

ОТЗЫВ

официального оппонента Сысоева Виктора Владимировича
на диссертацию Козловского Александра Валерьевича
«Фотостимуляция твердотельных сенсорных структур на основе кремния и
полиэлектrolитного 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».

В настоящее время многие классические устройства и структуры твердотельной электроники, функционирующие на основе эффекта поля, всё более активно используются для детектирования биохимических реакций в жидких средах. Одним из преимуществ таких устройств является процесс их изготовления, который легко может быть интегрирован в планарную технологию. Полупроводник в таких конструкциях выполняет функцию преобразования биохимического сигнала в электрический, а нанесение функциональных органических покрытий позволяет селективно распознавать искомое вещество в пробе. Таким образом, параметры и сенсорные характеристики гибридных структур во многом зависят от качества и параметров наносимого покрытия. При этом закрепление органических молекул, которые являются электролитами, на поверхности полупроводника обусловлено электростатическими взаимодействиями, сила которых зависит от многих внешних и внутренних факторов, например, таких как pH раствора, внешние электрические поля или заряд электронных состояний в полупроводниковой подложке, потенциал её поверхности.

Автором диссертационной работы обнаружен и комплексно исследован еще один фактор, а именно освещение, активирующее фотоэлектронные процессы в полупроводнике при создании сенсорной структуры. Эти процессы приводят к перезарядке электронных состояний в полупроводнике и на границах раздела, изменяют взаимодействие атомов подложки и адсорбируемых слоев и, следовательно, влияют на параметры твердотельного сенсорного прибора в целом. Таким образом, тема диссертационной работы Козловского А.В. и решаемые в ней задачи являются актуальными и значимыми с научной и практической точек зрения.

Диссертация 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 указана актуальность работы, определены цель исследования и основные задачи, раскрыта новизна и практическая значимость результатов исследования, приводятся положения, выносимые на защиту.

Первый раздел содержит обзор и анализ научной 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. В результате проведенного анализа сформулированы основные задачи диссертационного исследования. Сделан вывод о необходимости исследования механизмов влияния параметров органического слоя на свойства полупроводниковой подложки и, в свою очередь, процессов в полупроводниковой подложке на формирование на ней полиэлектrolитного покрытия. Также автором сделан вывод о необходимости описания фотоэлектронных процессов в твердотельной структуре при формировании полиэлектrolитного покрытия на поверхности полупроводника (*n*- и *p*- типов) в условиях его фотостимуляции, поскольку описание этих процессов поможет создать функциональные слои на поверхности полупроводника с такими параметрами, которые бы приводили к улучшению сенсорных характеристик структуры «органический слой – оксид – полупроводник», помещенной в электролит.

Во втором разделе показаны результаты влияния параметров освещения, типа проводимости и удельного сопротивления полупроводника на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики гибридных структур на основе Si и органического покрытия.

Показано, что фотостимулированное нанесение молекул полиэтиленimina при $\lambda = 532$ нм приводит к большему изменению шероховатости и поверхностного потенциала относительно нанесению в темноте. Автор объясняет это тем, что глубина максимального поглощения при данной длине волны сопоставима с областью пространственного заряда (ОПЗ) используемого полупроводника с его уровнем легирования.

По экспериментальным вольт-амперным характеристикам (ВАХ) гибридных структур на основе монокристаллов кремния электронной и дырочной проводимости были определены коэффициент неидеальности и высота потенциального барьера. Показано, что высота потенциального барьера после нанесения молекул полиэтиленimina меняется в разные стороны для *p*- и *n*-типа кремниевых подложек. Причем максимальные изменения достигаются в случае использования метода фотостимулированной адсорбции полиэтиленimina.

Показано влияние фотостимуляции полупроводника в процессе нанесения полиэлектrolитного покрытия на эффективность пассивации структуры *p*-Si/SiO₂ и *n*-Si/SiO₂ катионным полиэлектrolитом на примере полиэтиленimina. Фотостимуляция во время нанесения слоя полиэтиленimina приводит к более значительному уменьшению интегральной плотности заряженных поверхностных электронных состояний: для *n*-Si и высокоомного *p*-Si нанесение полиэтиленimina в темноте практически не приводит к пассивации, но при нанесении полиэтиленimina при освещении плотность заряженных состояний 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 состояний почти в 2 раза, а фотостимулированное нанесение органического

покрытия увеличивает эффект пассивации дополнительно примерно в 10-20 раз в зависимости от уровня освещения.

На примере фермента глюкозооксидазы показано, что нанесение на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ последующего слоя анионного полиэлектролита стимулирует дальнейшее перераспределение заряда на границах раздела и в приповерхностных областях структуры, а влияние освещения приводит к увеличению числа адсорбированных молекул глюкозооксидазы почти в 7 раз (для *n*-Si) и к его уменьшению более чем в 3 раза (для *p*-Si) по сравнению с темновой адсорбцией. Полученные результаты автор поясняет процессами нейтрализации и перезарядки поверхностных электронных состояний на границах раздела структуры Si/SiO₂/полиэтиленмин, которые активируются освещением.

Показано, что слой аморфного кремния (*a*-Si) толщиной 100 нм на поверхности монокристаллической пластины Si увеличивает время релаксации поверхностного потенциала структуры Si/*a*-Si после её освещения и изменяет влияние освещения на результат нанесения на её поверхность отрицательно заряженных молекул фермента глюкозооксидазы из раствора: для структур *n*-Si/*a*-Si/полиэтиленмин освещение во время адсорбции увеличивает относительное изменение площади покрытия поверхности подложки молекулами GOx по сравнению с нанесением в темноте на 140-150 %, а для *p*-Si/*a*-Si/полиэтиленмин – уменьшает на 70-75 %.

Третий раздел содержит описание модели влияния толщины слоя полиэтиленимина на вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структуры «электролит-оксид-полупроводник». При этом математически описано изменение толщины слоя полиэтиленимина при освещении Si в процессе создания гибридной структуры. Установлено, что с увеличением времени освещения во время формирования полиэлектролитного покрытия происходит уменьшение толщины слоя полиэтиленимина по экспоненциальному закону, причем эффект от освещения больше в случае использования подложек *n*-Si. Зависимость изменения толщины органического покрытия от времени освещения в сторону уменьшения объясняется процессом туннелирования электронов из кремния в SiO₂, вызванным электрическим полем иммобилизованных молекул полиэтиленимина. Изменение зарядового состояния компонентов сенсорной структуры усиливает электростатическое притяжение и, как результат, приводит к «разглаживанию» слоя полиэтиленимина.

Автором показано, что объединение модели протонирования/депротонирования функциональных групп (гидроксо- и аминогруппы) на поверхности диэлектрика с моделью поверхностного заряда полупроводника позволяет теоретически предсказать ВФХ гибридных структур, помещенных в электролит, для любых значений концентрации катионов водорода в электролите, концентраций ионов электролита, степени легирования полупроводника, толщины и материала диэлектрика и условий освещения. По рассчитанным ВФХ была проведена оценка сдвига потенциала плоских зон при изменении параметров буферного слоя полиэлектролита на

поверхности полупроводникового преобразователя с учетом условий освещения. Получено, что изменение параметров буферного слоя полиэтиленimina, вызванное освещением пластины Si в процессе осаждения молекул полиэтиленimina, приводит на 35% к большему сдвигу потенциала плоских зон, чем в случае адсорбции в темноте. Также теоретически показано, что фотостимулированное осаждение молекул полиэтиленимина на поверхность структуры $p\text{-Si/SiO}_2$ и учет в модели фотоэлектронных процессов в полупроводнике приводит к увеличению чувствительности твердотельного сенсора к pH раствора электролита.

В четвертом разделе представлены результаты экспериментального изучения влияния фотоэлектронных процессов в кремнии p - и n -типов, происходящих при нанесении слоёв полиэтиленimina и фермента GOx, на сдвиг ВФХ исследуемых структур, помещенных в раствор электролита, при изменении pH раствора или при добавлении глюкозы. Для проведения экспериментов была изготовлена электрохимическая ячейка, позволяющая изолировать одну сторону полупроводниковой подложки от раствора электролита. По изменению потенциала плоских зон, определяемого из экспериментальных ВФХ, при изменении pH раствора или концентрации глюкозы была проведена оценка изменения чувствительности ферментативного биосенсора в зависимости от режима нанесения полиэлектролитного покрытия на фоточувствительный полупроводник. Получено, что в случае использования подложек $p\text{-Si}$ фотоэлектронные процессы приводят к уменьшению числа адсорбированных молекул фермента, что приводит к снижению чувствительности структуры к глюкозе. Но использование $n\text{-Si}$ при фотостимуляции процесса адсорбции молекул фермента GOx, наоборот, приводит к увеличению числа молекул фермента на поверхности полупроводниковой подложки и, соответственно, к увеличению чувствительности биосенсора в 3 раза. Результаты экспериментов хорошо согласуются с расчетными данными из раздела 3.

В заключении обобщаются результаты выполненной работы.

Считаю, что результаты, полученные диссертантом, являются новыми, хорошо обоснованными и имеющими важное значение для твердотельной электроники. Можно отметить, что новизна предложенных методов пассивации поверхности кремния и улучшения чувствительности твердотельного биосенсора подтверждена патентами РФ на изобретения, полученными диссертантом в соавторстве во время выполнения диссертационной работы.

Среди новых наиболее значимых с научной точки зрения результатов, полученных автором, можно выделить следующие:

- 1) Обнаружен и объяснен факт уменьшения толщины буферного слоя полиэтиленimina от времени освещения в процессе создания гибридной структуры на основе полупроводника. Это изменение происходит по экспоненциальному закону, не связано с десорбцией органических молекул и хорошо объясняется процессом туннелирования неравновесных носителей

заряда, генерируемых в Si при освещении, через слой SiO₂, стимулированного электрическим полем иммобилизованных молекул полиэтиленimina.

2) Показано, что пассивацию поверхности монокристаллического кремния полиэлектролитным покрытием можно усилить с помощью фотостимуляции полупроводника в процессе осаждения полиэлектролитных молекул. Этот эффект также хорошо укладывается в рамки физической модели перезарядки электронных состояний при освещении и туннелировании электронов в слой SiO₂, стимулированного электрическим полем адсорбируемых ионов, представленной в диссертации.

3) Разработанная математическая модель вольт-фарадных характеристик структуры на основе монокристаллического кремния со слоем полиэтиленimina, погруженной в электролит, позволяет теоретически определить изменение чувствительности сенсора на основе гибридной структуры, полученной с применением метода фотостимулированного нанесения полиэлектролитного покрытия. Разработанная модель основана на достаточно общих постулатах, делающих перспективным её развитие и применение для других типов гибридных сенсорных структур, работающих на полевом эффекте.

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

1. В тексте диссертации не указаны экспериментально подтвержденные значения толщины буферного слоя полиэтиленimina, полученного методом последовательной адсорбции из раствора при используемых в работе параметрах нанесения;

2. В разделе 2 при исследовании влияния слоя аморфного кремния на поверхности монокристалла кремния на адсорбционные свойства структуры в условиях фотостимуляции не указывается мощность излучения, что критично, поскольку высокоэнергетическое облучение плёнки аморфного кремния может инициировать процесс кристаллизации;

3. В разделе 4 демонстрируется отклик твердотельной структуры, помещенной в раствор электролита, на изменение pH раствора и при добавлении глюкозы. Интересно узнать на сколько эти изменения обратимы и воспроизводимы.

Сделанные замечания не являются принципиальными и поэтому не снижают ценности и значимости проведенных автором исследований.

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 34 печатные работы - 7 статей опубликованы в журналах, которые индексируются международными наукометрическими базами Web of Science и/или Scopus, и 27 работ – в трудах конференций. Получено 2 патента РФ на изобретения.

Работа Козловского А.В. является законченным научным исследованием. Работу выгодно отличает сочетание теоретического обоснования защищаемых положений с детальными экспериментальными исследованиями, находящимися в хорошем согласии с теорией.

Таким образом, считаю возможным сделать следующее заключение: диссертационная работа Козловского А.В. «Фотостимуляция твердотельных сенсорных структур на основе кремния и полиэлектrolитного покрытия» удовлетворяет всем требованиям пп. 9-11, 13, 14 действующего «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор 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

Профессор кафедры «Физика»,
научный руководитель лаборатории сенсоров и микросистем
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
доктор технических наук (спец. 05.27.01 Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на
квантовых эффектах)



Сысоев Виктор Владимирович

« 2 » декабря 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.»

Адрес: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Телефон: +7(8452) 99-86-26

E-mail: vsysoev@sstu.ru

Подпись профессора Сысоева Виктора Владимировича заверяю

Ученый секретарь Ученого совета

СГТУ имени Гагарина Ю.А.

к.ф.-м.н., доцент



Салтыкова Ольга Александровна