

## ОТЗЫВ

официального оппонента Кузнецовой Ирен Евгеньевны  
на диссертацию Козловского Александра Валерьевича  
«Фотостимуляция твердотельных сенсорных структур на основе кремния и  
полиэлектролитного покрытия»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная  
электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,  
приборы на квантовых эффектах».

Уникальные электронные процессы в полупроводниках открывают новые возможности для создания на их основе гибридных сенсорных структур, где в качестве рецептора используются функциональные полиэлектролитные слои, а полупроводник, отделяемый от слоя рецептора слоем диэлектрика, играет роль преобразователя биохимического сигнала в электрический. Такие структуры хорошо чувствуют изменение поверхностного заряда, благодаря чему они могут быть использованы для детектирования специфичных реакций в жидких средах, в результате которых изменяется концентрация катионов водорода и, следовательно, заряд у поверхности гибридной структуры.

Для создания сенсоров с улучшенными характеристиками на основе исследуемых в диссертационной работе структур необходимо понимание явлений на границе раздела «полупроводник – полиэлектролитное покрытие», а также учет взаимного влияния компонентов гибридной твердотельной структуры.

Автором диссертационной работы предложено оригинальное решение актуальной задачи улучшения чувствительности к глюкозе твердотельного биосенсора, работающего на полевом эффекте: использование освещения из области собственного поглощения кремния в процессе нанесения на его поверхность селективных к глюкозе молекул фермента глюкозооксидазы.

Другой актуальной задачей является создание полиэлектролитных покрытий с заданными структурными, морфологическими и физико-химическими параметрами, которые бы приводили к эффективной электрической пассивации поверхности кремниевой структуры.

В связи с этим проведение теоретических и экспериментальных исследований, направленных на установление связи фотоэлектронных процессов в полупроводниковой структуре с параметрами полиэлектролитных функциональных слоев на её поверхности, а также этих параметров с электрофизическими, фотоэлектрическими и сенсорными характеристиками гибридной структуры, сформированной методом последовательного нанесения полиэлектролитных молекул на поверхность кремниевых подложек с целью улучшения чувствительности биосенсоров на основе таких структур, является актуальной задачей твердотельной электроники.

Диссертационная работа Козловского А.В. состоит из введения, 4 разделов, заключения и библиографического списка из 166 наименований.

Материалы диссертации изложены на 160 страницах, содержат 40 рисунков и 5 таблиц.

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

**Раздел 1** содержит обзор и анализ научной периодической литературы, характеризующей накопленные за последнее время результаты в области технологии создания гибридных сенсорных структур на основе Si и органического покрытия, 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, показывающие влияние параметров освещения, типа проводимости и удельного сопротивления полупроводника на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики гибридных структур на основе Si и органического покрытия. Основу экспериментальных исследований в этом разделе составляют серии измерений вольт-амперных и емкостных характеристик структур Si/SiO<sub>2</sub>, модифицированных нанометровыми слоями полиэтиленimina (ПЭИ). Показано, что на вольт-амперные характеристики структур Si/SiO<sub>2</sub> 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 без него. 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.

Диссертант убедительно доказал влияние фотостимуляции полупроводника на эффективность пассивации структуры *p*-Si/SiO<sub>2</sub> и *n*-Si/SiO<sub>2</sub> катионным полиэлектrolитом на примере ПЭИ. Анализ полученных значений показывает, что освещение во время нанесения слоя ПЭИ приводит к более значительному уменьшению интегральной плотности электрически активных поверхностных электронных состояний (ПЭС): для *n*-Si и высокоомного *p*-Si нанесение ПЭИ в темноте практически не приводит к пассивации, но при нанесении ПЭИ при освещении плотность заряженных ПЭС уменьшается 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/SiO<sub>2</sub>.

На примере фермента глюкозооксидаза показано, что нанесение на поверхность структуры Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ последующего слоя анионного полиэлектролита (глюкозооксидазы) стимулирует дальнейшее перераспределение заряда на границах раздела и в приповерхностных областях структуры, а влияние освещения способно изменить либо интенсифицировать лимитирующие стадии этого процесса и их вклад в конечный результат: 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.

Показано, что нанесение на поверхность кремниевой пластины слоя аморфного кремния 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 ~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. Используя накопленные в научной литературе факты и теоретические модели, автор объясняет обнаруженный эффект наличием изолированных оборванных связей, приводящих к долговременной релаксации фотопроводимости.

**В разделе 3** приведены модельные вольт-фарадные характеристики (ВФХ) системы «электролит-оксид-полупроводник» со слоем ПЭИ различной толщины. Моделирование предваряла серия экспериментов, в которых толщина ПЭИ модулировалась освещением Si в процессе создания гибридной структуры. Установлено, что с увеличением времени освещения во время формирования полиэлектролитного покрытия происходит уменьшение толщины слоя ПЭИ по экспоненциальному закону, причем эффект от освещения больше в случае использования подложек *n*-Si. Автор объясняет указанный эффект туннелированием неравновесных носителей заряда, генерируемых в Si, через нанометровый слой SiO<sub>2</sub> в электрическом поле иммобилизованных молекул ПЭИ.

Моделирование ВФХ гибридных структур, помещенных в электролит, осуществлялось путем объединения модели протонирования/депротонирования функциональных групп (гидроксо- и аминогруппы) на поверхности диэлектрика с моделью поверхностного заряда полупроводника. Разработанная модель позволила оценить величину сдвига потенциала плоских зон при изменении параметров буферного слоя полиэлектролита на поверхности полупроводникового преобразователя с учетом условий освещения. Благодаря составленной модели, можно теоретически

предсказать параметры ВФХ для любых значений концентрации катионов водорода в электролите, концентраций ионов электролита, степени легирования полупроводника, толщины и материала диэлектрика и условий освещения.

Теоретически предсказано и подтверждено экспериментально, что изменение параметров буферного слоя ПЭИ, вызванное освещением пластины Si в процессе адсорбции молекул ПЭИ, сдвигает потенциал плоских зон на 35% больше, чем в случае адсорбции в темноте. Также показано, что освещение структуры *p*-Si/SiO<sub>2</sub> во время осаждения молекул ПЭИ на её поверхность приводит к увеличению чувствительности твердотельного сенсора к pH раствора электролита.

**В разделе 4** экспериментально изучена ВФХ структур на основе монокристаллического кремния с нанесенными слоями ПЭИ и фермента глюкозооксидазы, помещенных в раствор электролита. Для эксперимента была изготовлена электрохимическая ячейка, позволяющая изолировать одну сторону полупроводниковой подложки от раствора электролита. Автором изучено влияние фотоэлектронных процессов в кремнии при создании биосенсорной структуры на её чувствительность к глюкозе. Показано, что в случае использования подложек *p*-Si фотоэлектронные процессы приводят к уменьшению числа адсорбированных молекул фермента, что приводит к снижению чувствительности структуры к глюкозе. Но использование *n*-Si при фотостимулировании процесса адсорбции наоборот, приводит к увеличению числа молекул фермента на поверхности полупроводника и увеличению чувствительности биосенсора в 3 раза.

**Обоснованность и достоверность** полученных диссертантом результатов, положений и сделанных им выводов обеспечивается выбором хорошо апробированных методов измерений и использованием современной измерительной аппаратуры при выполнении экспериментальных исследований, обработкой экспериментальных данных с использованием стандартных и современных методик, а также количественным и качественным соответствием расчетных и экспериментальных данных.

**В заключении** обобщаются результаты выполненной работы.

Научная новизна и практическая значимость полученных диссертантом результатов исследований не вызывают сомнений.

Однако работа не лишена отдельных недостатков и неточностей:

1. В выводах к разделу 2 на с. 92 написано, что расчет времени релаксации ПЭС осуществлялся по вольт-фарадным характеристикам, что не соответствует основной части раздела, из которой следует, что время релаксации ПЭС определялось по частотным зависимостям емкости;

2. В диссертации имеются неточности терминологического характера: «значения потенциала Кельвина» (с.79-81) – более корректно «значения контактной разности потенциалов»;

3. В целом текст диссертации изложен грамотно. Однако встречаются опечатки и пропуски. Например, они имеются на стр. 5, 128.

Однако указанные недостатки не снижают практической и научной ценности диссертационной работы и не влияют в целом на аргументированность и доказательную базу сделанных в ней выводов.

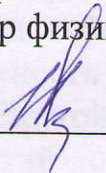
**Автореферат** полностью отражает основное содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 34 печатные работы - 5 статей опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России (из них 4 индексируются международными наукометрическими базами Web of Science и Scopus), 2 статьи в профильных изданиях, индексируемых в базе Scopus, и 27 работ – в трудах конференций. Получено 2 патента РФ на изобретения.

Таким образом, по степени обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе, их достоверности и новизне, актуальности выбранной темы исследования, практической значимости полученных результатов диссертация Козловского Александра Валерьевича удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 действующего «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Козловский Александр Валерьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Официальный оппонент

главный научный сотрудник лаборатории электронных процессов в полупроводниковых материалах ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
доктор физико-математических наук (01.04.03 Радиофизика)



Кузнецова Ирен Евгеньевна

« 2 » 12 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук

Адрес: 125009, г. Москва, ул. Моховая 11, корп.7

Телефон +7(915) 237-98-80

E-mail: kuziren@yandex.ru

Подпись д. ф.-м.н. Кузнецовой Ирен Евгеньевны удостоверяю.

Ученый секретарь ИРЭ им.В.А.Котельникова РАН,

к.ф.-м.н.

Чусов И.И.

