

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Петришака Василя Степановича “Розроблення високочутливих оптичних сенсорів шкідливих газів (SO_2 , NO_2 , та CO_2) на основі рідкокристалічних речовин, допованих вуглецевими нанотрубками”, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка

Актуальність теми дисертації

Рідкі кристали (РК) на сьогодні знайшли широке використання як оптичне активне середовище в різних елементах електронної техніки, будучи унікальною мезоморфною фазою речовини, вони поєднують у собі властивості як твердих тіл, так і рідин. Важливою особливістю РК є існування слабких дисперсійних сил між молекулами, що обумовлює високу чутливість цих матеріалів до різного роду зовнішніх чинників та можливість їх використання як газочутливих елементів у сенсорах шкідливих речовин.

На сьогоднішній день розроблено багато різноманітних сенсорних пристроїв і систем для контролю газових середовищ. У якості чутливих елементів у таких сенсорах використовують плівки оксидів, а також різних неорганічних та органічних напівпровідників. Останніми роками зріс інтерес до використання в газових сенсорах чутливих до різних газів РК у зв'язку з їх високою технологічністю, простотою синтезу і використання, нижчою собівартістю, а в ряді випадків і кращими експлуатаційними параметрами.

Поряд із дослідженням властивостей РК почав швидко розвиватись напрямок досліджень нанорозмірних частинок, зокрема вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Унікальні властивості нанорозмірних об'єктів в поєднанні з холестеричними рідкокристалічними матеріалами дозволить в перспективі розробити унікальні сенсори газів, хімічних речовин, біологічних речовин, тощо з високою чутливістю та селективністю.

Таким чином, робота Петришака В.С., що присвячена розробленню високочутливих оптичних сенсорів шкідливих газів на основі рідкокристалічних речовин, допованих вуглецевими нанотрубками є **актуальною** як в теоретичному, так і в прикладному відношеннях.

Поставлена в дисертації **мета** – створення високочутливих активних середовищ на основі рідкокристалічних речовин, допованих вуглецевими нанотрубками, та систем обробки інформативного сигналу сенсорів шкідливих речовин – досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методів, зокрема оптичних методів дослідження, спектрофотометрії, комп'ютерної обробки сигналів, експрес-аналізу отриманих експериментальних залежностей з використанням функцій Гауса та ін.

Найсуттєвіші наукові результати дисертаційного дослідження та їх новизна

До найвагомiших наукових результатiв автора дисертацiйної роботи слiд вiднести наступнi:

1. Розроблено високочутливе активне середовище сенсорiв шкiдливих газiв SO_2 , NO_2 , та CO_2 (нанокомпозит на основi ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками) з оптичним методом формування iнформацiйного сигналу. Вуглецевi нанотрубки, адсорбуючи вказанi гази, змiнюють свої фiзичнi параметри, що приводить до змiни оптичних властивостей нанокомпозиту, до складу якого вони входять, i, вiдповiдно, до змiни спектральних характеристик, що покладено в основу розробленого оптичного сенсора.
2. Виявлено, що в нематичному рiдкому кристалi (НРК) 5СВ пiд час взаємодiї з газами NO_2 та SO_2 вiдбувається зсув довжини хвилi власного поглинання в довгохвильову область, внаслiдок хiмiчної взаємодiї молекули 5СВ з NO_2 та SO_2 . Введення до 5СВ холестеричного рiдкого кристалла (ХПК) ВЛО-61 приводить до збiльшення зсуву довжини хвилi власного поглинання нематичного рiдкого кристалла пiд час взаємодiї з SO_2 у 1.85 разу та з NO_2 – у 2 рази i, як наслiдок, збiльшується коефiцiєнт спектральної чутливостi сумiшi вiд $0,38 \text{ нм/мг/м}^3$ до $0,77 \text{ нм/мг/м}^3$ для NO_2 та для SO_2 вiд $0,41 \text{ нм/мг/м}^3$ до $0,76 \text{ нм/мг/м}^3$.
3. Розроблено оптимальний склад нанокомпозитiв, якi виявляють максимальну спектральну чутливiсть до газiв. Для SO_2 та CO_2 – нанокомпозит на основi 35 ваг. % НРК 5СВ, 65 ваг. % ХПК ВЛО-61 та 0,5 ваг. % двостiнних вуглецевих нанотрiбок, для NO_2 – ХНС iз концентрацiєю 5СВ 35 ваг. % та дошiшкою БВНТ 0,5 ваг. %.
4. Виявлено закономірностi в змiни коефiцiєнта спектральної чутливостi нанокомпозитiв на основi холестерико-нематичних сумiшей, допованих одно- дво- та багатостiнними вуглецевими нанотрубками пiд дiєю газiв SO_2 , NO_2 , та CO_2 . Коефiцiєнт спектральної чутливостi до SO_2 становить $13,32 \text{ нм/мг/м}^3$; для NO_2 – $4,7 \text{ нм/мг/м}^3$ та для CO_2 – $1,2 \text{ нм/мг/м}^3$. Визначено, що величина коефiцiєнта спектральної чутливостi визначається питомою поверхнею нанотрiбок та кривизною цiєї поверхнi. У багатостiнних нанотрiбках кривизна поверхнi цилiндра значно менша нiж в одностiнних, тому молекули легше сорбуються на них, що й зумовлює збiльшення коефiцiєнта спектральної чутливостi.
5. Встановлено, що час реакцiї нанокомпозитiв на основi ХНС, допованих ВНТ, становить для газiв 20...40 с, а час вiдновлення мiститься в тому самому iнтервалi. Враховуючи, що енергiя адсорбцiї молекул газiв (SO_2 , NO_2 , та CO_2) до вуглецевих нанотрiбок змiнюється в межах 0,3 – 0,7 eВ, що свiдчить про фiзичний механiзм сорбцiї вказаних газiв до ВНТ. То-

му використання нанокompозитів у якості активного середовища шкідливих газів дає можливість створювати високочутливі активні середовища з малим часом відгуку та відновлення.

- б. Проведено комп'ютерне моделювання оптичного блоку сенсора, який складається з джерела світла, активного середовища, та фотоперетворювача. Встановлено, що використання системи RGB-світлодіод – активне середовище – фотоперетворювач дало можливість отримати значення інформаційного сигналу, який забезпечує максимальне співвідношення сигнал-шум.

Практичне значення результатів даної роботи полягає насамперед в тому, що проведенні дослідження можуть бути використані для серійного виробництва різних типів сенсорів, у яких джерелом інформації про зовнішній вплив є оптичний сигнал.

Загальна оцінка роботи

Дисертація Петришака В. С. є завершеною роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних досліджень, викладені на 130 сторінках машинопису в 4 розділах.

У першому розділі дисертації “Сучасний стан розвитку оптичних сенсорів шкідливих газів” описано сучасний стан розвитку оптичних сенсорів шкідливих газів, обґрунтовано перспективний шлях розвитку в цьому напрямку сенсорів на основі РК, допованих нанорозмірними частинками. Розглянуто варіанти функціональних схем сигнальних перетворювачів оптоелектронних сенсорів для реєстрації газів. Відповідно до вище зазначеного сформульовано задачі досліджень.

Другий розділ дисертаційної роботи “Синтез холестерико-нематичних сумішей з різними типами вуглецевих нанотрубок та методики дослідження електрооптичних характеристик нанокompозитів для оптичних сенсорів газів” присвячений детальному обґрунтуванню вибору об'єктів дослідження для розроблення сенсорів. Описано методику синтезу експериментальних нанокompозитів на основі холестерико-нематичних сумішей (ХНС) допованих одно- дво- та багатостінними вуглецевами нанотрубками, а саме, методику приготування нанокompозитів “ХНС–вуглецеві нанотрубки”. Розроблено методику вимірювання спектральних характеристик нанокompозитів та їх зміни під дією газів у реальному часі.

У третьому розділі “Дослідження спектральних характеристик нанокompозитів на основі ХНС, допованих одно-, дво- та багатостінними ВНТ під дією SO₂, NO₂, та CO₂” досліджено спектральні характеристики нанокompозитів на основі ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками під дією таких газів, як SO₂, NO₂ та CO₂, а також проаналізовано зміну спектральних характеристик розроблених структур під дією шкідливих газів та досліджено їх релаксаційні характеристики. Автором чітко встановлено, що максимальна чутливість до SO₂ газу проявляється для нанокompозиту на основі ХНС допованої багатостінними вуглецевими нанотрубками, а для NO₂ та CO₂ для холестерико-нематичної суміші допованої двостінними вуглецевими нанотрубками, та встановлені коефіцієнти спектральної чутливості, які значно перевищують відомі результати.

Четвертий розділ дисертації “Розроблення оптичного сенсора газів на основі синтезованих нанокompозитів” присвячений розробленню конструктивних рішень оптичного сенсора газів на основі синтезованих нанокompозитів з реалізацією мікропроцесорного блоку аналізу та оброблення відгуку оптичного сенсора. Розроблено алгоритм роботи, та сформовано код прошивки мікроконтролера, який дає змогу проводити коригування результатів вимірювання з урахуванням зовнішніх параметрів. Розроблений алгоритм обробки інформаційних сигналів забезпечує формування лінійної функції перетворення оптичних сигналів, що забезпечує вимірювання концентрації газів із мінімальними налаштуваннями.

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи

Основні результати дисертаційного дослідження повністю опубліковані у фахових наукових періодичних виданнях, широко обговорювалися за участю автора на профільних наукових конференціях міжнародного рівня. Для проведення досліджень автор використав сучасні, добре апробовані й адекватні до задач, що вирішуються, технологічні й експериментальні методи. Обробку й аналіз отриманих результатів здійснено на основі сучасних уявлень про досліджувані рідкокристалічні матеріали. У тій частині проведених досліджень, де результати автора перекриваються з відомими літературними даними, вони добре узгоджуються з ними. Все вищезазначене забезпечує **обґрунтованість та достовірність** одержаних наукових результатів та сформульованих на їхній основі висновків дисертаційної роботи.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових форумах. Публікації автора в наукових журналах та матеріалах конференцій (10 праць), а також 2 патенти України відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів. Автореферат дисертації повністю

відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

Зауваження щодо дисертаційної роботи

Попри те, що у дисертаційному дослідженні Петришака В. С. одержано низку цікавих і важливих наукових і практичних результатів, сама робота не позбавлена певних вад. До таких, на мою думку, можна віднести наступні.

1. Автором не вивчені температурні залежності спектральних характеристик досліджуваних нанокompозитів у якості газочутливого середовища сенсорів, хоча для експериментального зразка оптичного сенсора приводиться інтервал існування мезофази рідкокристалічної речовини у діапазоні 10...70 °С.
2. У роботі показано, що максимальна чутливість до газу SO₂ проявляється для холестерико-нематичної суміші з домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок і приведено пояснення чим це зумовлено, але у випадку газів CO₂ та NO₂, найбільша чутливість до яких спостерігається для нанокompозиту із домішкою двостінних нанотрубок, не представлено такого пояснення.
3. Не достатньо уваги приділено оцінці впливу зовнішнього освітлення на точність вимірювання концентрації газів, а також не запропоновано схемотехнічні методи підвищення завадостійкості оптичного перетворювача від впливу зовнішнього освітлення.
4. Методика приготування зразків для досліджень направлена на утворення гомогенної фази в системі рідкий кристал – вуглецеві нанотрубки, тому для оцінки розмірів та форми агрегатів доцільно було б провести дослідження нанокompозитів у трансмісійному електронному мікроскопі.
5. Не достатньо уваги приділено дослідженню реверсивності сенсорних систем, що дуже важливо для практичного використання.
6. Дисертаційна робота Петришака В. С. написана грамотно і в доступному стилі. До недоліків можна віднести поодинокі стилістичні огріхи та описки.

Однак ці зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації та не применшують її наукової та практичної цінності.

Результати досліджень можуть стати рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях дисертанта. Дисертація є завершеною працею, в якій отримані нові наукові результати, важливі для розвитку

рідкокристалічної електроніки. Ознайомлення з нею дає змогу повністю зрозуміти проблематику теми та основні шляхи її вирішення.

Все сказане вище дозволяє мені зробити загальний висновок, що дисертаційна робота на тему “Розроблення високочутливих оптичних сенсорів шкідливих газів (SO₂, NO₂, та CO₂) на основі рідкокристалічних речовин, допованих вуглецевими нанотрубками” має значний науковий інтерес, повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор Петришак В.С. заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри загальнотехнічних
дисциплін і контролю якості продукції
Львівського національного університету
Ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького

Б. Р. Ціж

Підпис проф. Б. Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського
національного університету
ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Н. А. Конопленко