує розширення переліку речовин що можуть бути досліджено та підвищує аналітичні показники для визначення вже відомих аналітичних застосунків.

Наукові положення, які сформульовані в роботі, повністю науково обґрунтовані. Актуальність та новизна висновків та рекомендацій не викликають сумнівів.

Вважаю що за актуальністю теми, ступеню обґрунтованості і достовірності результатів, їх наукової новизни і практичному значенню дисертаційна робота

«Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій», представлена на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 ), а її автор Сніжко Дмитро Вікторович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Головний науковий співробітник відділу,

Інституту сцинтиляційних матеріалів

НАН України, д. ф.-м. н., проф.

*В.Д.* В.Д. Рижиков

Підпис проф. Рижикова В.Д. засвідчую.

Учений секретар Інституту сцинтиляційних  
матеріалів НАН України,

к.т.н., ст. дослідник



*Ю.М.* Ю.М. Дацько