

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

**Смирнова Андрея Владимировича**

«Твердотельные сенсоры на основе пористых пленок с фракталоподобной поверхностью», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах».

В последние годы разработка новых физических принципов создания и технологий приборов, компонентов и изделий микро- и наноэлектроники, в том числе сенсоров, занимает одно из центральных мест в области твердотельной электроники. Принцип работы многих сенсорных устройств основан на изменении электрофизических характеристик используемых в них активных слоев. Важные приборные параметры сенсоров (например, величина чувствительности, порог обнаружения) зависят от многих факторов, в частности размеров зерна активного слоя. Это связано с проявлением размерных эффектов, при которых размер зерна становится сравнимым с одним из характерных физических размеров (радиусом экранирования, длиной свободного пробега носителей заряда и др.). Поэтому, проведенные Смирновым А.В. исследования физических принципов создания и технологии устройств твердотельной электроники на основе пленок с развитой фракталоподобной поверхностью для мониторинга состава окружающей среды, а также выяснение специфики формирования таких пленок методами плазменных и пучковых технологий **являются актуальными.**

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков, 12 таблиц и список использованной литературы из 177 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, описана структура и объём работы.

**В первом** разделе диссертации проведен анализ методов формирования тонкоплёночных полупроводниковых металлооксидных газочувствительных структур и морфологических особенностей активных слоев сенсоров на их основе. Обоснован выбор метода получения образцов для исследования. Проведен обзор научных публикаций по физическим основам работы и применению полупроводниковых слоев с большим отношением поверхности к объёму в качестве чувствительных элементов для анализа многокомпонентных газовых смесей и запахов, противопожарных систем, биосенсоров.

**Во втором** разделе рассматриваются особенности эксперимента, использованного в диссертации, том числе: принципы создания покрытий с развитой поверхностью на основе полупроводниковых, полимерных

материалов и металл-полимерных композитов, а также основные методики их характеристики. Приведены оригинальные методики обработки ионным травлением полимерных покрытий для биосенсоров. Показано, что модификация поверхности тонких плёнок полистирола с помощью ионного травления в плазме аргона или азота приводит к изменению контактного угла смачивания водой модифицированных покрытий. Описаны методы исследования морфологии, состава и микроструктуры полученных пленок и покрытий. Представлены характеристики аппаратно-программного комплекса для проведения исследований отклика мультисенсорной системы на изменение состава окружающей среды.

**В третьем разделе** приведены результаты исследования специфики осаждения пленок методами плазменных и лучевых (пучковых) технологий в режиме, близком к режиму распыления. Найдены условия осаждения слоёв, обладающих столбчатой структурой и фракталоподобной поверхностью. Приведены экспериментальные результаты по формированию газочувствительных пленок с фракталоподобной поверхностью для резистивных сенсоров газа. Продемонстрирована возможность мониторинга с их помощью эволюции состава окружающей среды. Представлены результаты анализа отклика газового сенсора на воздействие продуктов термической деструкции электрической изоляции проводов, которые показали возможность прогнозирования на ранней стадии возгорания вследствие короткого замыкания.

**В четвертом разделе** предложен оригинальный способ формирования слоев металл – полимерного композита, обеспечивающий равномерное распределение тяжелых частиц металла в объеме полимерной матрицы. Представлены результаты исследований зависимости плотности металл-полимерного композита на основе полистирола, содержащего частицы вольфрама, и скорости звука в нем от содержания и размера частиц наполнителя. Показано, что удельное акустическое сопротивление композита сильно зависит от процентного содержания наполнителя и слабо от размера частиц наполнителя. Установлено, что поглощение продольной акустической волны в композите определяется не только содержанием наполнителя, но и его дисперсностью. Это позволяет отдельно управлять удельным акустическим сопротивлением и ослаблением этой волны в композите. Определен диапазон содержания наполнителя (от 25 до 35 % вольфрама в матрице полистирола), при котором удельное акустическое сопротивление композита позволяет применять его в качестве согласующих слоев пьезопреобразователя с жидкостной средой. Кроме того, показано, что нанесение композитного покрытия на поверхность пластины пьезоэлектрического резонатора приводит к подавлению паразитных колебаний в резонаторе, что обеспечивает возможность формирования нескольких сенсоров на единой подложке (мультисенсорной системы).

**В пятом разделе** представлены результаты исследования влияния ионного травления пленок полистирола на морфологию их поверхности. Исследование проведено с помощью электронной и атомно силовой

сканирующей микроскопии. Показано, что при обработке пленок полистирола в плазме аргона формируются структурированные полимерные покрытия с открытыми порами микро- и наноразмеров. Проведены оценки эффективности иммобилизации биологических объектов на плёнках полистирола с ионно-модифицированной поверхностью. Показано, что модификация поверхности пленок полистирола увеличивает время сохранения активности микробных клеток и бактериофагов. Возможным механизмом этого увеличения может быть эффект капиллярной конденсации на пористой фракталоподобной поверхности полистирола и её переход из гидрофобного в гидрофильное состояние за счет прivityтия к молекулам полимера функциональных групп, содержащих атомы азота или кислорода.

В этом же разделе проведен расчет размера капилляров в пленке полистирола для самоувлажнения поверхности при относительной влажности воздуха от 40 до 90 % и температурах от 1 до 30 °С. Определены параметры модификации поверхности пленок полистирола, при которых формируются поры с размерами, необходимыми для проявления эффекта капиллярной конденсации влаги из окружающей среды.

Продемонстрирована возможность регистрации датчиком на основе акустического СВЧ-резонатора взаимодействия микробных биокатализаторов со специфичными бактериофагами. Содержание бактериофага ΦA1-Sp59b в анализируемой суспензии составляло  $\sim 10^6$  фагов/мл, а время проведения анализа - около 10 мин. Это открывает путь для создания акустических СВЧ-сенсоров с временем анализа порядка 10 минут, чувствительных к присутствию бактериофагов и антибиотиков в окружающей среде.

**В заключении** приведены основные научные и практические результаты, сформулированы выводы диссертационной работы.

Не вызывает сомнения **научная новизна, обоснованность, достоверность и практическая значимость** полученных диссертантом результатов. К числу наиболее важных, с моей точки зрения, можно отнести следующие:

- 1) Физическая модель формирования на поверхности подложек зародышей плёнок с малым разбросом размеров в процессе одновременного распыления и осаждения материала. Аналитические соотношения между размером зародыша и величинами потоков осаждения / распыления, коэффициентами аккомодации, диффузии частиц по поверхности подложки, коэффициентами ортогонального и латерального распыления, размером области развития каскада смещений атомов в зародыше.
- 2) Обнаружение того, что эффективным механизмом формирования фракталоподобной поверхности активных слоев газовых сенсоров является образование новых зародышей на поверхности растущих зародышей. При этом формируемые газочувствительные слои с развитой поверхностью оказываются пронизанными системой открытых пор, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки.

- 3) Принцип создания резистивных газочувствительных структур с частичным перекрытием областей токопереноса и экранирования поверхностного заряда, позволяющий учесть особенности формирования газочувствительных пленок с фракталоподобной поверхностью в процессе вакуумного осаждения с одновременным распылением.
- 4) Принцип построения мультисенсорных решёток, в которых индивидуальные сенсоры размещены на одном акустическом резонаторе, а их взаимное влияние подавлено разделительными покрытиями на основе металл-полимерных плёнок.
- 5) Ослабление продольной акустической волны в композите за счёт не только концентрации наполнителя, но и его дисперсности, что позволяет управлять удельным акустическим сопротивлением и ослаблением акустической волны в композите отдельно.

Результаты, представленные в диссертационной работе, имеют **практическую значимость:**

- 1) Разработана технология формирования фракталоподобных плёнок неорганических, органических и гибридных материалов, в основе которой лежит обработка формируемых слоев потоком частиц с энергией в диапазоне от 40 до 300 эВ.
- 2) Созданы газочувствительные структуры для регистрации теплового разрушения полимерной изоляции и возгорания электрических проводов.
- 3) Разработан и защищен патентом РФ метод формирования металл – полимерного покрытия, основанный на капсулировании тяжелого металла в полимере путем диспергирования частиц металла в порошке полимера с последующим оплавлением полимера с помощью воздействия микроволнового излучения. Применение этого метода позволило добиться равномерного распределения тяжелых частиц по объёму композитного покрытия.
- 4) Созданы образцы биосенсоров на основе электродинамического резонатора, содержащего диафрагму с модифицированным ионным травлением полимерным покрытием для иммобилизации бактериофагов или микроорганизмов. Показана долговременная (порядка 6 месяцев) выживаемость биообъектов на таком покрытии.

**Обоснованность и достоверность** полученных автором результатов, положений и выводов обусловлена качественным и количественным соответствием результатов теоретического анализа и компьютерного моделирования, результатам, полученным экспериментально; строгостью используемых математических моделей и корректностью упрощающих допущений; применением современной измерительной аппаратуры, статистической стандартных методов обработки экспериментальных результатов.

По теме диссертации опубликовано 36 работ, в том числе 12 статей - в журналах, включенных в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание

ученой степени доктора наук», 16 работ - в трудах международных и Всероссийских научных конференций, получен патент РФ на изобретение.

**Автореферат** полностью отражает основное содержание диссертации. Диссертация написана грамотным профессиональным языком, иллюстративный материал оформлен хорошо.

Работа не лишена недостатков:

- 1) Неясным остался механизм влияния дополнительной ионной стимуляции подложки при осаждении островкового покрытия на дисперсию размера зародышей (стр. 44, рис. 3.3). Почему ионное травление совместно с осаждением уменьшает плотность зародышей, и приводит к дисперсии их размеров?
- 2) Непонятно почему при осаждении островковых пленок в условиях ионного травления не происходит формирование фракталоподобных структур «зародыш на зародыше» (стр. 46, рис. 3.6). Если ионное травление равномерно удаляет частицы материала с поверхности островка, то следует ожидать, что морфология поверхности зародыша не изменится.
- 3) Остается открытым вопрос как «Особенности строения вершины зерен, а также величины плотности зерен на подложке объясняются особенностями процесса зародышеобразования» (стр. 58). Из рис. 3.2, 3.3 и 3.4 (стр. 43-45) видно, что поверхность зародышей островковой пленки сферическая, а вершины разращенных зёрен имеют ограненные вершины (стр. 49, рис. 3.10).
- 4) При описании экспериментальной установки (раздел 2.5), автор предлагает использовать мультисенсорную систему (стр. 36), но в разделе 3.2 приводятся экспериментальные результаты по влиянию состава окружающей среды на отклик только одного сенсора газа.
- 5) В тексте диссертационной работы встречаются стилистические ошибки и неудачные формулировки (стр. 46, 55, 75, 86), небрежности в оформлении (стр. 83, 84, 93), неверная нумерация рисунков (стр. 84, рис. 13), противоречивые утверждения (стр. 95, «Изображение поверхности образцов, обработанных в течение 1 и 5 секунд (рис. 5.3 б, в), практически идентичны, но, как видно из рис. 5.2 (б, в), они существенно отличаются»).

Отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не снижают ценности проведенных исследований и полученных научных результатов.

На основе анализа диссертации, автореферата и публикаций автора можно заключить, что работа Смирнова А.В. является законченным научным исследованием, выполненном на высоком научно-техническом уровне. Совокупность полученных автором научных результатов, имеет существенное значение для развития твердотельной электроники в той части, которая связана с формированием и/или модификацией пористых пленок с фракталоподобной поверхностью, а также созданием на их основе

микроэлектронных сенсоров для контроля окружающей среды.

С учетом вышесказанного считаю, что диссертационная работа Смирнова Андрея Владимировича «Твердотельные сенсоры на основе пористых пленок с фракталоподобной поверхностью» соответствует всем требованиям пп. 9-11,13,14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 28.08.2017), а её автор Смирнов Андрей Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Я, Анисимкин Владимир Иванович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Главный научный сотрудник ФГБУН  
Институт радиотехники и электроники  
им. В.А.Котельникова РАН, доктор  
физико-математических наук  
«29» августа 2018 г.

Анисимкин Владимир Иванович

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт радиотехники и электроники  
им. В.А.Котельникова Российской  
академии наук  
Почтовый адрес: 125009, Москва, ул.  
Моховая 11, корп. 7  
тел.: +7 (495) 629-33-61  
e-mail: ire@cplire.ru

Подпись доктора физико-математических наук, Анисимкина В.И.  
Заверяю:

Учёный секретарь  
ФГБУН Институт радиотехники и  
электроники им. В.А.Котельникова  
РАН, к.ф.-м.н.



И.И. Чусов

29.08.2018

М.П.

