

ВІДГУК

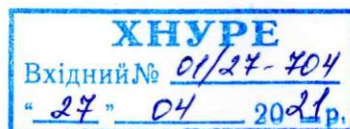
офіційного опонента на дисертаційну роботу **Сніжка Дмитра Вікторовича «Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій»**, яку подано на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво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

Цей відгук підготовлено за матеріалами дисертації, яка містить вступ, шість розділів, висновок, список використаних джерел та три додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 396 сторінок, з яких основного тексту 375 стор. і містить 113 рисунків, 18 таблиць, список використаних джерел, який складається з 125 найменувань. Автореферат викладений на 48 стор.

Актуальність теми дисертації

Сенсорні системи широко застосовуються для вирішення різноманітних проблем народного господарства. Розвиток хімічних технологій спряжено з розробкою нових сполук, так на сьогоднішній день понад 300 000 відомих речовин. Їх моніторинг розповсюдження, вплив на екологію та людину, аналіз взаємодії з іншими речовинами, контроль промислових процесів всі ці актуальні питання не можливі без застосування аналітичних систем. Інтенсифікація промисловості потребує відповідної інтенсифікації дослідницького обладнання, а саме застосування ефективних та інноваційних технологій аналізу речовини, що і формалізує науково-технічну проблему. Вирішення якої можливе за рахунок застосування сенсорних технологій аналізу, що в значній мірі підвищує ефективність проведення хімічного аналізу речовини, дозволяє проводити оперативно складу зразків. Пошук нових підходів, принципів, речовин є актуальними у розвитку технологій, обладнання та виробництва електронної техніки, а саме створення аналітичних систем на базі сенсорів. Потреба в цих системах підтверджується постійно зростаючим попитом до них на ринку та збільшенням його об'єму.

Серед перспективних технологій, що взято за основу роботи слід віднести такі: мікро- та нанотехнології виробництва, фотонні технології, які включають біофотонні та нанофотонні, електрохімічні технології, з розширенням в область нанохімії та наноелектрохімії. Розвиток відповідних



технологій можливий тільки за рахунок розвитку та дослідження всіх її складових: предмету праці (тобто предмету впливу, в нашому випадку, сенсорів), технологічних засобів виробництва, носіїв технологічних функцій та відповідного розвитку суспільства (знань та вмінь, що досяжні певній групі людей). З цієї точки зору, формування відповідної технології потребує розробку засобів, методичного та теоретичного інструментарію, що мають ґрунтуватися на сучасних наукових здобутках, включаючи відкриття в галузі фундаментальних наук.

Важливим в сучасній промисловості є проникнення в різноманітні галузі нанотехнологій. Їх застосування носить різноманітні аспекти, суттю їх використання є покращення як технології виробництва так і самого прикінцевого продукту. Не оминуло використання нанотехнологій і в галузях аналітики та сенсорики. Відповіддю на ці виклики стало формування нових дисциплін знань, таких, наприклад, як наноелектрохімія. Про становлення якої тільки в останнє десятиліття можна впевнено говорити. Але інтенсивний характер розвитку досліджень в цій галузі стримано розвитком відповідних засобів.

Отже питання пов'язані з розробкою концепції сенсорних систем з використанням здобутків нанофотоніки та наноелектрохімії є актуальними, та своєчасними.

Актуальність теми підтверджується також і тим, що робота виконана відповідно до держбюджетних тем, які виконувались на кафедрі біомедичних електронних пристроїв та 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 проєктів, зокрема, німецько-українського проєкту «Дослідження та розробка електродів, що модифіковано вуглецевими нанотрубками, за допомогою методики надшвидкого електрохімічного аналізу для (біо)аналітичних застосувань», індивідуального гранту «Розробка бездротової мікроаналітичної електрохемілюмінесцентної системи» на базі Державної лабораторії електроаналітичної хімії Інститут прикладної хімії (м. Чанчунь, КНР).

Наукова новизна отриманих результатів спрямована на розробку концепції технологічних засад використання нанофотонних та

наноелектрохімічних технологій для створення сенсорних систем.

У процесі розв'язання зазначеної науково-технічної проблеми автором було отримано такі нові наукові результати:

- 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 системи 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;

Хоча автором відзначається відмінні риси та унікальність характеру кожного положення, певні переваги та здобутки не висвітлено у формулюванні наукової новизни, а наводяться у відповідних розділах дисертації та висновках.

Положення щодо подальшого розвитку методу електрогенерованої хемілюмінесценції підкріплене дослідженнями, що рознесено за декількома розділами, що дещо ускладнює сприйняття, але з іншого боку відповідає ідеології структурної організації дисертації, яку запропонував автор, розділяючи опис інструментарію, опис технологій створення нових матеріалів, та опис експериментальних досліджень й практичної реалізації.

Практична цінність одержаних результатів

Отримані результати цінні у формуванні технологічної бази сенсорних систем, що використовують фотонні, електрохімічні та нанотехнології. Нові знання сприятимуть розвитку відповідної галузі приладобудування, а саме створення сенсорних систем. Інноваційний характер запропонованих технологій слугуватиме основою конкурентоспроможності та інтенсифікації досліджень в області сенсорики.

Також результати мають значну практичну цінність, яка полягає у тому, що:

- вперше запропоновано конструкцію та спосіб виготовлення мікроелектрода, що відрізняється використанням гільзи як технологічного елемента, який забезпечує поєднання провідників у електроді.
- вперше запропонована конструкція та спосіб виготовлення ультрамікроелектрода, що відрізняється формуванням робочої поверхні електрода субмікронного розміру шляхом витягування робочого кінця, що розплавлено.
- подальший розвиток набув метод електрогенерованої хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічнозначущих компонентів рідких проб, таких як етилформат, триптофан.
- подальший розвиток набув метод хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для

визначення біологічнозначущих компонентів рідких проб, таких як аскорбінова кислота, супероксиддисмутаза, гемін, тирозиназа.

- подальший розвиток набув метод хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічнозначущих компонентів рідких проб, таких як аскорбінова кислота, супероксиддисмутаза, гемін, тирозиназа.

Дисертаційна робота пов'язана з науковим напрямком досліджень кафедри біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки «Хемі- та електрохемілюмінесцентні методи і засоби в медицині, оптоелектроніці і нанотехнологіях».

Також автором проведено впровадження здобутків дисертаційної роботи в учбовий процес Харківського національного університету, що є важливою ланкою сталого розвитку наукової думки, та, безумовно, сприятиме підготовці фахівців на високому світовому рівні за напрямом розробки сучасних сенсорних систем та нанотехнологій.

Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях

Основні наукові положення та практичні результати дисертаційного дослідження опубліковано в 59 наукових працях, а саме: 3 патентах України, 20 статтях в науково-технічних виданнях, що включає 9 статей в наукових журналах, які входять до переліку ВАК, та 11 статей в міжнародних журналах, які включені до наукометричних баз даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (6 – кuartиль Q1, 1 – кuartиль Q2, 4 – кuartиль Q3).

Обсяг друкованих робіт та їх кількість і науковий рівень відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. Зміст дисертаційної роботи відповідає її назві. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації, достатньо повно відображає основні положення дослідження і не містить інформації, яка не відображена в самій роботі.

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.

Наукові положення, висновки і рекомендації дисертації є достовірними та достатньо обґрунтованими.

Результати досліджень мають відповідну статистичну обробку, та оцінку відтворюваності результатів для розроблених аналітичних методів.

Грунтовно обговорено вибір кожного з технічних рішень при розробці технологій, сенсорів та приладів. Підтвердження ефективності обраних технічних рішень перевірено експериментально, результати яких наведено в роботі. Окрім цього у випадку дослідження механізмів формування аналітичного сигналу залучається декілька методів дослідження (електрохімічні, електрохемілюмінесцентні та спектроскопічні) у комплексі для перевірки припущень при розробці моделі процесів. В дослідженнях нових технологій модифікації сенсорних елементів широко використовується різні методи мікроскопії, а саме оптична, електронна скануюча та атомно-силова. Це дозволило автору адекватно характеризувати поверхні нових матеріалів та сенсорних структур. Отримані характеристики поверхонь відповідним чином використано при розробці технологій модифікації поверхонь електродів сенсорів.

Прояв покращення аналітичних характеристик аналізів з використанням розроблених сенсорів та технологій засвідчує відповідність теоретичних положень щодо створення концепції побудови сенсорних систем з бази нанофотонних та наноелектрохімічних технологій. Проведені дослідження як на модельних розчинах, так і реальних зразках, підкреслює перспективність використання та конкурентоспроможність розроблених технологій. Випрацьовані рекомендації стосовно розробки аналітичних систем знайшло підтвердження в зразках розробленої техніки, яка має високі технічні характеристики та відповідає сучасному світовому рівню.

Оцінка змісту дисертації. Дисертація складається із вступу, шестирозділів, висновків, переліку посилань, 3 додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 396 сторінок, з яких основного тексту 375 стор. і містить 113 рисунків, 18 таблиць, список використаних джерел, який складається з 125 найменувань. Автореферат викладений на 48 стор.

У Вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовані мета і завдання дослідження, викладені наукова новизна та практична значимість отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок здобувача, публікації та апробацію наукових результатів.

У першому розділі проведено аналіз принципів конструювання драйверів електрохімічних сенсорів – електрохімічних потенціостатів. Доведена необхідність вдосконалення їх характеристик шляхом підвищення швидкодії, а саме швидкості поляризації електродів сигналом збудження, та швидкодії реєстрації струмового вихідного сигналу сенсора. Обговорено

проблеми, що виникають при вирішенні цього завдання, а саме необхідності здійснювати керування електрохімічною ячейкою при вимірі рівноважного потенціалу через високоімпедансний канал, що зумовлює обмеження у швидкодії роботи зворотного зв'язку в класичній схемі поляризації електрохімічного сенсора. Окрім цього виникає суттєве питання компенсації омичних втрат в сенсорі. Оскільки зі збільшенням швидкості поляризації електродів суттєво зростає струм через сенсор, а отже складова частина втрат пов'язана з омичними втратами зростає пропорційно струму. Для вирішення цих та інших питань автором пропонується нова концепція побудови потенціостата. Розроблена відповідна схема електрична принципова, що базується на 7-мікаскадах операційних підсилювачів. Відповідний опис цієї розробки, її обґрунтування та моделювання у САПР розглядається в першому розділі. Питання експериментальних досліджень над швидкого потенціостата автором винесено в шостий розділ.

В другому розділі наведено аналіз сучасного стану з розробки та використання мікроелектродів для аналітичних цілей, включаючи створення електрохімічних сенсорів на їх основі. Автором визначено прикладну задачу покращення технології виготовлення цих приладів для чого розроблено відповідні дві технології створення мікроелектроду та ультра мікроелектрода. Важливим параметром, що визначає властивості цих приладів є геометричні характеристики їх робочої поверхні, тому автором залучено мікроскопічні дослідження виготовлених за цією технологією мікроелектродів та ультрамікроелектродів. Оптична мікроскопія та скануючи електронна мікроскопія підтвердила отримання відповідної форми робочої поверхні у вигляді диску з характерними розмірами діаметру робочої поверхні в діапазоні від 48 до 0,5 мкм, відповідно до кожного з запропонованих методів. В якості матеріалів робочої поверхні застосовані найбільш поширені електродні матеріали, а саме золото та скловуглець. Дослідження електрохімічних властивостей отриманих електродів наведено в шостому розділі.

В третьому розділі наведено опис розроблених технологій для створення електродів електрохімічних сенсорів. Так увагу автора спрямовано на розробку технології алмазоподібних покриттів, що леговано азотом, як альтернатива традиційним матеріалам, що використовуються в електрохімії. Їх перевагами є розширення доступного вікна поляризації сенсора, що потенціально дозволяє збільшити перелік речовин, що можуть визначатися. Суттєвий недолік наявної технології алмазо-подібних покриттів, що леговані

бором, автором вирішується шляхом розробки більш екологічної технології, яка базується на використанні азота, як легуючої домішки для створення провідного алмазо-подібного матеріалу.

Наступною технологією, яку розробляв автор, є застосування технології Лангмюра-Блоджетт для створення сенсорного шару на поверхні електродів сенсорів. Це дозволяє створювати мономолекулярні шари органічних сполук, що можуть містити реагенти для проведення електрохемілюмінесцентного аналізу. А саме, вперше показано принципову можливість використання водо нерозчинних органічних люмінофорів, що мобілізовано в плівці на робочому електроді, для аналізу складу водних розчинів.

Також, в цьому розділі наведено результати розробки технології для іммобілізації вуглецевих нанотрубок на поверхні робочих електродів. Цей новий матеріал є вельми цікавим матеріалом, як платформа для розміщення на ній різноманітних аналітичних структур. Окрім цього вуглецеві нанотрубки самі проявляють певні каталітичні властивості, мають добру електричну провідність, а отже є цікавим електродним матеріалом, що досліджується. Проблема їх застосування це формування сенсорного шару, що вирішується автором за рахунок хімічних технологій. Як метод іммобілізації автором пропонується використання фіксації вуглецевих багато стінних нанотрубок за рахунок хімічного зв'язку через молекулу посередник. Це метод дає значну перевагу перед іншими методами, оскільки він забезпечує значну взаємодію між наноматеріалом та електродом.

В четвертому розділі автор аналізує питання реєстрації оптичного випромінення фотонних сенсорів. Оскільки в роботі вирішуються питання визначення аналітичного сигналу, який безпосередньо зв'язано з межею визначення, тому отримання можливості роботи з надслабким випроміненням є прерогативою у досягненні високих метрологічних показників сенсорних систем. Виходячи з цього автор доводить перспективність використання фотоелектронних помножувачів в режимі лічби фотонів, як метода, який характеризується високими метрологічними показниками, такими як надвисока чутливість, мінімальна межа визначення, довготермінова стабільність, та відтворюваність. З чого автор робить відповідні рекомендації та підкреслює переваги застосування фотоелектронних помножувачів в лічильному режимі для оптичних сенсорних систем.

Наведено результати дослідження та надано рекомендації за ними стосовно використання КМОН сенсорів для роботи з багатоканальними

сенсорними чипами.

В п'ятому розділі приділено увагу опису розробок інструментарію для роботи з електрохімічними, хемілюмінесцентними та електрохемілюмінесцентними сенсорами. Випрацювані рекомендації щодо застосування відповідних зразків приладів для побудови ефективних сенсорних систем компонентного аналізу рідких проб. Так автором розглянуто питання кольорового аналізу на прикладі портативного колориметра «С 1001». Реалізація ЕХЛ аналізу на базі комплексу «ЕЛАН-3D». Інтеграції фотоелектронного помножувача до аналітичної системи за допомогою приладу «Spark», та «Pulsar». Досліджуються питання системної інтеграції первинних перетворювачів оптичного випромінення до аналітичних систем, забезпечення цілісності сигналу, реалізації різних режимів роботи фотоелектронного помножувача в сенсорній системі.

В шостому розділі присвячено опису практичних застосунків розглянутих в попередніх розділах приладів, сенсорів та відповідних технологій на прикладі аналізу різноманітних речовин та композицій. Поєднання електрохімічних, фотонних та нанотехнологій дозволило створити нові аналітичні системи для дослідження таких речовин як гемін, метил формат, супероксиддисмутаза, триптофан, проведено тестування нових концепції побудови та сенсорних технології на базі ХЛ та ЕХЛ аналізу з використанням мікроелектродів, алмазоподібних електродів, нанотехнологічного п'єзоактиватора. Розроблена система технічних рішень дозволяє обирати найкраще у вирішення певного завдання. Їх використання демонструє покращення існуючих аналітичних методик на прикладі використання як відомих та перевірених ЕХЛ та ХЛ композицій, так і отримання принципово нових аналітичних можливостей з визначення нових аналітів за рахунок використання нових реагентів.

Загалом в дисертаційній роботі продемонстровано перспективність використання нових технологій, розроблених приладів та методик аналізу для інтенсифікації досліджень за рахунок поєднання різноманітних технологій. Показна ефективність такого підходу та визначені стратегії подальшого розвитку сенсорних систем. Хоча автор не робить вибору переважного методу аналізу чи технології для будування сенсорної системи, а розглядає декілька.

В цілому текст автореферату та дисертації викладено грамотно. Матеріал подається в логічній послідовності, він добре структурований та ілюстрований відповідним графічним матеріалом.

Відповідність дисертаційної роботи вимогам ДАК України

Матеріал дисертації наданий досить логічно і обґрунтовано. Кожен з чотирьох розділів має свою специфіку, котра у сукупності свідчить про цілісність та завершеність дисертаційної роботи.

Таким чином, представлена дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, яка написана науковою мовою. Зміст дисертації, структура, послідовність та повнота розв'язаних задач цілком відповідають темі роботи.

Недоліки та зауваження до роботи:

Окрім суттєвих здобутків, дисертація має і недоліки, а саме:

1. В першому розділі автор занадто детально розглядає характеристики потенціостатів, що можна було обмежити більш стислим їх оглядом.
2. Формулювання п. 6 наукової новизни є дещо декларативним. Виходячи з нього, здобувачем «**вдосконалено підхід у конструюванні сенсорних систем, що використовує реєстрацією зображення сенсорного елемента, та відрізняється від існуючих кращими метрологічними властивостями системи за рахунок оптимізації варіативності аналітичного сигналу відносно параметрів сенсорного елемента та умов проведення аналітичної реакції**» Таке формулювання більше підходить до практичної цінності, ніж до наукової новизни (для новизни більш коректно було б зазначити, наприклад, що **вперше розроблено /чи удосконалено/ наукові основи** для виробництва відповідного сенсорного елемента та навести в чому саме це полягає...).
3. В аналізі мікроскопічних зображень робочих поверхонь мікроелектродів наводиться кількісна оцінка тільки основного геометричного параметра – діаметра робочої поверхні електрода, кількісна оцінка відтворення цільової геометрії дискового електрода автором не наводиться.
4. В роботі автор не наводяться порівняльних характеристики алмазо-подібних електродів, що леговано бором та азотом, хоча в посиланнях автор наводить роботи, які присвячено створенню легованих бором алмазоподібних покриттів.
5. В описі використання розробленої технології функціоналізації поверхні електродів за допомогою вуглецевих нанотрубок містить відносно мало інформації, так не зрозуміло кількість виготовлених зразків, не наводяться дані щодо впливу параметрів технологічних операцій на властивості отриманих функціоналізованих електродів.

6. Хоча автор зазначає переваги режиму роботи фотоелектронного помножувача в лічильному режимі, з опису розробленої техніки, що наводиться в п'ятому розділі, прослідковується використання в деяких зразка фотоелектронних помножувача в струмовому режимі роботи. Обґрунтування вибору цього режиму для певного зразка техніки не наводиться.
7. В роботі розроблено ряд аналітичних методик, що відповідають декільком методам аналізу, а саме кольориметричному, хемілюмінесцентному та електрохемілюмінесцентному, в наведених реалізаціях, що описані в шостому розділі, автор не розглядає інтеграції цих методів на одній платформі.
8. В загальних висновках за роботою інформація стосовно випрацюваних рекомендацій стосовно концепції побудови сенсорних систем носить стислий характер, переважно з якісними оцінками, хоча у тексті ця інформація має місце з детальним кількісним аналізом.

Вважаю, що вказані недоліки та зауваження не впливають суттєво на новизну та практичну значущість отриманих результатів, загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи та її значення для сенсорної електроніки.

Висновки

Дисертаційна робота Сніжка Дмитра Вікторовича **«Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій»** є завершеною науковою працею, виконаною особисто здобувачем. У дисертації отримано нові науково обґрунтовані результати, які вирішують актуальну науково-технічну проблему, що має важливе значення для сенсорної електроніки, зокрема, створення та вдосконалення існуючих сенсорних систем для аналізу рідких зразків.

Наукові положення, що сформульовані в роботі ґрунтовно доведено.

Висновки за роботою сприймаються без заперечень. Подання результатів експериментальних та теоретичних досліджень відповідає вимогам до наукових публікацій. Основні теоретичні положення роботи, висновки та рекомендації відображені в публікаціях автора. Актуальність та практична цінність роботи не викликають сумнівів.

Таким чином, вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості, достовірністю результатів, науковою новизною та практичним значенням дисертаційна робота «Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій», яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами, що внесені 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.

Офіційний опонент,

доктор технічних наук, професор,

професор кафедри біомедичної інженерії,

науковий керівник НДЛ біомедичної оптики та фотоніки

Вінницького національного технічного університету

С.В. Павлов

Підпис *С.В. Павлов*
ПОСВІДЧУЮ
Зав. канцелярією

