

## ВІДГУК

офіційного опонента

д.ф.-м.н., професора Долбина Олександра Вітольдовича

на дисертаційну роботу Гарбуза Дмитра Олександровича

«Структурні та електрофізичні властивості точково-контактних сенсорних

мультиструктур»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

### **Актуальність теми**

Дисертаційна робота Д.О. Гарбуза є актуальним та значимим науковим дослідженням за спеціальністю прикладна фізика та наноматеріали. Газова сенсорика є одним з напрямків сучасної науки, що найбільш швидко розвиваються в останні роки. Наноструктурні сенсори є предметом дослідження вчених з різних галузей знань, оскільки на відміну від масивних струмопровідних аналогів, вони мають набагато більшу селективність, чутливість, швидкість і амплітуду відгуку на дію досліджуваного середовища. Унікальні фундаментальні властивості точкових контактів Янсона обумовлюють їх особливе місце серед нанорозмірних газових сенсорів, забезпечуючи водночас функціональні переваги над останніми.

На додаток до переваг точкових контактів Янсона, шаруваті метал-органічні сполуки є привабливими кандидатами на роль газових сенсорів завдяки їх напівпровідниковим властивостям та морфологічним особливостям. Інноваційні рішення використаного у роботі метода осадження сполуки Cu-TCNQ дозволили отримати унікальні поверхневі структури, що поряд з високою анізотропією провідності вихідних речовин обумовило їх використання у якості точково-контактних газових сенсорів. Дослідження структурних особливостей є важливим інструментом дослідження та пояснення природи таких речовин. Поглиблення розуміння природи властивостей таких сенсорів, в свою чергу, призводить до удосконалення технології виготовлення точково-контактних газових сенсорів на основі сполуки Cu-TCNQ та створює передумови для розробки промислової технології виробництва інноваційних точково-контактних наносенсорів.

Іншим актуальним напрямом роботи була розробка низки оригінальних наукоємних методів та підходів до аналізу вмісту гормонів в організмі людини за аналізом його видихуваного газу. Справа в тому, що на даний час методи їх визначення є досить трудомісткими і коштовними. Крім того, більша частина цих методів є інвазивними та вимагають взяття крові або введення в організм електродів для аналізу, що обмежує їх застосування. У той же час інформація, яка може бути отримана за допомогою аналізу вмісту гормонів в організмі людини, часто необхідна для встановлення діагнозу. Успішна робота у цьому напрямку розширює функціональні можливості точково-контактних сенсорів та наближає їх втілення у якості універсального та унікального інструменту для аналізу видихуваного газу.

Використання матеріалів з унікальними властивостями, фундаментальної бази знань щодо мікроконтактної спектроскопії Янсона, оригінальних технік отримання газових сенсорів та новітніх підходів до розробки методів дослідження дозволяє втілювати в життя потужній інструмент у вигляді точково-контактних сенсорів, механізм роботи яких має нетривіальну природу. Таким чином, дослідження, що були проведені в рамках роботи над дисертацією, мають суттєве наукове та прикладне значення і вказують на значні перспективи подальшого розвитку точково-контактних сенсорних мультиструктур.

### **Достовірність результатів досліджень.**

Достовірність результатів експериментальних досліджень не викликає сумнівів, оскільки для їх отримання було використано відомі надійні експериментальні методики та сучасне наукове обладнання. Так, для електрофізичних досліджень були використані вимірювальні схеми з залученням мультиметрів Keithley, дослідження фазового складу проводились з використанням сучасного дифрактометра PANalytical X'Pert Pro, а морфологія поверхні визначалася за допомогою японського електронного мікроскопу JOEL JSM 6390LV.

Усі експерименти проводились з дотриманням відповідної методології, що була багаторазово апробована світовою науковою спільнотою. Для верифікації медичних досліджень було використано науково-технічну базу ДУ «Інститут охорони здоров'я дітей та підлітків» НАМН України.

**До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:**

1. Вперше розроблено та створено експериментальну установку для автоматизованого осадження точково-контактних сенсорів видихуваного газу.
2. Вперше визначено фазовий склад та морфологію поверхні точково-контактних наносенсорів на основі сполуки тетраціанохінодиметану.
3. Вперше показано взаємозв'язок властивостей точково-контактних сенсорів, морфології їх поверхні та умов отримання.
4. Вперше розроблено універсальний підхід до процедури сенсорного аналізу широкого спектра компонентів газової суміші, що видихається людиною.
5. Розроблено нові експрес-методи визначення концентрації гормонів серотоніну, мелатоніну та кортизолу в організмі людини неінвазивним шляхом за допомогою точково-контактних сенсорів на основі сполуки Cu-TCNQ.

**Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.**

Точкові контакти Янсона являють собою унікальний інструмент та об'єкт дослідження. До відкриття точкових контактів і розробки на їх основі мікроконтактної спектроскопії Янсона, існувало лише два шляхи для дослідження особливостей функції електрон-фононої взаємодії. Це були спектроскопія непружного розсіяння повільних нейтронів, для застосування котрої необхідне використання ядерного реактору, та тунельна спектроскопія, що може бути застосована лише для електропровідних поверхонь. У той же час, функція електрон-фононої взаємодії визначає цілий ряд фундаментальних властивостей матеріалів. Але окрім мікроконтактної спектроскопії, точкові контакти Янсона нещодавно набули і іншого застосування – у якості високочутливих газових сенсорів.

Дисертаційна робота присвячена як дослідженню природи точково-контактних сенсорів на основі сполуки тетраціанохінодиметану, так і розробці новітніх методів медичної діагностики з їх залученням. У якості середовища, що досліджувалось за допомогою точково-контактних сенсорів, було використано газ, що видихається людиною. За останні роки з'явилась велика кількість наукових публікацій та технічних розробок, які присвячено дослідженню видихуваного газу.

Перспективність цих розробок полягає у тому, що таке середовище несе у собі інформацію щодо метаболічного стану організму людини. Дослідження можливостей визначати певні стани організму за аналізом газу, що видихається, відкриває широкі перспективи для новітніх незвичайних методів медичної діагностики. Саме розробці відповідних методик діагностики і присвячено значну частину даної роботи, що обумовлює її високу прикладну та практичну цінність.

### **Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.**

За темою дисертаційного дослідження опубліковано 7 статей, 5 із них входять до науково-метричної бази даних Scopus. Здобувач неодноразово особисто виступав з доповідями на міжнародних конференціях, де чотири рази був відзначений за найкращу доповідь. Усього матеріали дисертації було представлено у 15 тезах міжнародних наукових та науково-практичних конференцій.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи**

Метою даної роботи було як поглиблення розуміння природи точково-контактних сенсорів газу на основі сполуки Cu-TCNQ, так і розширення перспектив їх застосування у медичній діагностиці шляхом розробки новітніх методик діагностики газу, що видихається людиною.

У вступі докладно обґрунтовано актуальність роботи, означено авторський внесок здобувача та наведено інші необхідні відомості.

У першому розділі роботи надається інформація щодо природи точкових контактів Янсона, наведено теоретичні основи їх функціонування. Обговорено основні режими протікання струму крізь точковий контакт, показані як фізичні передумови використання точкових контактів Янсона у якості газочутливих сенсорів, так і певні фізичні принципи роботи сучасних електропровідних сенсорів

газу в цілому.

В другому розділі роботи детально описано метод отримання газочутливих сенсорів на основі точкових контактів Янсона. Наведено фізичні властивості сполуки TCNQ, що обумовлюють вибір цієї речовини у якості чутливого шару газового сенсору. У цьому розділі представлено технічні засоби, що були використані у дисертаційному дослідженні, серед яких особливу увагу приділено тим, які були розроблені особисто здобувачем. Показано математичний спосіб відбору сенсорів, придатних до медичних випробувань, що базується на методі кластерного аналізу. Розглянуто основну інформацію щодо методики дослідження газу, що видихається людиною, та його особливості як середовища, що аналізується.

Третій розділ роботи присвячено дослідженням особливостей поверхневої морфології наноструктурних точково-контактних сенсорів. В ньому визначено взаємозв'язок між поверхневою структурою, режимами синтезу та особливостями функціонування досліджуваних об'єктів. Показано фазовий склад сенсорів на основі сполуки Cu-TCNQ та доведено, що у режимах синтезу та експлуатації досліджуваних об'єктів їх рекристалізації не відбувається.

В четвертому розділі роботи описано властивості гормонів серотоніну та кортизолу, їх вплив на організм людини. У цьому розділі вперше пропонується послідовність процедур для вивчення вмісту цих гормонів за аналізом газу, що видихається, з використанням точково-контактних сенсорів. Детально докладено новітній метод аналізу, проведено відповідні розрахунки та запропоновано математичну модель, що дозволяє пов'язати амплітуду відгуку точково-контактного сенсору на дію видихуваного газу з концентраціями гормонів, що досліджуються.

П'ятий розділ дисертації присвячено можливості визначення вмісту мелатоніну в організмі людини за аналізом газу, що видихається. У цьому розділі приводяться властивості мелатоніну та підкреслюються складності, з котрими стикаються класичні методи його визначення. У цьому розділі наголошується важливість визначення мелатоніну в режимах, що наближені до реального часу. Важливим досягненням роботи, висвітленим в даному розділі, була апробація методу, запропонованого у четвертому розділі для визначення вмісту серотоніну та кортизолу, для визначення вмісту мелатоніну. Таким чином, було показано, що

запропонований метод є універсальним, а зони максимальної кореляції між концентрацією різних гормонів та сигналом відгуку сенсора рознесені по шкалі часу.

У цілому робота виконана з застосуванням оригінальної та складної дослідницької апаратури і свідчить про достатній фаховий рівень здобувача. Основні результати дисертаційної роботи є новими і отримані вперше, достатньо повно представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях та у наукових періодичних виданнях.

### **Академічна доброчесність**

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, що опубліковано у співавторстві, дисертантом використані тільки ті ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

### **До дисертаційної роботи можна зробити наступні зауваження:**

1. Сполука Cu-TCNQ відома як складова шаруватих структур, що демонструють так званий ефект біполярного резистивного перемикання, який було відкрито групою Річарда Потембера у 1979 році. Свого часу структури такого типу були перспективними кандидатами на роль високопродуктивної пам'яті для комп'ютерних засобів або оптичної пам'яті. Цей ефект може бути зафіксований для багат шарових структур типу Cu/Cu-TCNQ/Me. Зрозуміло, що об'єкт дослідження дисертаційної роботи конфігураційно являє собою половину такої структури. В межах розширення розуміння природи об'єктів дослідження, цікавою є перевірка отриманих наноструктур на прояв вищеназваного ефекту, а також можливості впливу означеного ефекту на характеристики точково-контактних газових сенсорів, але дані про це в матеріалах дисертаційного дослідження відсутні.

2. Сенсори, що використовуються в дослідженнях, було отримано з використанням оригінальної методики комбінованого електрохімічного осадження з примусовою конвекцією. У розділі 3 роботи показано, що особливості режиму

осадження значною мірою відповідальні за чутливість сенсору. Але відомі інші методи отримання точкових контактів, які описано у параграфі 2.1. Доцільно було би продемонструвати, наскільки режими осадження впливають на характеристики сенсорів, отриманих іншими методами, наприклад, методом скручування або розриву.

3. У зв'язку з тим, що сполука Cu-TCNQ, яка використовується у якості матеріалу газочутливого шару, є металоорганічною за своєю природою, для неї характерні великі міжплощинні відстані. Це, у свою чергу, обумовлює те, що дифракційні піки такої сполуки знаходяться на малих кутах. При цьому, на малих кутах також розташовані відбиття тормозного випромінювання рентгенівської трубки, що можна спостерігати, наприклад, на рисунку 3.6. Зважаючи на те, що для отримання дифрактограми було використано підкладку з монокристалічного кремнію, доцільно було б спробувати вивести її з відбиваючого положення, що привело б до нівелювання ефекту дифракції тормозного випромінювання і підвищило якість отриманих дифрактограм. З тексту дисертаційної роботи не ясно, чи були здійснені такі спроби.

4. В роботі присутні деякі стилістичні та граматичні помилки.

Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація є актуальною і має високу наукову цінність та практичну значущість.

## ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Гарбуза Д.О. є завершеною науковою працею, яка виконана на високому науковому рівні. Автором отримано нові, науково обґрунтовані результати за спеціальністю 105 - прикладна фізика та наноматеріали. У роботі чітко сформульовані завдання, розкриті методи їхнього розв'язку, ясно визначені основні здобутки та висновки. Отримані результати мають значну практичну цінність та можуть бути використані у медицині.

Подана дисертаційна робота «Структурні та електрофізичні властивості точково-контактних сенсорних мультиструктур» Гарбуза Д.О. відповідає спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали», відповідає вимогам до

дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а саме вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач Гарбуз Дмитро Олександрович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент

Виконуючий обов'язки директора

ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України,

доктор фізико-математичних наук, професор



Олександр ДОЛБИН



Особистий підпис пр.



**ЗАСВІДЧУЮ**

Учений секретар ФТІНТ

ім. Б.І. Веркіна НАН України

Фізико-математичних наук



25.12.2024