

## 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»

Исследование физических принципов создания различных приборов на основе тонких пленок и покрытий с развитой поверхностью является интенсивно развивающимся на протяжении многих десятилетий направлением твердотельной электроники. В качестве чувствительных слоёв таких приборов выступают: полупроводниковые оксиды металлов; композитные и гибридные материалы, включающие неорганические, полимерные и биологические составляющие. Особый интерес представляет разработка устройств для детектирования состава окружающей среды: измерения парциальных давлений газов или паров в воздухе, распознавание присутствия в окружающей среде посторонних включений, в том числе биологического происхождения. Поэтому диссертационная работа, направленная на исследование физических принципов создания приборов с пленочными структурами, обладающими развитой поверхностью, в частности, приборов с фракталоподобным покрытием поверхности, столбчатой морфологией поверхностного слоя, поверхностным слоем, пронизанным мезо-наноразмерными порами, является **актуальной**.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 150 страниц и включает список литературы из 177 наименований.

Во **введении** обоснован выбор направления исследований, обсуждена актуальность работы, определены цели и задачи работы, показана практическая и научная значимость выполненного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту. Представлен список международных, зарубежных и всероссийских научно-технических конференций и симпозиумов, на которых проводилась апробация работы.

В **первой** главе приведён обзор литературы по тематике работы. Показано, что функциональные покрытия на основе композиций органических и неорганических веществ, а также гибридных материалов используются в качестве интерфейсных слоёв в различных типах сенсоров и находят применение во многих областях современной науки и техники. Рабочие параметры приборов существенно зависят от свойств материала покрытия. Большое значение имеет отношение количества центров адсорбции на поверхности слоя к объему слоя, которое для фракталоподобных структур зависит от фрактальной размерности поверхности. Рассмотрены основные технологические трудности, которые возникают при формировании металл – полимерных функциональных покрытий, такие как,

избыточная поверхностная энергия, достижение равномерного распределения тяжёлых металлических включений по объёму материала матрицы и т.д. Показано, что плазменная модификация поверхности полимерных покрытий позволяет управлять такими её параметрами как шероховатость, смачиваемость, морфология и т.д. Варьированием технологических параметров процесса плазменной модификации можно добиться улучшения показателей адгезии бактерий и клеток, их роста и пролиферации, что является перспективным с точки зрения создания на основе полимерных плёнок биокатализаторов.

Во **второй** главе описаны технологическое оборудование, используемое для формирования образцов функциональных покрытий, материалы, применяемые в исследовании, подробно рассмотрены методики формирования образцов тонких пленок металлов и оксидов металлов, а также пленок и массивных образцов полимеров и металл – полимерных композитов. Используемые методы исследования, такие как растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, Оже – электронная спектроскопия, вторичная ионная масс-спектрометрия, атомно-силовая микроскопия, оптическая Фурье – спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и т.д. позволяют комплексно и с высокой степенью достоверности характеризовать объекты исследования, изучать морфологию и состав пленок, состав и дисперсность порошков.

В **третьей** главе изложен метод формирования пленок, охарактеризованы образцы пленочных резисторов, приведены результаты исследования их газочувствительности. Проанализированы условия формирования пленок методами плазменных и лучевых (пучковых) технологий, установлены условия, при которых формируются слои, обладающие столбчатой структурой и фракталоподобной поверхностью. Проведен анализ состава окружающей среды с помощью сенсоров газа резистивного типа на основе газочувствительных плёнок с фракталоподобной поверхностью.

В **четвёртой** главе представлены результаты исследования влияния содержания и размера частиц вольфрама на плотность металл – полимерного композита на основе полистирола и скорость распространения звука в нем. Установлено, что только содержание вольфрама в полимерном композите определяет его удельное акустическое сопротивление, а ослабление продольной звуковой волны зависит не только от содержания наполнителя, но и от его дисперсности. В диапазоне содержаний наполнителя от 25 до 35 % величина удельного акустического сопротивления исследованного композита подходит для изготовления согласующих слоев пьезопреобразователя с жидкой фазой. Предложен новый метод формирования слоев металл – полимерного композита, обеспечивающий равномерное распределение тяжелых частиц металла в слое композита за счет разделения во времени процессов сшивания металлических частиц с окружающим их полимером и консолидации отдельных частиц в композитное покрытие, что блокирует процесс агломерации и оседания тяжелых частиц. Показано, что нанесение композитного покрытия на поверхность пластины вокруг пьезоэлектрического резонатора позволяет существенно улучшить

характеристики за счет подавления паразитных колебаний в резонаторе и обеспечивает формирование мультисенсорной системы на одной подложке.

В **пятой** главе проанализирована возможность использования тонких плёнок полистирола с развитой поверхностью в качестве чувствительных слоёв биосенсоров. Представлены результаты исследования влияния плазменной обработки на морфологию и смачиваемость поверхности. Показано, что обработка в плазме ВЧ – разряда аргона позволяет получить структурированные покрытия с открытыми микро- и наноразмерными порами, а последующая кратковременная обработка в плазме азота приводит к увеличению смачиваемости поверхности. Исследовано влияние обработки в плазме поверхности плёнок полистирола на эффективность иммобилизации биологических объектов различных штаммов бактериальных клеток и бактериофагов. Экспериментально показано увеличение времени сохранения жизнеспособности объектов биологического происхождения (бактерий и бактериофагов) на модифицированных в плазме ВЧ разряда поверхностях пленки полистирола, что достигается за счет эффекта капиллярной конденсации на фракталоподобной поверхности с нанометровыми размерами пор и перехода поверхности полистирола из гидрофобного в гидрофильное состояние вследствие образования полярных групп атомов. Проведен расчет капиллярной конденсации влаги в пленке полистирола для самоувлажнения поверхности при изменении влажности воздуха и температуры. Исследована зависимость размеров капилляров от времени обработки пленки полистирола в плазме ВЧ – разряда. Найдено время обработки, за которое формируются необходимые для появления эффекта капиллярной конденсации размеры пор. Приведены результаты детектирования с помощью разработанного биологического датчика на основе СВЧ электромагнитного резонатора бактериофагов и антител. Показано, что использование разработанного биологического сенсора позволяет обнаружить специфичные биологические взаимодействия иммобилизованных клеток с бактериофагами и антителами в окружающей среде.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы.

Диссертационная работа Смирнова А.В. представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на **актуальную тему**, отличается **научной новизной и практической значимостью** полученных результатов. Работа представляет собой законченное, целостное исследование, написана ясным языком, снабжена качественными иллюстрациями. В диссертационной работе Смирнова А.В. содержатся новые решения актуальных задач твердотельной электроники, получен ряд результатов, отличающихся существенной новизной и имеющих важное фундаментальное и прикладное значение.

Среди наиболее значимых с научной точки зрения результатов, полученных автором диссертационного исследования, можно отметить следующие:

– модель роста островков осаждаемого вещества, сформулированная в виде задачи о радиационно-стимулированной диффузии в среде с движущейся границей, осложненной появлением и исчезновением диффундирующих частиц, позволяющая с помощью численного моделирования определять и

экспериментально реализовывать комбинации параметров потоков осаждаемых и распыляющих частиц, при которых наблюдается уменьшение разброса размеров островков;

– 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;

– установление и объяснение явления увеличения времени жизни бактерий на фракталоподобной поверхности по сравнению с временем их жизни на гладкой поверхности;

– принцип создания мультисенсорной системы на основе пьезорезонаторов, отделенных друг от друга металл – полимерным композитным покрытием.

Следует также отметить несомненную **практическую значимость** полученных результатов:

– разработаны технологии получения фракталоподобных пленок металлов, оксидов, а также пленок полимеров и металл - полимерных композитов, в основе которых лежит обработка формируемых слоев потоком частиц с энергией в диапазоне от 40 до 300 эВ;

– разработан и защищен патентом РФ метод формирования металл – полимерного покрытия, основная идея которого состоит в капсулировании тяжелого металла в полимере путем диспергирования частиц металла в порошке полимера с последующим оплавлением полимера микроволновым излучением, что позволило добиться равномерного распределения тяжелых частиц по объему композитного покрытия;

– экспериментально продемонстрирована работоспособность метода изоляции пьезорезонаторов для мультисенсорной системы, сформированной на одном кристалле, состоящего в разделении отдельных резонаторов покрытием поверхности пластины слоем металл - полимерного композита;

– созданы образцы биосенсоров на основе электродинамического резонатора, содержащего диафрагму с покрытием для иммобилизации бактериофагов или микроорганизмов, показана долговременная (до полугода) выживаемость биообъектов на таком покрытии.

**Обоснованность и достоверность** выполненных исследований диссертации определяется использованием в ходе работы современных методов анализа экспериментов, применением автоматизированных аппаратно-программных технологических и измерительных комплексов, согласованием теоретических и практических результатов с литературными данными других авторов, использованием статистических методов обработки полученных результатов.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 36 печатных 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». Часть работ индексируется в международных базах данных, таких как Web of Science и Scopus. Получен патент РФ на изобретение. Работа прошла апробацию на отечественных и международных научно-технических конференциях и симпозиумах. Тематика и содержание работы полностью соответствуют специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах». Результаты, выводы и научные положения работы являются новыми, а их обоснованность и достоверность не вызывает сомнений.

**Автореферат** полностью отражает содержание диссертации.

### **Замечания по диссертационной работе:**

1. При описании свойств пленок полистирола, обработанных в плазме высокочастотного разряда, автор неоднократно указывал на образование пор и изменение их размеров (стр.98, 99, 100), однако, в работе не приводятся результаты исследования пористости пленок.

2. Не приведено обоснование способа представления данных о распределении частиц по размеру. На рисунке 2.7 ось абсцисс линейная, тогда как на рисунке 2.8 – логарифмическая (страница 27).

3. Для мониторинга состава окружающей среды автор предлагает использовать мультисенсорную систему (вторая глава), при этом результаты исследования отклика на выделяемый газ (рис.3.25-3.29) приводятся для сенсора или микросистемы, состоящих из первичного и вторичного преобразователей и датчика температуры.

4. При описании процессов зародышеобразования полупроводниковых пленок (страница 44) не нашло объяснение следующее: каким образом стимуляция подложки в процессе нанесения способствует уменьшению разброса зародышей по размерам?

5. Замечания по оформлению диссертации:

– при описании результатов исследований, представленных на рисунках 3.25 и 3.26, автор указывает на то, что «Для образца №1 низкотемпературный максимум отклика был в 2 раза больше высокотемпературного, а для образца №2 – в 4 раза меньше» (страница 72), однако, на этих рисунках наблюдается обратная корреляция;

– на странице 73 и 84 неверно указаны номера рисунков (рис.3, 4) и (рис.13), соответственно;

– не информативны рисунки 5.3 а-в на странице 96;

– на странице 58 через  $n_a$  обозначены количество адсорбированных частиц на единице площади подложки и плотность адсорбированных частиц на подложке;

– на странице 66 при описании структуры полупроводниковых пленок вместо «...вертикально ориентированных  $p-i-n$  диодов...» следует указать «...вертикально ориентированных  $p-i-n$  структур...».

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления о работе.

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» №842, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации 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 нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Я, Аверин Игорь Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Нано- и микроэлектроника»  
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

«20» сентября 2018 г.



Аверин Игорь Александрович

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»  
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40, корпус 8.  
тел.: +7(8412) 36-82-61  
e-mail: nano-micro@mail.ru

Подпись доктора технических наук, профессора Аверина Игоря Александровича заверяю

Ученый секретарь ученого совета  
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,  
к.т.н., доцент



О.С. Дорофеева