

## ВІДГУК

офіційного опонента

д.ф.-м.н., професора Довбешко Галини Іванівни

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

Робота Гарбуза Д.О. є продовженням циклу оригінальних робіт у галузі створення високочутливих сенсорів на основі піонерських досліджень фізики точкових контактів, які були започатковані у роботах професора Ігоря Кіндратовича Янсона, а зараз продовжуються у відділі «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» під керівництвом Камарчука Геннадія Васильовича в Фізико-технічному інституті низьких температур (ФТІНТ) ім. Б.І. Веркіна НАН України.

В цій роботі основна увага була приділена дослідженню можливості швидко визначати вміст різних гормонів у людському організмі за допомогою аналізу газу, який видихає людина. Висока газова чутливість точкових контактів робить їх перспективним конкурентом трудомістких та дорогих інвазивних методів гормонального аналізу, що визначає актуальність даної тематики та її наукову та практичну цінність.

Створення нових високочутливих сенсорів є актуальним для подальшого впровадження нових експрес-методів визначення концентрації гормонів серотоніну, мелатоніну та кортизолу в організмі людини неінвазивним шляхом.

Про актуальність роботи свідчить її зв'язок з державною науковою програмою в рамках держбюджетної теми: «Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер держреєстрації –70117U002294) та наукового проекту міжнародної програми НАТО «Наука заради миру і безпеки»: проект NATO SPS.MYP 985481 "Selective Quantum

Sensor for Detection of CBRN Agents in Gas and Liquid Media”.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.**

Положення та висновки, наведені в дисертаційній роботі Гарбуза Д.О., в достатній мірі обґрунтовані як з наукового, так і з технічного поглядів. Для вивчення особливостей структури сенсорних плівок та їх поверхневої морфології використовувалося сучасне обладнання: рентгенівський дифрактометр PANalytical X'Pert Pro X та растровий електронний мікроскоп OEL JSM - 6390LV. Реєстрація реакції сенсорів на дію газового середовища виконувалася за допомогою електронних схем та програмного забезпечення, розробленого у відділі інституту. Для медичних досліджень (флуорометричний метод та метод імуноферментного аналізу) були використані можливості Державної Установи «Інститут охорони здоров'я дітей та підлітків» Національної академії медичних наук України.

Результати перевірені шляхом проведення багатократних експериментів, що підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

#### **Достовірність результатів досліджень.**

Достовірність експериментальних результатів не викликає сумніву, оскільки вони отримані з використанням надійних методик і розрахунків та пройшли апробацію на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Дисертація оформлена згідно існуючих вимог, заключень, висновків та практичних рекомендацій, з повноцінним відображенням змісту відповідних розділів дисертаційної роботи.

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

1. Вперше розроблено та створено експериментальну установку для автоматизованого осадження точково-контактних сенсорів видихуваного газу. Застосування цього пристрою дозволило значним чином покращити якість та відтворюваність об'єктів, що отримуються.

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 неінвазійним шляхом за допомогою точково-контактних сенсорів на основі сполуки Cu-TCNQ.

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

Результати, що були отримані під час виконання дисертаційної роботи, мають великі перспективи для широкого практичного застосування. Перш за все, слід відзначити, що удосконалення технології виготовлення точково-контактних сенсорів, що було досягнуто в даній роботі, створює передумови для розробки промислової технології виробництва інноваційних точково-контактних наносенсорів. Виявлення взаємозв'язку властивостей точково-контактних сенсорів, морфології їх поверхні та умов отримання є важливою складовою інформації, що необхідна для розробки промислової технології виробництва інноваційних точково-контактних наносенсорів. Це дозволить заздалегідь прогнозувати властивості сенсорів, що створюються, та цілеспрямовано змінювати технологію за наявної потреби. Розробка універсального підходу до процедури сенсорного аналізу широкого спектра багатокомпонентних газових сумішей, яка була проведена під час виконання дисертаційної роботи, фактично закладає основи нового напрямку досліджень та оригінальних інноваційних розробок в сенсориці складних газових середовищ, що не потребує визначення окремих компонентів на етапі експериментальних вимірювань. Цей результат підкреслює перспективність подальших робіт, які будуть виконуватись після захисту дисертації. Результати дисертації можуть бути рекомендовані до використання науковими організаціями та медичними закладами, в яких ведуться теоретичні та експериментальні дослідження конденсованих систем та розробка медичних методів діагностики, зокрема, таких як

Інститут фізики НАН України (м. Київ), Інститут теоретичної фізики імені М.М. Боголюбова НАН України (м. Київ), Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут радіофізики та електроніки імені О.Я. Усикова НАН України (м. Харків), Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна МОН України, Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків), Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, ДУ «Інститут охорони здоров'я дітей і підлітків НАМН України».

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

За темою дисертаційного дослідження опубліковано 7 статей, 5 із них входять до науко-метричної бази даних Scopus та 15 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях. Участь здобувача у роботах, що опубліковані у співавторстві зазначена у дисертаційній роботі.

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 роботи було розробити технологічні методи створення точково-контактних сенсорних поверхонь, а також основи аналізу точково-контактних сенсорних профілів складних газових сумішей для медицини.

У відповідності до вимог робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, 2 додатків з опублікованих робіт і матеріалів конференцій, та акту впровадження результатів дисертаційного дослідження, що опубліковано на 137 сторінках, містить 41 рисунок та 27 формул.

У вступі наведено всі необхідні формальні відомості.

У першому розділі зроблено огляд основної літератури в області фізики

точкових контактів. Наведено детальний опис особливостей протікання струму через точкові контакти Янсона. Наголошено, що балістичний та дифузійний режими протікання струму є найбільш корисними для дослідження сенсорних властивостей точкових контактів. Важливо, що при порушенні умов балістичності потік електронів стає локалізованим поблизу поверхні контакту. Таким чином, у разі дифузійного режиму максимальна щільність струму спостерігається в приповерхневій ділянці, що забезпечує десорбцію адсорбованих молекул без необхідності термічної обробки сенсора. Крім того, падіння потенціалу спостерігається тільки в області контактного звуження і адсорбція молекул в цій області призводить до зміни опору всієї системи: масивний електрод-точковий контакт-масивний електрод.

Поглиблення розуміння природи точково-контактних сенсорів на основі тетраціанохінодіметану (TCNQ) дає можливість створити нові методи аналізу складних газових сумішей для медичної діагностики, що і запропоновано в подальшому в роботі.

В другому розділі описані способи формування точкових контактів Янсона.

Розглянуті особливості металоорганічних сполук, які можуть проводити струм, та обґрунтовано вибір TCNQ в якості чутливого матеріалу сенсора. Описано технологічний процес очистки TCNQ, методику комбінованого електрохімічного осадження з примусовою конвекцією. Підкреслено, що анодна поляризація забезпечує збереження в часі залишкового потенціалу на межі розділу «струмопровідний метал, - газочутлива речовина». Подана блок схема комплексу для вимірювання сигналу відгуку точково-контактних сенсорів, а також схема тестової камери. Описана методика відбору сенсорів за результатами тестів, а також базова методика досліджень газу, який видихає людина.

У третьому розділі розглянуті структурні особливості точково-контактних сенсорних матриць на основі сполук Cu-TCNQ. Наведено результати рентгеноструктурних досліджень та електронної мікроскопії для модельних об'єктів та продемонстровано можливі варіанти поверхневої морфології зразків. Доведено зв'язок між поверхневою морфологією зразків та особливостями кривих відгуку точково-контактних сенсорів.

В четвертому розділі детально описано процес визначення вмісту таких гормонів як кортизол та серотонін за допомогою аналізу газу, який видихає людина. Побудовані залежності від часу абсолютних значень коефіцієнта кореляції між напругами відгуку дихальних тестів пацієнтів та концентрацією гормонів за даними медичних аналізів. Показано, що піки кореляції серотоніну та кортизолу рознесені у часі на 5-7 секунд. Встановлена практично лінійна залежність аналітичної концентрації серотоніну та кортизолу від середньої напруги відгуку області максимальної кореляції.

В п'ятому розділі розглянуті можливості точково-контактних сенсорів для моніторингу концентрації одного із ключових гормонів в організмі людини: мелатоніну. Підкреслено, що час біологічного напіврозпаду мелатоніну становить біля 45 хвилин, тому важливо мати можливість експрес аналізу. Показано, що за результатами калібровки максимум кореляції між рівнем мелатоніну у сечі та падінням напруги на сенсорі спостерігається в діапазоні 63-69 секунд, а калібровочна характеристика «напруга відгуку - концентрація мелатоніну» є практично лінійною. Встановлено, що точність запропонованого методу задовольняє вимогам медичної діагностики.

У цілому робота виконана з застосуванням оригінальної та складної дослідницької апаратури та свідчить про достатній фаховий рівень здобувача. Основні результати є новими і вперше отриманими, результати представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях.

#### **Академічна доброчесність**

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

#### **По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:**

1. Автор стверджує, що у цій роботі точкові контакти створювалися аналогічно методу Чубова: Рисунок 2.1. Але далі в роботі представлено зовсім інше зображення активної зони функціонального сенсора: Рисунок 2.8. Також в роботі

лише дуже коротко згадується, що плівки CuTCNQ були поляризовані в процесі осадження і в результаті такі сенсори можуть працювати без джерела зовнішнього живлення. Але в роботі здобувача [3] підкреслюється що саме плівка конденсату (розчину, не газу), що утворюється на газочутливій поверхні, призводить до появи напруги на електродах та відповідно струму, який реєструє електронна схема. У дисертаційній роботі відсутній аналіз властивостей такої електрохімічної системи та її взаємодії з точковими контактами, відсутня інформація про варіативність напруги у процесі експерименту і так далі. В роботі не наведено інформацію, як циклічне навантаження впливає на стабільність характеристик сенсора. Натомість такий аналіз може бути дуже корисним для покращення роздільної здатності такого типу приладів.

2. У розділі 2 дисертаційної роботи відсутні чіткі посилання на публікації, які стали основою для наведеного матеріалу. Наприклад, рисунок 2.14 повністю відповідає рисунку 2а з роботи [127]. Хоча на роботи [19, 96] є посилання в розділі 4, на них краще зробити посилання в розділі 2 при обґрунтуванні вибору TCNQ для розробки сенсора.

3. В роботі сказано (стор. 71), що характеристичні параметри кривої відгуку, наведені на рис. 3.1, використовуються для розшифровки сенсорного профілю видихуваного газу. Але далі в роботі для кореляції з медичним аналізом використовувались тільки часові залежності напруги точкових сенсорів.

4. Бажано пояснити вживання терміну "негативна кореляція" (у даному випадку вона означає ріст напруги при зменшенні концентрації гормону).

5. Рівняння 5.1 та 5.2 фактично дублюють рівняння 4.1 та 4.2 відповідно. Також рисунок 5.2 дуже близький до рисунку 4.1 і не надає нової інформації.

6. Рисунок 5.1 не несе корисної інформації для розуміння принципу роботи TCNQ сенсора бо відтворює залежність між зовсім іншими параметрами точкового сенсора іншої конструкції.

7. В роботі є деякі стилістичні неточності та граматичні помилки.

Але наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи у цілому.

**ВИСНОВОК**

Дана робота є одноособово створеною кваліфікаційною науковою працею, яка містить сукупність результатів та наукових положень, поданих автором для публічного захисту, має внутрішню єдність і свідчить про особистий внесок автора в науку. Дисертаційна робота Гарбуза Дмитра Олександровича «Структурні та електрофізичні властивості точково-контактних сенсорних мультиструктур» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові результати, що дають можливість створювати нові типи газових сенсорів для медичних досліджень.

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

Головний науковий співробітник  
відділу фізики біологічних систем  
Інституту фізики НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор

Галина ДОВБЕШКО

Підпис проф. Довбешко Г.І. засвідчую:

23.12.2024



ВІРНО  
ВЧЕНИЙ  
ІФ НАН  
В. С. МАНЖАРА  
СЕКРЕТАР  
УКРАЇНИ