

## «УТВЕРЖДАЮ»

Исполняющий обязанности  
ректора ФГБОУ ВО «Саратовский  
государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.»,  
кандидат физико-математических наук



Афонин Олег Александрович

«06» сентября 2018 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации - Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» на диссертацию 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 Смирнова Андрея Владимировича посвящено физическим принципам функционирования твердотельных сенсоров для обнаружения изменения состава окружающей среды, в том числе обнаружения бактерий. Разработка и внедрение систем на основе таких сенсоров позволит реализовать идею индивидуальных центров медицинской диагностики, экологического мониторинга, обнаружения террористической и пожарной опасности. Актуальность выбранной темы подтверждается объемом публикуемых научных статей как в отечественных, так и в зарубежных журналах.

В диссертационной работе представлены как экспериментальные результаты по формированию пористых пленок с фракталоподобной поверхностью, металл-полимерных покрытий, биологических сенсоров, так и теоретическое обоснование выбора технологических параметров.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы.

Во **введении** приведено обоснование актуальности проведенного исследования, определены цели и задачи работы, указана научная новизна и

практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, перечислены научно-технические конференции и симпозиумы, на которых были представлены результаты работы.

**Первая** глава посвящена анализу научной и технической литературы по теме исследования. Показано, что функциональные покрытия на основе композиций органических и неорганических веществ, а также гибридных материалов находят применение во многих областях современной науки и техники. Поверхность приборов, контактирующей с окружающей средой, покрывается слоем материала, который изменяет свои свойства при изменении состава окружающей среды. 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. Формирование металл – полимерных покрытий сопровождается рядом технологических трудностей, таких как: избыточная поверхностная энергия, сложности достижения равномерного распределения тяжелых металлических включений по объему материала матрицы и т.д. 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 пленок биокатализаторов.

**Во второй** главе описано оборудование и материалы, используемые при выполнении экспериментальной части работы. Подробно описаны методики формирования образцов. Приведено описание методик и оборудования для характеристики получаемых образцов. Показано, что имеющаяся экспериментальная техника и технологии позволяют формировать образцы тонких пленок металлов и оксидов металлов, а также пленок и массивных образцов полимеров и металлов – полимерных композитов. Использованные методы изучения: растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, Оже – электронная спектроскопия, атомная силовая микроскопия, оптическая Фурье спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и др. позволяли комплексно и достоверно характеризовать объекты исследования и изучать морфологию и состав пленок, состав и дисперсность порошков.

**В третьей** главе приведены экспериментальные результаты по формированию пористых фракталоподобных полупроводниковых пленок на основе диоксида олова. Изучено влияние технологических факторов на морфологию получаемых покрытий. Показано, что, меняя энергию связи атомов с подложкой и подвижность атомов по поверхности, можно управлять формой зародышей. Рассмотрено формирование зерна пленки из трехмерного зародыша в форме полусфера. Математически описан процесс осаждения островковой пленки при одновременном её распылении. Сформулированы уравнения, описывающие динамику роста зерна. Численные расчеты

показали, что могут существовать такие технологические режимы осаждения пленки при одновременном ее распылении, при которых образуются зерна, размер которых не меняется со временем. В стационарном случае радиус зерна и распределение адсорбированных частиц по подложке стабилизируются. Представлены результаты расчетов зависимости критических радиусов зерен от технологических параметров. Показано, что существуют области значений технологических параметров, при которых не происходит формирование зародышей на поверхности подложки. Кроме того, изменяя соотношение между потоком массы и распыляющим потоком, можно управлять размером зерен. Рассмотрена возможность распознавания типа электрической изоляции по анализу выделяемых при нагреве продуктов деструкции с помощью газочувствительной микросистемы. Показано, что соотношение между амплитудами низко и высокотемпературных пиков, может быть использовано в качестве признака распознавания для материала изоляции электрического кабеля, который подвергается перегреву.

. В **четвертой** главе рассматриваются перспективы применения в качестве демпфирующего покрытия для разделения пьезорезонаторов, сформированных на одной пластине, слоя металл – полимерного композита и возможности раздельного управления удельным акустическим сопротивлением и акустическими потерями в нем. Изучены механические, акустические свойства, а также термическая стойкость металл-полимерного композита в зависимости от его состава. Был разработан новый метод получения металл - полимерных композиционных покрытий. Сущность нового метода заключается в том, что при его реализации за счет разделения во времени процесса сшивания металлических частиц с окружающим их полимером и процесса консолидации отдельных частиц в композитное покрытие блокируется процесс агломерации и оседания тяжелых частиц. Это позволяет обеспечить как возможность управления степенью сшивания металлических частиц с полимером, так и возможность управления связностью композита в процессе формирования покрытия путем использования частиц двух разных размеров. Показано, что нанесение на поверхность пьезоэлектрического резонатора металл – полимерного покрытия позволило устраниТЬ влияние паразитных сигналов. Так, у действительной части импеданса вместо двух ярко выраженных максимумов на частотах 6,58 и 6,6 МГц остаётся один чётко выраженный максимум на частоте 6,57 МГц, при этом его значение увеличивается в два раза с 250 до 500 кОм. У мнимой части импеданса амплитуда увеличивается в два раза и исчезает дополнительный пик

**Пятая** глава посвящена изучению пленок полистирола с развитой поверхностью как основы для гибридных газочувствительных биосенсоров. Изучено влияние обработки в плазме пленок полистирола на эффективность процесса иммобилизации различных штаммов бактериальных клеток и бактериофагов. Показано, что обработка в плазме аргона приводит к изменению морфологии поверхности, а также к немонотонному изменению

краевого угла смачиваемости водой обработанной поверхности полистирола. Сделан вывод, что обработка в плазме ВЧ разряда аргона позволяет получить структурированные покрытия с открытыми порами микро и нано-размера. Приведены результаты детектирования с помощью разработанного биологического датчика на основе СВЧ электромагнитного резонатора бактериофагов и антител. Показано, что добавление к иммобилизованным клеткам специфичного к ним бактериофага приводит к смещению резонансного пика в низкочастотную область, тогда как внесение неспецифичных бактериофагов не приводило к изменению частоты резонанса. Таким образом, показано, что с помощью разработанного биологического сенсора возможно обнаружение бактериофагов и антител в окружающей среде.

### **Значимость научных и практических результатов диссертации**

- 1) Разработаны технологии получения фракталоподобных пленок металлов, оксидов, нитридов и карбидов, 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.
- 2) Созданы газочувствительные структуры для аппаратно-программных комплексов предупреждения теплового разрушения полимерной изоляции и регистрации истории возгорания электрических проводов.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 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.

К работе имеются следующие замечания:

1. Обозначения единиц измерения не соответствуют ГОСТ 8.417-2002 (например, страница 23 строка №6, страница 32 строки № 15 и 17, страница 39 строка №5, страница 68 строка № 17, рисунок 4.5, страница 125 строка №18 и т.д. диссертации).

2. На стр. 29 указано, что: «Покрытия на основе композиционных материалов наносились методом диспергирования в три этапа», однако известно, что диспергирование – это тонкое измельчение твердого тела и это название не подходит для охарактеризации метода нанесения покрытия.
3. При построении модели формирования зерна игнорируется доставка материала за счет диффузии по поверхности подложки несмотря на то, что первоначальное формирование зародышей осуществляется преимущественно за счет этого механизма.
4. В главе 3 не хватает экспериментальных данных по анализу газовыделения образцов электрической изоляции, полученных при разных скоростях нагрева, что позволило бы более полно оценить практическую значимость полученных выводов.
5. В 3 главе не хватает обсуждения механизма формирования фракталоподобной структуры пленки  $\text{SnO}_2$

Однако отмеченные недостатки имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Смирнова А.В.

## Заключение

Диссертационная работа Смирнова Андрея Владимировича представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, отличается научной новизной и практической значимостью полученных результатов. По результатам 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 докторской и кандидатской диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук». Работа прошла апробацию на отечественных и международных научно-технических конференциях и симпозиумах. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

На основании вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что диссертационная работа «Твердотельные сенсоры на основе пористых пленок с фракталоподобной поверхностью» Смирнова Андрея Владимировича отражает научно-техническую проблематику современной твердотельной электроники и вносит вклад в развитие данного направления. Работа удовлетворяет требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней» №842, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. С изменениями от 21.04.2016, 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».

Отзыв подготовил:

Профессор кафедры «Физика»  
Саратовского государственного  
технического университета имени  
Гагарина Ю.А., доктор технических  
наук, доцент

В.В. Сысоев

Отзыв обсужден на заседании кафедры «Физика» физико-технического института СГТУ (протокол от 30 августа 2018 №1)

Заведующий кафедрой «Физика»  
Саратовского государственного  
технического университета  
имени Гагарина Ю.А.,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Д.А. Зимняков

Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»  
Г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77  
тел. (8452)-998603, эл. почта: [sstu\\_office@sstu.ru](mailto:sstu_office@sstu.ru)