



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

15.11.2019 № 00 01-2

на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский

политехнический

университет Петра Великого»

доктор технических наук, профессор

В.В. Сергеев

«15» ноября 2019

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» о диссертационной работе Козловского Александра Валерьевича «Фотостимуляция твердотельных сенсорных структур на основе кремния и полиэлектrolитного покрытия», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертационная работа Козловского Александра Валерьевича посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния фотоэлектронных процессов в полупроводниковых структурах при формировании на их поверхности полиэлектrolитного покрытия на электрофизические и сенсорные характеристики этих структур.

Структуры «органический слой-оксид-полупроводник» (ООП) находят широкое применение как в фотовольтаике, так и в сенсорике, в том числе, и в биосенсорике. Полупроводник в таких структурах играет роль преобразователя энергии, а органические материалы применяются в качестве слоя рецептора, а также служат для электрической пассивации поверхности полупроводника. При исследовании и разработке физических принципов создания и совершенствования приборов с заданными свойствами на основе ООП-структур необходимо понимание явлений на границе раздела «полупроводник – органическое покрытие», а также учет взаимного влияния компонентов гибридной твердотельной структуры. При использовании органических полиэлектrolитных покрытий с целью модификации поверхности полупроводников необходимо учитывать электронные процессы в полупроводниковой структуре, инициированные нанесением слоя полиэлектrolитных молекул и освещением полупроводника, а также учитывать особенности электростатического взаимодействия полиэлектrolитных молекул и поверхности полупроводниковой подложки;

005351

влияющие на характеристики органического покрытия и гибридной структуры в целом. Также остаются актуальными и требуют новых решений задачи повышения чувствительности твердотельных биосенсоров.

В связи с изложенным, цель и задачи диссертационной работы Козловского Александра Валерьевича, направленные на изучение фотостимулированных взаимодействий полупроводникового материала с органическими молекулами и слоями на его поверхности, подбор и обоснование режима освещения во время создания и эксплуатации гибридной сенсорной структуры, при котором за счет изменения и взаимовлияния полупроводника и чувствительного адсорбируемого слоя на его поверхности улучшались бы основные характеристики твердотельного биосенсора, можно признать весьма *актуальными* и интересными с научной и практической точек зрения.

Работа имеет общий объем 160 страниц, в том числе, содержит 40 рисунков, 5 таблиц и 18 страниц списка литературы, состоящего из 166 наименований источников.

Во введении автор обосновывает актуальность работы, определяет цель исследования, основные задачи, формулирует новизну и практическую значимость результатов исследования, приводит положения, выносимые на защиту.

Раздел 1 содержит обзор и анализ научной периодической литературы и других научных изданий, характеризующих накопленные за последнее время экспериментальные результаты и модельные представления, описывающие гибридные сенсорные структуры на основе Si и органического покрытия, технологии, применяемые при их изготовлении, а также принципы действия и регистрации сигнала твердотельных биосенсоров на основе таких структур. Обоснована необходимость описания фотоэлектронных процессов в твердотельной структуре при формировании полиэлектrolитного покрытия на поверхности полупроводника (*n*- и *p*-типов проводимости) в условиях его фотостимуляции.

Раздел 2 содержит экспериментальные результаты, полученные диссертантом и показывающие влияние параметров освещения, типа проводимости и удельного сопротивления полупроводника на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики гибридных структур на основе кремния и органического покрытия. Основу экспериментальных исследований в этом разделе составляют серии измерений вольт-амперных и емкостных характеристик структур Si/SiO₂, модифицированных нанометровыми слоями полиэтиленimina (ПЭИ). Показано, что на вольт-амперные характеристики структур Si/SiO₂ оказывает существенное влияние не только нанесение нанометрового покрытия ПЭИ, но и то, в каких условиях наносилось это покрытие – при освещении полупроводника в процессе осаждения молекул ПЭИ или в темноте. Причем параметры гибридной структуры в целом и свойства нанометрового

покрытия ПЭИ зависят от длины волны и интенсивности облучения. Полученные автором результаты показывают, что для создания более однородного по толщине покрытия слой ПЭИ должен наноситься при облучении Si светом с длинами волн, поглощаемыми в полупроводнике на глубине, примерно равной ширине области пространственного заряда.

Показано влияние фотостимуляции полупроводника во время создания на его поверхности полиэлектrolитного покрытия на эффективность пассивации структуры p -Si/SiO₂ и n -Si/SiO₂ на примере ПЭИ. Доказательство построено на анализе вольт-фарадных характеристик и частотных зависимостей емкости изучаемых структур. Для обработки экспериментальных данных использовались известные современные методики, а выбранный диапазон частот соответствует характеристическим временам, типичным для кремния. Анализ полученных расчетных значений показывает, что освещение во время нанесения слоя ПЭИ приводит к более значительному уменьшению интегральной плотности электрически активных поверхностных электронных состояний (ПЭС). Причем для n -Si и высокоомного p -Si нанесение ПЭИ в темноте практически не приводит к пассивации, но нанесение ПЭИ при освещении снижает плотность заряженных ПЭС для высокоомного p -Si примерно в 3 раза, а для n -Si – почти в 10 раз. В случае низкоомного p -Si пассивация без освещения снижает плотность заряженных ПЭС почти в 2 раза, а фотостимулированное нанесение органического покрытия увеличивает эффект пассивации дополнительно примерно в 10-20 раз. Показано, что фотостимуляция полупроводника в процессе нанесения молекул ПЭИ оказывает в случае n -Si наибольшее пассивирующее влияние на медленные состояния (ловушки в оксиде и на его поверхности), а в случае p -Si – на быстрые ловушки на границе Si/SiO₂.

Действие фотостимуляции кремния на характеристики наносимого на него покрытия в работе показаны как на примере катионного полиэлектrolита – ПЭИ, так и анионного – молекул фермента глюкозооксидазы (GOx). Показано, что нанесение на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ последующего слоя анионного полиэлектrolита стимулирует дальнейшее перераспределение заряда на границах раздела Si/SiO₂ и SiO₂/ПЭИ и в приповерхностных областях полупроводниковой структуры, а влияние освещения способно изменить либо интенсифицировать лимитирующие стадии этого процесса и их вклад в конечный результат. Этот вывод был сделан на основании обработки изображений атомно-силовой микроскопии и сканирующей микроскопии зонда Кельвина. Анализ изображений, полученных по 2-м методикам, проведен комплексно, а количество проведенных экспериментов можно признать статистически значимым. Доказано, что при использовании освещения число адсорбированных на n -Si молекул GOx увеличивается почти в 7 раз по сравнению с темновой адсорбцией и уменьшается более чем в 3 раза при фотостимулированной адсорбции на p -Si. Для объяснения полученных результатов диссертантом разработана физическая модель, показывающая

влияние освещения и знака заряда ионизованных молекул GOx на перезарядку поверхностных электронных состояний, что в зависимости от типа проводимости Si приводит к усилению или ослаблению электростатического взаимодействия между подложкой и GOx.

Также раздел содержит результаты, показывающие результаты фотостимуляции полупроводника на параметры наносимого на него полиэлектролитного покрытия при предварительной модификации поверхности монокристаллического кремния слоем аморфного кремния (*a*-Si). Показано, что слой *a*-Si толщиной 100 нм изменяет эффективность фотостимуляции и влияет на время релаксации фотопроводимости. Для структур *n*-Si/*a*-Si/ПЭИ освещение увеличивает относительное изменение площади покрытия молекулами GOx по сравнению с темновым на 140-150 %, а для *p*-Si/*a*-Si/ПЭИ – уменьшает на примерно 70-75 %. Показано, что только в структуре *n*-Si/*a*-Si возможна реализация метода предварительной (до погружения в раствор) фотостимуляции адсорбции, в результате которой происходит перезарядка поверхностных электронных состояний, сохраняющаяся длительное время. Привлекая накопленные в научной литературе факты и теоретические модели, диссертант объясняет обнаруженный эффект наличием изолированных оборванных связей, приводящих к долговременной релаксации фотопроводимости.

В разделе 3 сформулированы физические модельные представления и описана разработанная автором математическая модель, позволяющая учесть особенности вольт-фарадных характеристик (ВФХ) ООП-структур, погруженных в электролит и полученных при облучении светом из области поглощения полупроводника во время нанесения на его поверхность слоев полиэтиленimina различных толщин. Перед моделированием ВФХ, Козловским А.В. были проведены расчёты толщины слоя полиэтиленimina в зависимости от времени фотостимуляции в процессе создания гибридной структуры. Математическое описание новых экспериментальных результатов, приведенных в разделе 2 и учтенных при разработке модели, без сомнения усилило её научную и практическую ценность. Было установлено, что с увеличением времени освещения во время формирования полиэлектролитного покрытия происходит уменьшение толщины слоя полиэтиленimina по экспоненциальному закону, причем эффект от освещения больше в случае использования подложек *n*-Si. Этот эффект объясняется в диссертации туннелированием неравновесных носителей заряда, генерируемых в Si, через нанометровый слой SiO₂, стимулированным электрическим полем иммобилизованных молекул полиэтиленimina.

Моделирование ВФХ ООП-структур, помещенных в электролит, осуществлялось путем объединения модели протонирования /депротонирования функциональных групп на поверхности диэлектрика с моделью поверхностного заряда полупроводника и его изменения под действием освещения. Благодаря разработанной модели, можно теоретически предсказать ВФХ для любых значений концентрации катионов водорода в электролите, концентраций ионов электролита, степени легирования

полупроводника, толщины и материала диэлектрика и условий освещения. По рассчитанным ВФХ производилась оценка изменения величины сдвига потенциала плоских зон при изменении параметров буферного слоя полиэлектrolита на поверхности полупроводникового преобразователя с учетом условий освещения, а также при изменении рН раствора. По рассчитанным и экспериментальным ВФХ получено, что изменение параметров буферного слоя полиэтиленimina, вызванное освещением пластины Si, приводит на 35% к большему сдвигу потенциала плоских зон, чем в случае адсорбции полиэтиленimina в темноте.

Раздел 4 содержит экспериментальные результаты исследования влияния фотоэлектронных процессов в Si при формировании сенсорных структур типа Ti/Si/SiO₂/ПЭИ/GOx на сдвиг ВФХ этих структур, помещенных в раствор электролита/глюкозы. Для эксперимента была изготовлена электрохимическая ячейка, позволяющая изолировать одну сторону полупроводниковой подложки от раствора электролита. Автором показана связь чувствительности изготовленной сенсорной структуры к глюкозе с числом адсорбированных на поверхности сенсора молекул GOx. Экспериментальные результаты, приведенные в этом разделе, подтверждают адекватность модельных предположений раздела 3 и правильность экспериментально подобранных режимов фотостимуляции полупроводника (раздел 2) при нанесении на него полиэлектrolитного покрытия для обеспечения улучшения чувствительности структуры Si/SiO₂/ПЭИ/GOx к глюкозе.

В заключении обобщаются результаты выполненной работы.

Не вызывает сомнения научная новизна, обоснованность и значимость полученных диссертантом результатов. Выводы и результаты работы полностью **соответствуют специальности** 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах» (п. 1 - Разработка и исследование физических принципов создания новых и совершенствования традиционных приборов твердотельной электроники, радиоэлектронных компонентов, изделий микро- и наноэлектроники, приборов на квантовых эффектах, включая оптоэлектронные приборы и преобразователи физических величин (сенсоры) и п. 4 - Разработка и исследование физических и математических моделей изделий по п. 1, в том числе для систем автоматизированного проектирования).

К наиболее значимым новым результатам, имеющим **научную ценность**, полученным автором, можно отнести следующие:

- Показано, что толщина буферного слоя полиэтиленimina уменьшается от времени освещения в процессе создания гибридной структуры Si/SiO₂/полиэтиленimin и это изменение происходит по экспоненциальному закону. Указанный эффект объясняется процессом туннелирования неравновесных носителей заряда, генерируемых в Si при освещении, через слой SiO₂, стимулированного электрическим полем иммобилизованных молекул полиэтиленimina.

- Установлено, что освещение увеличивает степень электрической пассивации Si полиэлектrolитным покрытием. Эффект пассивации зависит от типа проводимости Si, интенсивности освещения, длины волны оптического излучения и определяется процессами перезарядки электронных состояний при освещении и туннелировании в слой SiO₂, стимулированного электрическим полем адсорбированных ионов.

- Разработана математическая модель вольт-фарадных характеристик структуры Si/SiO₂/полиэтиленмин, погружённой в электролит, которая позволяет теоретически определить изменение чувствительности сенсора в случае фотостимулированного нанесения полиэлектrolитного покрытия.

Практическая ценность результатов диссертационной работы заключается в реализации режима фотостимулированного нанесения молекул глюкозооксидазы на поверхность структуры n-Si/SiO₂/полиэтиленмин, что приводит к значительному увеличению её чувствительности к глюкозе (в 3 раза) по сравнению с осаждением глюкозооксидазы в темноте.

Таким образом, результаты работы имеют несомненную научную и практическую значимость для разработки твердотельных сенсорных структур, эксплуатации систем на их основе. Новизна и практическая значимость проведенных исследований подтверждается также полученными автором патентами РФ на изобретения: RU 2562991 C2 "Способ электрической пассивации поверхности монокристаллического кремния" и RU 2644979 C2 "Способ изготовления биосенсорной структуры".

Обоснованность и достоверность полученных диссертантом результатов, не вызывает сомнений

Диссертация содержит хорошо оформленный иллюстративный материал, написана грамотным и профессиональным языком.

Но, отмечая несомненную научную и практическую ценность диссертационной работы, необходимо сделать ряд замечаний:

1. Несмотря на общность описания фотоэлектронных и других физических процессов, заложенную при разработке теоретической модели вольт-фарадных характеристик исследуемых структур, экспериментальное подтверждение модели проведено только для одного типа объектов. Для верификации разработанной модели было бы полезно исследовать разные виды полупроводников и полиэлектrolитов.

2. В диссертации недостаточно полно описана методика измерения электрической емкости исследуемых структур.

3. Не достаточно обоснован выбор кремния в качестве фоточувствительной полупроводниковой подложки, поскольку имеются полупроводниковые материалы с более высокой фоточувствительностью.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Козловского Александра Валерьевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу,

выполненную на актуальную тему, отличающуюся научной новизной и практической значимостью полученных результатов в области моделирования, совершенствования параметров и технологии твердотельных сенсорных структур. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах». Автореферат достаточно полно и правильно отражает ее содержание.

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в журналах, которые индексируются международными наукометрическими базами Web of Science и/или Scopus. В соавторстве получено 2 патента РФ на изобретения.

Результаты работы могут быть полезны при разработке сенсорных структур, эксплуатации систем на их основе, построении и изучении соответствующих курсов для магистрантов и аспирантов. Работа может быть рекомендована к использованию в научных и производственных организациях, образовательных учреждениях, сферой деятельности которых являются исследования фотоэлектронных процессов в твердотельных сенсорах на основе гибридных структур, а также их производство и эксплуатация. Например, это ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва), ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ФГАОУ ВО "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», Научно-производственное предприятие «Инжект» (г. Саратов), АО «Центральный научно-исследовательский институт измерительной аппаратуры» (г. Саратов) и т.д.

Диссертация работа Козловского А.В. удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в редакции от 02.08.2016), предъявляемых к кандидатским диссертациям, а сам диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Отзыв подготовил:

профессор высшей инженерно-физической школы, институт Физики, Нанотехнологий и Телекоммуникаций ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», доктор физико-математических наук, доцент


А.В. Филимонов

Доклад Козловского А.В. по материалам диссертации был представлен на семинаре высшей инженерно-физической школы 14 ноября 2019 г. Отзыв обсужден на заседании высшей инженерно-физической школы (протокол от 14.11.2019 № 2).

Директор высшей инженерно-физической школы, институт Физики, Нанотехнологий и Телекоммуникаций ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»,

доктор физико-математических наук, доцент



В.В. Журихина

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Почтовый адрес: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

тел.: +7(812)297 2095.

факс: +7(812)552 6080

office@spbstu.ru