

На правах рукописи

СМИРНОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК
С ФРАКТАЛОПОДОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов – 2018

Работа выполнена на кафедре материаловедения, технологии и управления качеством федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Кисин Владимир Владимирович

Официальные оппоненты:

Анисимкин Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва.

Аверин Игорь Александрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой нано - и микроэлектроники ФГБОУ ВО "Пензенский государственный университет", г. Пенза.

Ведущая организация:

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

Защита диссертации состоится « ____ » _____ 2018 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 в Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, III корпус СГУ, Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. В.А. Артисевич Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (Саратов, ул. Университетская, 42).

Автореферат разослан ____ _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Аникин Валерий Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В последние десятилетия проводятся исследования физических принципов создания новых изделий микро - и наноэлектроники для решения проблем, связанных с обнаружением изменения состава окружающей среды: измерением парциальных давлений газов или паров в воздухе, распознаванием присутствия в окружающей среде посторонних включений, в том числе биологического происхождения. С ними связываются перспективы разработки персональных центров обеспечения личной безопасности: медицинской диагностики, экологического мониторинга, обнаружения террористической или пожарной опасности и т. д.

Поверхность устройств, контактирующая с окружающей средой, покрывается слоем материала, который изменяет свои свойства при изменении состава окружающей среды. Большое значение в этом случае имеет отношение площади поверхности слоя к его объему. Поэтому актуальным является поиск и исследование физических принципов создания газочувствительных приборов на основе тонких пленок и покрытий с развитой поверхностью: полупроводниковых оксидов металлов, композитных и гибридных материалов, включающих неорганические, полимерные и биологические составляющие, а также изучение плазменных и лучевых (пучковых) технологий модификации поверхности и нанесения тонких пленок для таких приборов.

Выполненные ранее экспериментальные исследования показывают, что такие важные параметры, как величина чувствительности, порог обнаружения сенсоров и распознавательная способность мультисенсорной системы на их основе зависят от размеров зерна пленки. Это может быть обусловлено тем обстоятельством, что при уменьшении размеров зерна до субмикронных величин геометрические размеры зерна становятся сопоставимы с одной из характерных физических длин, например, с радиусом экранирования, размером области локализации заряда вблизи адсорбированной частицы, длиной свободного пробега носителя заряда и др. В этом случае при описании и моделировании работы прибора необходимо учитывать те или иные размерные эффекты.

Конструктивно прибор может быть выполнен в виде резистора, линейки или матрицы резисторов, полевого транзистора с плавающим затвором, акустоэлектрического прибора с адсорбционно чувствительной поверхностью и др. Но функциональность изделия как сенсора в первую очередь определяется материалом интерфейсного слоя, свойства которого определяются процессами, протекающими в объектах с нанометровыми размерами. Этот слой создают с помощью таких технологий, как золь - гель, темплатный синтез, получение и последующее компактирование нанопорошков, электроспиннинг, осаждение в вакууме и проч., что позволяет получать покрытия с разной морфологией и микроструктурой: зерна сферической формы, наноленты, переплетенные нанонити и т.д.

Данная работа посвящена исследованию перспектив 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.

Целью диссертационной работы является выяснение специфики формирования или модификации посредством плазменных и лучевых (пучковых) технологий пористых пленок с фракталоподобной поверхностью, а также поиск физических принципов создания на основе этих пленок изделий твердотельной электроники и микроэлектроники для обнаружения и распознавания изменений в составе окружающей среды.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены и решены следующие **задачи исследования**:

- 1) Анализ литературных данных по текущему состоянию исследований и обоснование выбора основных направлений работы и их связи с исследованиями других авторов.
- 2) Выяснение особенностей процессов формирования покрытий с фракталоподобной поверхностью и образования пористых слоев при распылении с одновременным осаждением или ионно-плазменном травлении.
- 3) Исследование механизмов регистрации эволюции состава окружающей атмосферы с помощью резистивных структур с фракталоподобной поверхностью, в частности, регистрации изменения состава атмосферы, загрязненной продуктами термической деструкции полимерной изоляции электрических проводов.
- 4) Изучение влияния металл - полимерных покрытий поверхности на подавление паразитных колебаний в пьезоэлектрическом резонаторе с поперечным электрическим полем и возможности построения с помощью таких покрытий мультисенсорной системы на основе набора пьезоэлектрических резонаторов, сформированных на одном кристалле.
- 5) Поиск методов увеличения времени функционирования чувствительного слоя биосенсора на основе электродинамического резонатора, содержащего диэлектрическую диафрагму с покрытием для иммобилизации бактериофагов или микроорганизмов.

Научная новизна работы

- 1) Показано, что образование новых зародышей на поверхности растущих зародышей является эффективным механизмом формирования фракталоподобной поверхности сенсора. Осажденная пленка в этом случае пронизана системой открытых пор, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки, а размерность ее поверхности равна 2,5. Предложена физическая модель образования на поверхности подложки зародышей с низким разбросом размеров в процессе распыления и одновременного осаждения материала.
- 2) Предложен принцип создания резистивных газочувствительных структур с частичным перекрытием области токопереноса и области экранирования поверхностного заряда, позволяющий учесть особенности формирования

газочувствительных пленок с фракталоподобной поверхностью в процессе вакуумного осаждения с одновременным распылением.

- 3) Предложен принцип создания мультисенсорной системы на основе пьезорезонаторов, отделенных друг от друга металл - полимерным композитным покрытием. Для композита со связностью (0-3) получена зависимость акустического импеданса от концентрации наполнителя, а потерь – от дисперсного состава наполнителя композита. Экспериментально показана возможность отдельного управления величиной удельного акустического импеданса композита и коэффициентом затухания акустических волн в нем.
- 4) Выполнен расчет капиллярной конденсации влаги на полимерных покрытиях, обработанных в плазме высокочастотного разряда, для различных значений влажности и температуры окружающей атмосферы. Продемонстрировано существенное увеличение времени жизни бактерий на фракталоподобной поверхности по сравнению с временем их жизни на гладкой поверхности. Предложено объяснение этого явления, основанное на модели капиллярной конденсации влаги в системе вложенных друг в друга мезопор покрытия.

Практическая значимость работы

- 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.

Положения, выносимые на защиту.

1. При обработке в ходе нанесения островковой пленки олова потоком распыляющих атомов и молекул с низким коэффициентом распыления, но с высокой плотностью потока (по сравнению с плотностью потока частиц

осаждаемого вещества) наблюдается эффект уменьшения разброса размеров островков осаждаемого вещества.

2. Построенная математическая модель роста островков осаждаемого вещества, сформулированная в виде задачи о радиационно стимулированной диффузии в среде с движущейся границей, осложненной появлением и исчезновением диффундирующих частиц (модифицированная задача Стефана), позволяет с помощью численного моделирования определять и экспериментально реализовывать комбинации параметров потоков осаждаемых и распыляющих частиц, при которых наблюдается уменьшение разброса размеров островков.
3. Управление величиной потока распыляющих частиц при одновременном поступлении на подложку осаждаемых частиц приводит к образованию новых зародышей на поверхности старых, при этом формируются пленки с фракталоподобной поверхностью.
4. Тонкопленочные резистивные сенсоры на основе плёнок диоксида олова с фракталоподобной поверхностью, а также с частичным пространственным разделением области токопереноса и области экранирования поверхностного заряда позволяют идентифицировать характеристики источника изменения состава окружающей среды на основе анализа эволюции сигнала сенсора.
5. Композитная среда, состоящая из полимерной матрицы полистирола с внедренными в нее тяжелыми частицами вольфрама, допускает отдельное управление величиной удельного акустического импеданса и коэффициентом затухания акустических волн. Использование такого покрытия эффективно для изоляции пьезорезонаторов в мультисенсорных системах.
6. Бомбардировка поверхности плёнки полистирола энергетическими частицами азота переводит ее из гидрофобного состояния в гидрофильное, что в сочетании с капиллярной конденсацией влаги в образующихся при бомбардировке полимера энергетическими частицами порах увеличивает длительность функционирования чувствительного слоя биосенсора, покрытого таким слоем с иммобилизованными на нем бактериофагами или микроорганизмами.

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

Личный вклад автора. Экспериментальные исследования, необходимые расчеты и компьютерное моделирование выполнены лично автором. Часть измерений были проведены совместно с научными сотрудниками Саратовского государственного университета, что отражено в соответствующих публикациях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях и симпозиумах:

- VI Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 13-15 сентября 2011 г., г. Саратов.
- Пятая Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 12-14 октября 2011г., г. Харьков.
- VII Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 24-26 сентября 2012 г., г. Саратов.
- VIII Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 3-5 сентября 2013 г., г. Саратов.
- XXVI Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ–26), 27–30 мая 2013 г., г. Нижний Новгород.
- V Международный симпозиум «Наночастицы, наноструктурные покрытия и микроконтейнеры: технологии, свойства и применения», 9-12 мая 2014 г., г. Гент, Бельгия.
- XXVII Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ–27), 27–28 ноября 2014 г., Иваново.
- Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23 - 26 июня 2015 г., г. Гомель: ИММС НАНБ, Республика Беларусь.
- VI Международный симпозиум «Наночастицы, наноструктурные покрытия и микроконтейнеры: технологии, свойства и применения», 21-24 мая 2015 г., г. Саратов.
- X Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 8-10 сентября 2015 г., г. Саратов.
- IEEE International Ultrasonics Symposium, October 21-24, 2015, Taipei, Taiwan.
- XXIX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» 27-29 июня 2016 г., г. Саратов.
- XI Всероссийская конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 6-8 сентября 2016 г., г. Саратов.
- XII Международная конференция «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ - 2016), 18-21 октября 2016, Минск, Республика Беларусь.
- IV Республиканская научно-техническая конференция молодых учёных, 10-11 ноября 2016 г., Гомель, Республика Беларусь.
- Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2017), 27 - 30 июня 2017 г., г. Гомель: ИММС НАНБ, Республика Беларусь.
- The 12th Workshop on Biosensors & BioAnalytical Microtechniques in Environmental, Food & Clinical Analysis, 25 - 29 September, 2017, Rome, Italy.

Материалы диссертационной работы использовались при выполнении исследований по грантам:

Совета по грантам Президента Российской Федерации:

- Идентификатор: СП-677.2015.4. Тема “Разработка и исследование новых композиционных материалов для нужд медицинской техники” Руководитель: Смирнов А.В.

Российского фонда фундаментальных исследований:

- Проект № 13-08-00678(2013-2015) “Композиционные материалы и покрытия на основе смесей тяжёлых микро и наночастиц с полимером и их свойства при знакопеременных деформациях в поле ультразвуковой волны”. Руководитель: д.т.н. Кисин В.В.
- Проект № 16-38-00633 мол_а (2016-2017) «Исследование закономерностей самоорганизации функциональных наноструктурированных покрытий в неравновесных условиях реактивной плазмы магнетронной распылительной системы». Руководитель: к.ф.-м.н. Синёв И.В.
- Проект № 16-07-00821-А (2016-2018) «Разработка новых принципов создания газовых анализаторов на основе матрицы пьезоэлектрических резонаторов с поперечным возбуждающим электрическим полем для информационных систем мониторинга окружающей среды». Руководитель: д.ф.-м.н. Зайцев Б.Д.
- Проект № 16-07-00984-А (2016-2017) «Разработка нового метода определения полного набора упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических констант пьезокерамики по измеренным частотным зависимостям реальной и мнимой частей электрического импеданса пьезоэлектрического резонатора на ее основе». Руководитель: к.ф.-м.н. Теплых А.А.

Министерства Образования и науки:

- Соглашение №8400 от 24.08.2012 (2012-2013). Тема "Разработка бесконтактных акустических методов для исследования физических свойств наноструктурированных материалов с управляемыми характеристиками". Шифр: "Магнетик". Руководитель: д.ф.-м.н. Кузнецова И.Е.
- Соглашение №8862 от 14.11.2012 (2012). Тема "Исследование электронных и акусто-электронных свойств новых многослойных наноструктур, содержащих полупроводниковые, пьезоэлектрические и нанокompозитные слои". Шифр: "Визит". Руководитель: д.ф.-м.н. Каган М.С.

Публикации. По теме 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».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 разделов с выводами, заключения и списка литературы. Основная часть работы изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 20 страниц библиографии, содержащей 177 наименований источников. Работа содержит 76 рисунков и 12 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются общие представления о предмете исследования, связи исследования с другими работами, обосновывается его актуальность, формулируются цель и задачи работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

В разделе 1 проведен сравнительный анализ методов формирования тонкоплёночных полупроводниковых газочувствительных структур на основе оксидов металлов и морфологических особенностей активных слоев сенсоров на их основе. Обоснован выбор метода получения образцов для исследования. Дан обзор работ по изучению физических основ работы и применению полупроводниковых слоев с увеличенным отношением поверхности к объему в качестве чувствительных элементов устройств анализа многокомпонентных газовых смесей и запахов, противопожарных систем, биосенсоров.

В разделе 2 рассмотрены методы формирования образцов и основные методики их характеристики. Описано оборудование, использованное для формирования покрытий с развитой поверхностью и резистивных сенсоров газа на основе этих покрытий.

В разделе 3 изложена модель формирования пленок, охарактеризованы исследуемые образцы пленочных резисторов, приведены результаты изучения их газочувствительности.

Численное решение уравнения радиационно стимулированной диффузии по поверхности подложки атомов в условиях их постоянного поступления и распыления показало существование технологического режима, при котором на подложке формируются зародыши, размером которых можно управлять (рис.1).

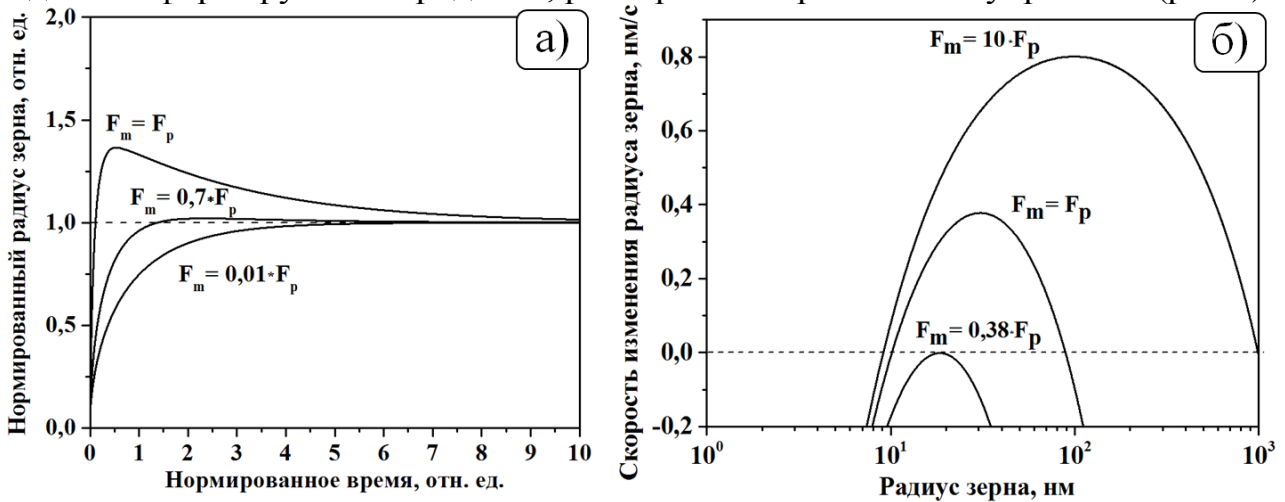


Рисунок 1 Зависимости размера зерна от времени (а) и скорости роста зерна от его радиуса (б). F_m – поток массы, F_p – поток импульса

Динамика роста одиночного зародыша на поверхности подложки описывалась системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{du(\rho, \eta)}{d\eta} = \frac{\partial^2 u(\rho, \eta)}{\partial \rho^2} + \frac{1}{R(\eta) + \rho} \cdot \frac{du(\rho, \eta)}{\partial \rho} - u(\rho, \eta) & u(\rho, 0) = 0 \\ \frac{dR(\eta)}{d\eta} = \frac{\kappa \cdot F_m}{Y_p \cdot F_p} \cdot \left[1 - Y_l \cdot \left(1 + \frac{\delta}{R(\eta)} \right) \right] \cdot \frac{\partial u}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} - \frac{Y_b}{2 \cdot Y_p} \cdot R(\eta) & u(0, \eta) = 1 \\ & u(\infty, \eta) = 0 \\ & R(0) = R_0, \end{cases} \quad (1)$$

где: u - относительное изменение концентрации адсорбированных частиц, ρ - полярный радиус, η - время, приведенное к времени жизни адсорбированных атомов на поверхности, R - нормированный на длину диффузии радиус зерна, R_0 - начальный радиус, κ - коэффициент аккомодации адатомов, F_m и F_p - плотности потоков осаждаемых и распыляющих частиц, соответственно, Y_b , Y_l и Y_p - коэффициенты распыления поверхности, границы зерна и отдельных атомов, соответственно, δ - размер области развития каскада смещений атомов в зерне, γ - коэффициент распыления зерна потоком распыляющих частиц.

Для стационарного случая получено решение в специальных функциях. Показано существование при определенной комбинации параметров процесса двух корней, один из которых соответствует пороговому, а другой - стационарному размеру зародыша (рис. 1б).

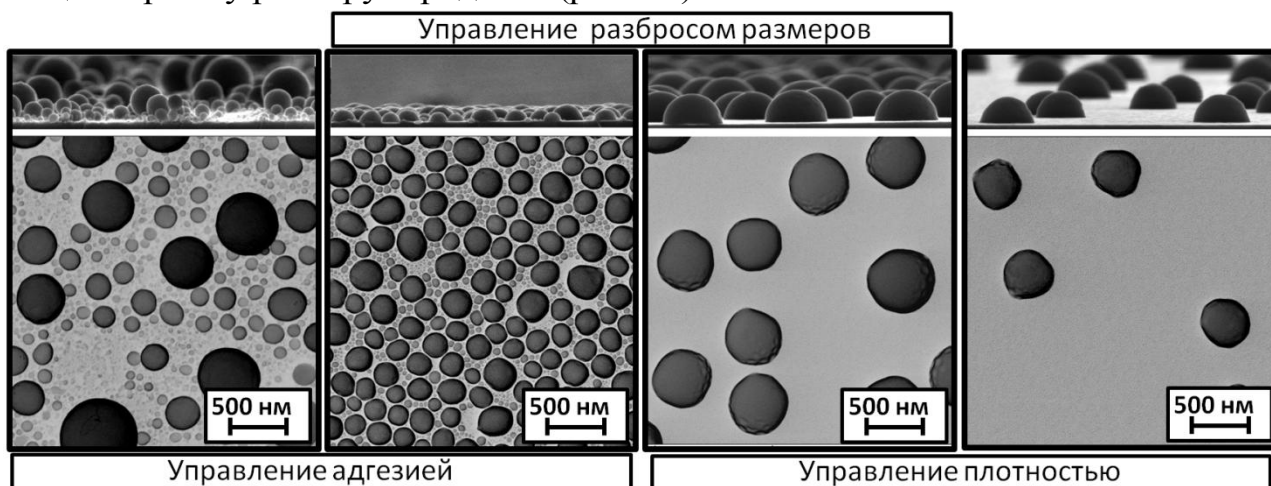


Рисунок 2 Морфология островковых пленок Sn, полученных при разных отношениях F_p/F_m

Разрачивание островковых пленок проводилось методом реактивного магнетронного распыления оксидной мишени с независимыми высокочастотными смещениями мишени и подложки. Показано (рис. 2), что изменяя комбинации параметров потоков осаждаемых и распыляющих частиц, удается экспериментально реализовывать управление сцеплением растущих островков с подложкой (рис. 2 а и б), разбросом размера островков (рис. 2 б и в), плотностью островков (рис 2 в и г).

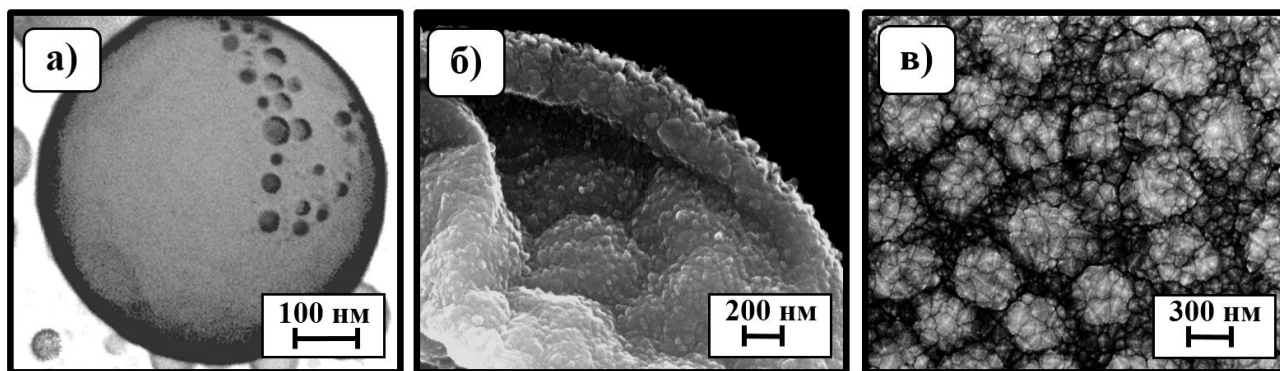


Рисунок 3 Основные этапы формирования фракталоподобного покрытия (фотографии получены на разных образцах)

Режим осаждения, при котором одни зародыши растут на поверхности других, позволяет формировать покрытия (рис. 3) с фрактальной размерностью около 2,5.

Изучение работы резистивного сенсора газа на основе пленки с развитой поверхностью экспериментально продемонстрировало возможность его применения для записи динамики перегрева изоляции электрического кабеля (рис. 4) и документирования истории возгорания. Соотношения между относительными интенсивностями максимумов сигнала сенсора были использованы в качестве признаков распознавания источника загрязнения окружающей среды.

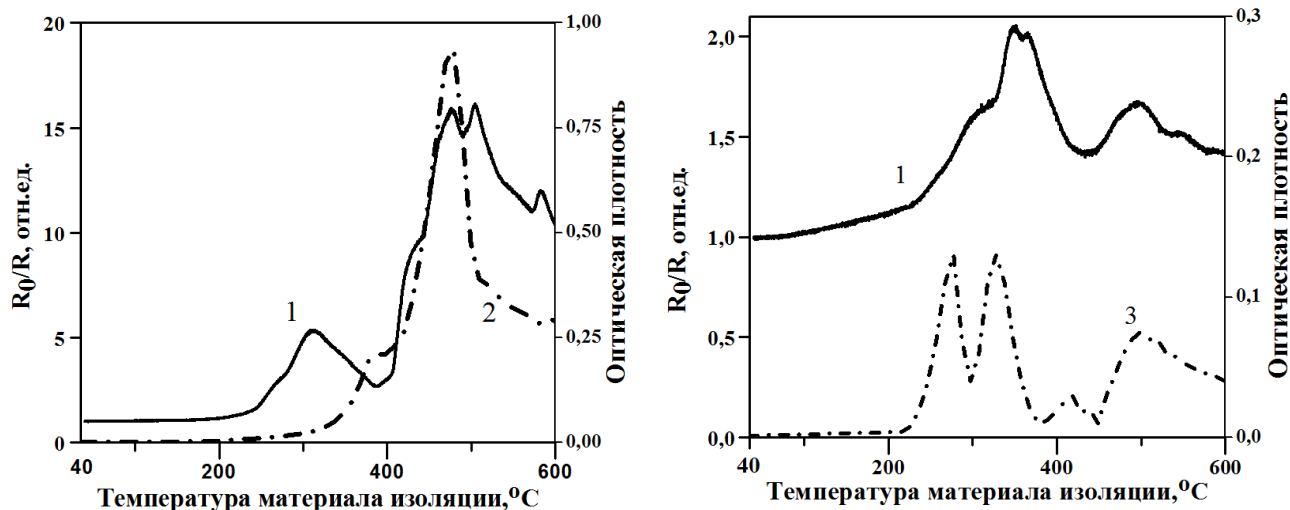


Рисунок 4 Отклик резистивного сенсора (1) и изменение оптической плотности (2, 3) окружающей атмосферы при воздействии продуктов газоотделения образцов электрической изоляции на основе бутадиеновых каучуков (слева), поливинилхлорида (справа). (2)–2930 см⁻¹, (3)–2350 см⁻¹ Скорость нагрева образцов 5°C/мин

В разделе 4 рассматривается работа газочувствительной мультисенсорной системы на основе пьезорезонаторов, разделенных металл - полимерным композитным покрытием. Показано (рис. 5), что удельным акустическим сопротивлением композита и ослаблением акустического сигнала в нем можно управлять отдельно, изменяя содержание в композите тяжелых частиц металла и размер частиц наполнителя.

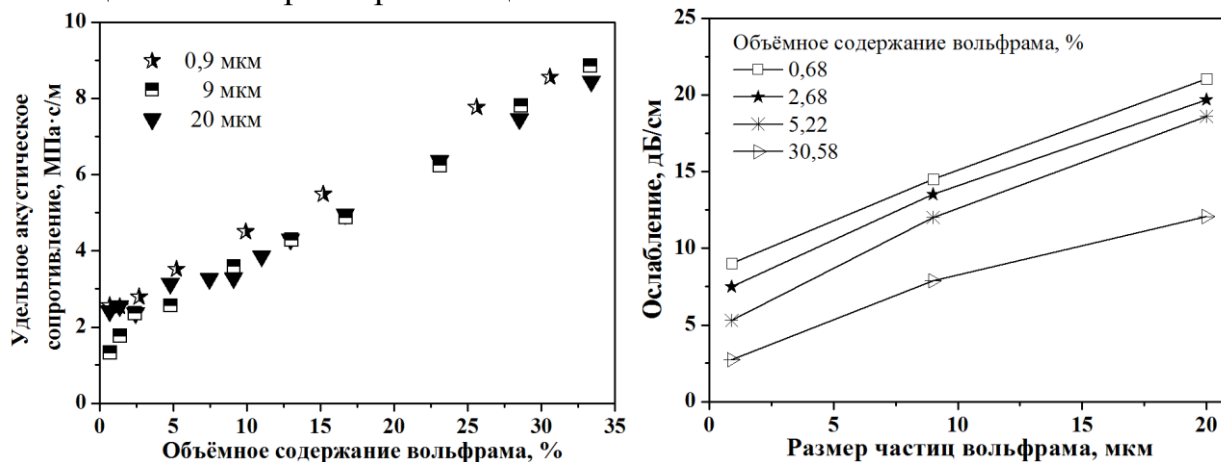


Рисунок 5 Влияние наполнителя на акустические параметры композита

Предложен метод формирования металл - полимерного композита с равномерным распределением наполнителя по толщине слоя. Показано, что нанесение полученного композиционного покрытия является эффективным методом подавления паразитных колебаний в резонаторе, улучшающим качество резонанса (рис. 6).

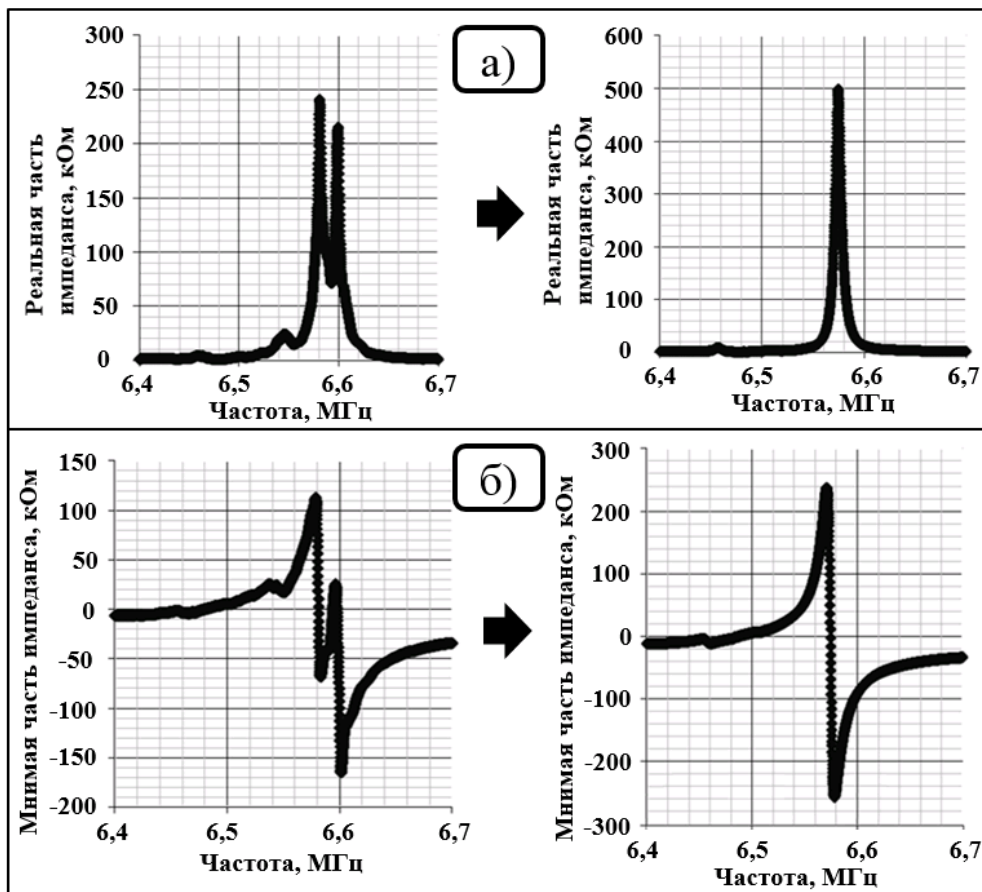


Рисунок 6 Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей электрического импеданса пьезоэлектрического резонатора с поперечным электрическим полем. Слева - до, справа - после нанесения композитного покрытия

В разделе 5 излагаются результаты исследования покрытий с развитой поверхностью для их использования в биосенсорах. Рассматриваются перспективы использования эффекта капиллярной конденсации в сенсоре биологических объектов, реализованном в виде резонатора, содержащего слой с развитой поверхностью, на котором иммобилизованы бактериальные клетки.

Водяной пар, находящийся в атмосфере, попадая в достаточно

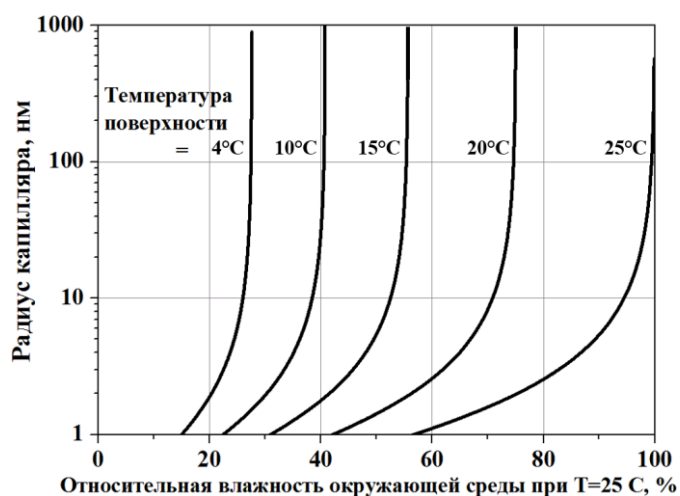


Рисунок 7 Результаты расчета радиуса капилляра, в котором происходит конденсация влаги

тонкий капилляр, становится насыщенным и конденсируется. Результаты расчетов размера капилляра, в котором возможна конденсация влаги (рис.7), показали, что достаточно охлаждения слоя до 10 °С, чтобы в капиллярах радиусом менее 100 нм происходила конденсация влаги в атмосфере с относительной влажностью при 25 °С, превышающей 40%.

Покрyтия с пористой поверхностью формировались путем обработки пленки полистирола в плазме высокочастотного разряда. На рис. 8 показана зависимость краевого угла смачивания от времени обработки полимерного покрытия в плазме аргона и азота. Видно, что обработка в азотной плазме переводит полимер в гидрофильное состояние, что можно объяснить появлением на его поверхности полярных групп, содержащих атомы азота.

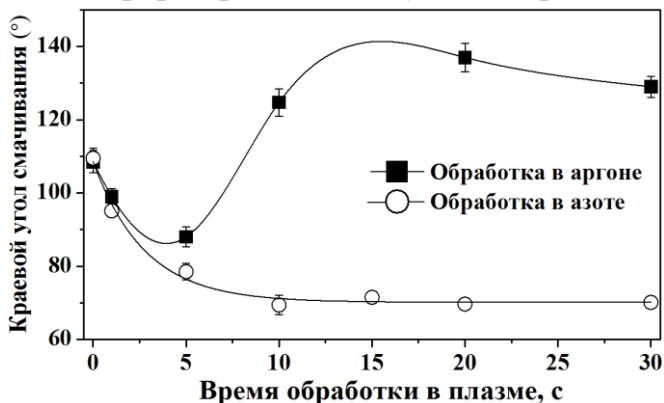


Рисунок 8. Изменение краевого угла в результате обработки в плазме Ar и N₂

Кроме того бомбардировка энергетическими частицами плазмы способствует удалению с поверхности слабо связанных атомов и формированию пор, размеры которых зависят от режима обработки в разряде.

На покрытиях с развитой поверхностью улучшается как эффективность иммобилизации биообъектов, так и длительность их нахождения в жизнеспособном состоянии. На рис. 9 представлена микрофотография поверхности полистирола и колония бактерий *Azospirillum lipoferum* Sp59b на ней.

На рисунке 10 представлены результаты сравнения сроков сохранности бактериальных клеток трех видов на гладкой и на обработанной в плазме поверхности. Видно, что иммобилизация бактериальных клеток на слое с развитой поверхностью существенно увеличивает срок их выживания.

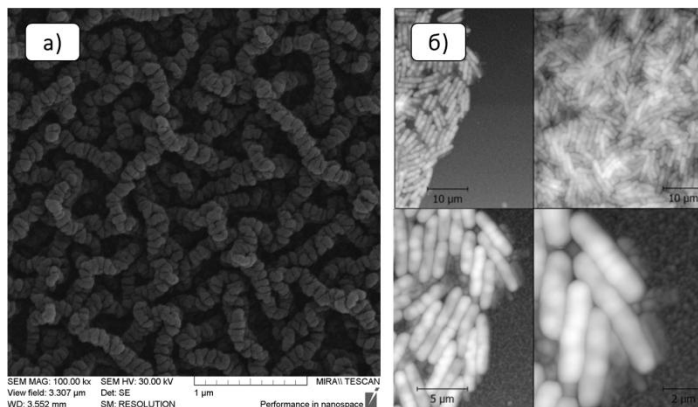


Рисунок 9 Поверхность с фрактальной размерностью 2,6 (а) и колония бактерий *Azospirillum lipoferum* Sp59b на ней (б)

Слой с иммобилизованными на нем бактериями помещался в резонатор. Измерялось как изменение амплитуды резонанса, так и сдвиг частоты резонанса. На рис. 11 показано влияние на вид резонансной кривой как иммобилизации бактериальных клеток (а), так и контакта поверхности со специфичными бактериофагами, антителами (б) и антибиотиком (в).

Таким образом, в работе экспериментально продемонстрирована целесообразность и перспективность применения покрытий с развитой поверхностью в биосенсорах на основе резонаторов.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы:

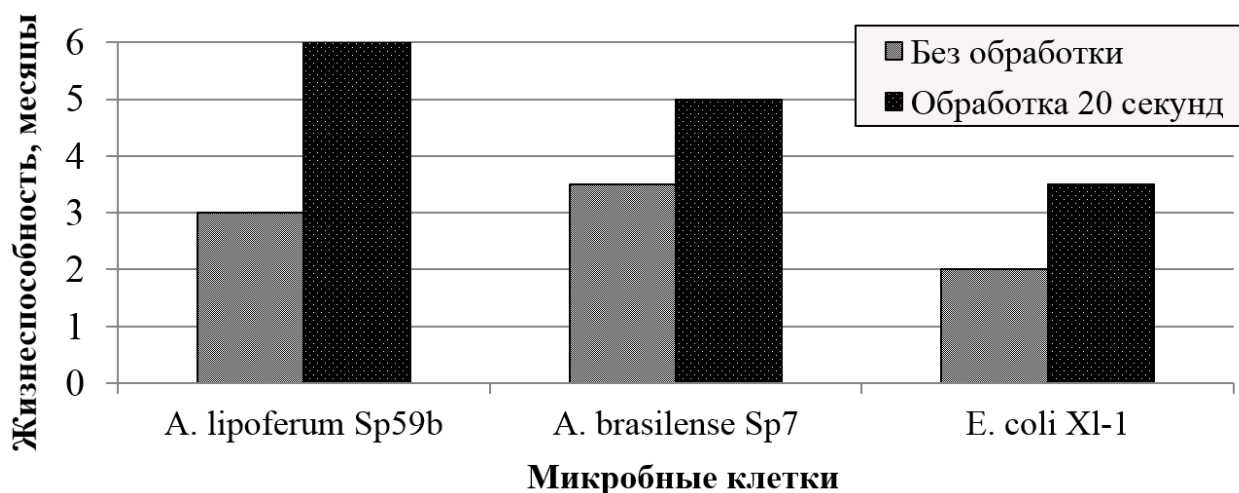


Рисунок 10 Оценка жизнеспособности микробных клеток

Предложены и экспериментально подтверждены принципы построения структур на основе фракталоподобных резистивных пленок для аппаратно-программных комплексов предупреждения теплового разрушения полимерной изоляции и мониторинга истории возгорания электрических цепей.

Показано, что одним из механизмов формирования фракталоподобной

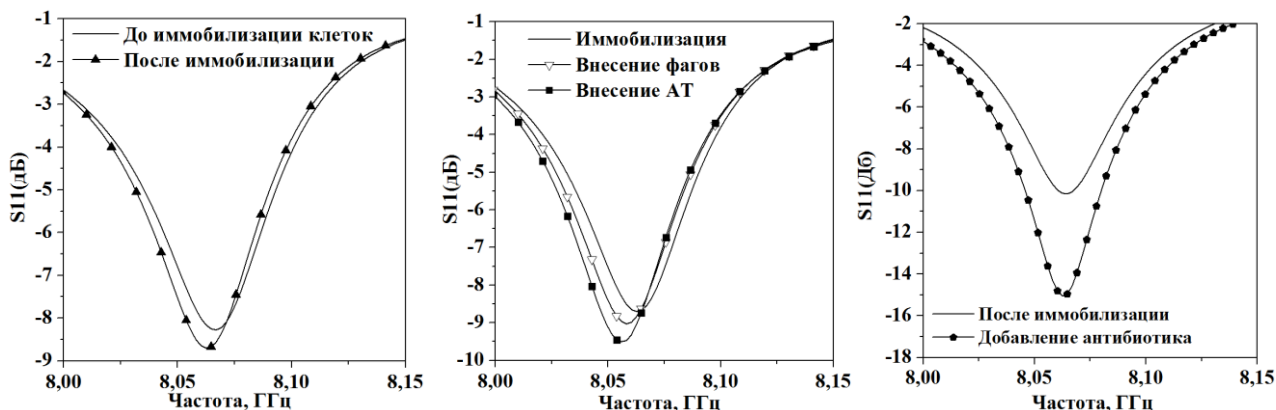


Рисунок 11 Изменение резонансной кривой под влиянием биологических объектов

поверхности сенсора является образование новых зародышей на поверхности растущих зародышей. При обработке поверхности одновременно потоком осаждаемых частиц и потоком частиц с энергией в диапазоне от 40 до 300 эВ существует режим, при котором разброс размеров зародышей уменьшается. В областях, затененных от потока распыляющих частиц, на поверхности одних зародышей формируются другие, в результате чего происходит формирование фракталоподобной пленки. Пленки в этом случае оказываются пронизанными системой открытых пор с преимущественной ориентацией перпендикулярно плоскости подложки. Предложена физическая модель формирования островковых пленок на поверхности подложки в условиях одновременного осаждения и распыления материала. Показано, что существуют режимы формирования пленок, при которых происходит их зарождение в виде островков определенного размера. Выявлены методы управления размерами

островков и их плотностью. Разрачивание островков позволило получать пленки, обладающие столбчатой структурой с поперечными размерами столбов в несколько десятков нанометров.

Фракталоподобные пленки оксида олова, полученные этим способом, демонстрируют зависимость сопротивления от состава окружающей среды и могут быть использованы для создания резистивных датчиков газа, позволяющих регистрировать динамику изменения состава окружающей атмосферы и распознавать причины (источники) этих изменений.

Предложен принцип создания мультисенсорной системы на основе пьезорезонаторов, разделенных областью, покрытой металл - полимерным композитом на основе вольфрама и полистирола. Для композита со связностью (0.3) получена немонотонная зависимость акустического импеданса от концентрации наполнителя, а потерь – от дисперсного состава композита. Экспериментально показана возможность независимого управления акустическим импедансом слоя и затуханием акустических колебаний в нем.

Обработка пленки полистирола в плазме высокочастотного разряда позволяет существенно увеличить время жизни иммобилизованных на ней биологических объектов, что необходимо для продолжительной работоспособности чувствительного слоя биосенсора на основе этой пленки. Механизм явления связан с переходом поверхности полистирола из гидрофобного в гидрофильное состояние за счет появления на ней (под действием бомбардировки энергетическими частицами плазмы) полярных групп атомов в сочетании с капиллярной конденсацией влаги на поверхности с развитой морфологией (порами субмикронного и нанометрового размеров). Выполнен расчет капиллярной конденсации влаги на полимерных покрытиях, обработанных в плазме высокочастотного разряда, для различных значений влажности и температуры окружающей атмосферы.

Созданы образцы биосенсоров на основе СВЧ-резонатора с покрытием, содержащим иммобилизованные бактериофаги (размеры меньше характерного размера пор покрытия) или микроорганизмы (размеры больше размера пор покрытия) и показана долговременная (более полугодя) выживаемость биообъектов на таком покрытии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Mahdi O.S., Malyar I.V., Galushka V.V., Smirnov A.V., Sinev I.V., Venig S.B. Morphology and inner structure of ethanol sensitive thin films of tin oxide operating at near room temperature // Technical Physics Letters. – 2017. – V. 43. – No 6. – pp. 531-534.
2. Guliy O.I., Zaitsev B.D., Smirnov A.V., Karavaeva O.A., Borodina I.A. Biosensor for the detection of bacteriophages based on a super-high-frequency resonator // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2017. – V. 53. – No 6. – pp. 725-732.
3. Mahdi O.S., Malyar I.V., Zakharevich A.M., Smirnov A.V., Sinev I.V., Venig S.B. Phase composition of gas sensitive thin films of tin oxide operating at near room temperature // Technical Physics Letters. – 2017. – T. 43. – No 7. – pp. 681-683.

4. Симаков В.В., Синёв И.В., Смирнов А.В., Осыко И.Д., Гребенников А.И., Сергеев С.А. Влияние освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре// Нано и микросистемная техника. – 2017. – Т. 19. – №1. – С. 34-40.
5. Смирнов А.В., Бородина И.А., Зайцев Б.Д., Кузнецова И.Е., Синёв И.В., Теплых А.А., Кисин В.В. Формирование поглощающего покрытия на основе металл-полимерного композита для пьезоэлектрических резонаторов// Радиотехника. – 2016. – № 11. – С. 359-362.
6. Simakov V.V., Sinev I.V., Smirnov A.V., Grebennikov A.I. Effect of Temperature on the Growth Rate of Tin Dioxide Whiskers Formed by Physical Vapor Deposition // Technical Physics. – 2016. – V. 61. – No 4. – pp. 574-578.
7. Синёв И.В., Смирнов А.В., Гребенников А.И., Сякина С.Д., Симаков В.В., Кисин В.В. Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы // Нано и микросистемная техника. – 2014. – № 1. – С. 52-56.
8. Смирнов А.В., Гребенников А.И., Грибов А.Н., Симаков В.В., Синёв И.В., Кисин В.В. Отклик газочувствительной микросистемы на запах перегретой изоляции электрического кабеля // Нано и микросистемная техника. – 2014. – № 2. – С. 53-56.
9. Сякина С.Д., Синёв И.В., Смирнов А.В., Симаков В.В. Электрохимический импеданс газочувствительных микросистем на основе поликристаллических слоёв диоксида олова // Нано и микросистемная техника. – 2014. – № 2. – С. 53-56.
10. Симаков В.В., Ворошилов А.С., Галушка В.В., Гребенников А.И., Синёв И.В., Смирнов А.В., Сякина С.Д., Кисин В.В. Распознавание запахов дыма на основе анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы // Нано и микросистемная техника. – 2012. – № 9. – С. 49-54.
11. Смирнов А.В., Синёв И.В., Шихабудинов А.М. Акустические свойства композита 0-3 на основе вольфрама и полистирола // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал). – 2012. – № 12. – С. 13.
12. Синёв И.В., Симаков В.В., Смирнов А.В., Сякина С.Д., Гребенников А.И., Кисин В.В. Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами // Нанотехника. – 2011. – № 3. – С. 45-46.
Патент на изобретение:
13. Зайцев Б.Д., Кисин В.В., Смирнов А.В. Способ получения композитного материала на подложке: пат. 2611540 Рос. Федерация.// – № 2014152409; заявл. 24.12.2014; опубл. 20.07.2016 Бюл. №23. – регистрация в реестре изобретений 28.02.2017 г.
Прочие публикации по теме диссертации:
14. Смирнов А.В., Аткин В.С., Гребенников А.И., Ревзина Е.М., Кондратьева О.Ю., Синёв И.В. Получение сферических микрочастиц вольфрама в поле ультразвуковой волны, в присутствии активатора// Известия саратовского университета Новая серия: серия физика. – 2015. – Вып. 4. – С.13-17.
15. Вениг С.Б., Махди О.С., Маляр И.В., Синёв И.В., Смирнов А.В., Кисин В.В. Морфология тонких пленок диоксида олова, обладающих газочувствительностью при температуре, близкой к комнатной // Известия Саратовского университета. Новая серия: серия физика. – 2015. – Вып. 4. – С. 17-22.
16. Smirnov A.V., Atkin V.S., Gorbachev I.A., Grebennikov A.I., Sinev I.V., Simakov V.V. Surface Modification of Polystyrene Thin Films by RF Plasma Treatment //BioNanoScience. – 2017. – V. 7. – №. 4. – pp. 680-685. DOI: 10.1007/s12668-017-0407-1.
17. Синёв И.В., Смирнов А.В., Симаков В.В. Зародышеобразование и рост газочувствительных наноструктурированных плёнок диоксида олова // Тезисы докладов VI всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 13-15 сентября 2011 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. – 2011. – С. 56-57.
18. Синёв И.В., Смирнов А.В., Сякина С.Д., Гребенников А.И., Симаков В.В., Кисин В.В. Формирование покрытия с открытыми вертикально-ориентированными порами // Материалы

пятой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 12-14 октября 2011 г., г. Харьков: НФТЦ МОНМС и НАН Украины. – 2011. – Т. 2. – С. 436-439.

19. Смирнов А.В., Галушка В.В., Синёв И.В., Шихабудинов А.М. Влияние состава металл - полимерного композита на его акустические характеристики // Тезисы докладов VII всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика», 24-26 сентября 2012 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. – 2012. – С. 140-141.

20. Смирнов А.В., Сердечный Д.В. Использование метода главных компонент для обработки сигналов матрицы сенсоров газа // XXVI Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях (ММТТ–26)», 27–30 мая 2013 г., г. Нижний Новгород. Саратов: Изд-во Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А. – Т.9. – С. 111.

21. Синёв И.В., Смирнов А.В., Гребенников А.И., Симаков В.В., Кисин В.В. Влияние предварительного циклического изменения температуры на распознавание тонкопленочными полупроводниковыми сенсорами наличия примеси паров аммиака в воздухе // Тезисы докладов VIII всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика», 3-5 сентября 2013 г., г. Саратов. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2013. – С. 209-210.

22. Смирнов А.В., Синёв И.В., Кисин В.В., Гребенников А.И., Симаков В.В. Влияние газовой выделения изоляции электрических проводов на отклик мультисенсорной микросистемы на основе тонкой пленки диоксида олова // Тезисы докладов VIII всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика», 3-5 сентября 2013 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2013. – С. 211-212.

23. Смирнов А.В., Гребенников А.И., Синёв И.В., Симаков В.В. Влияние термоциклирования на воспроизводимость температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок SnO₂ // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 296-300.

24. Сякина С.Д., Синёв И.В., Смирнов А.В., Симаков В.В. Моделирование формирования наноразмерных структур диоксида олова методом физического осаждения. // Труды XXVII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях», 27-28 ноября 2014 г., г. Иваново, - Саратов: Изд-во Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. – Т.9. – С. 250-252.

25. Смирнов А.В., Синёв И.В. Капсулирование микрочастиц вольфрама в полистирол // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» 23-26 июня 2015. Республика Беларусь, г. Гомель: ИММС НАНБ. – 2015. – С. 172.

26. Smirnov A.V., Sinev I.V., Grebennikov A.I., Simakov V.V. Fabrication and characterization of Bi-doped nanostructured SnO₂ thin films // The nanoparticles and nanostructured coatings microcontainers: technology, properties and applications – Mater. 6th Int. Conf. 21-24 May 2015. Saratov State University, Russian Federation. – P.43.

27. Смирнов А.В., Горбачёв И.А., Синёв И.В. Влияние содержания вольфрама на механические свойства и термостойкость композиционного материала на основе полистирола // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С. 471-478.

28. Смирнов А.В. Влияние среднего размера частиц и содержания наполнителя на акустические свойства металл - полимерного композита // Путь науки. – 2015. – №11(21). – С. 60-62.

29. Смирнов А.В., Аткин В.С., Зайцев Б.Д., Бородина И.А., Синёв И.В. Получение сферических микрочастиц вольфрама методом самоорганизации в поле ультразвуковой волны в присутствии травителя // Тезисы докладов X Всероссийской конференции молодых

- учёных "Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика" (Саратов, 8-10 сентября 2015 г.). – 2015. – С. 156-157
30. Borodina I., Zaitsev B., Teplykh A., Shikhabudinov A., Kuznetsova I., Guliy O., Smirnov A. The Plate Acoustic Wave Sensor for Detection of Bacterial Cells in Liquid Phase, // Proceedings of 2015 IEEE International Ultrasonics Symposium, 2015, Taipei, Taiwan October 21-24, DOI:10.1109/ULTSYM.2015.0525.
31. Смирнов А.В., Синев И.В., Симаков В.В. Идентификация материала электрической изоляции кабеля с помощью анализа отклика резистивного газового сенсора // Сборник трудов XXIX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» 27-29 июня, Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. – 2016. – Т.2 . – С. 91-93.
32. Осыко И.Д., Симаков В.В., Синев И.В., Смирнов А.В. Влияние интенсивности внешнего излучения на проводимость тонких плёнок диоксида олова // Сборник трудов XXIX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» 27-29 июня, Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. – 2016. – Т. 4 . – С. 125-127.
33. Синев И.В., Смирнов А.В., Симаков В.В., Тимошенко В.А. Анализ газовых смесей с помощью полупроводниковых сенсоров газа// Тезисы докладов XI всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 6-8 сентября 2016 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во «Техно-декор». – 2016. – С. 188-189.
34. Смирнов А.В., Аткин В.С., Горбачёв И.А. , Гребенников А.И., Синёв И.В., Симаков В.В. Модификация тонких пленок полистирола в плазме высокочастотного магнетронного разряда // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии (БелСЗМ - 2016) : сб. докл. XII Междунар. конф. Беларус. наука, 2016. – С. 149-152.
35. Смирнов А.В., Синёв И.В., Осыко И.Д. Модификация поверхности тонких плёнок полистирола в плазме ВЧ разряда азота // Межвузовский сборник научных трудов "Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов" . – 2016. – Вып. 8. – С. 359-362.
36. Смирнов А.В., Синёв И.В., Осыко И.Д. Пористое металл-полимерное покрытие // "Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования": материалы IV Республиканской научно-технической конференции молодых учёных, Гомель, 10-11 ноября 2016 г. - Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2016. – С. 41-43.

Смирнов Андрей Владимирович

**ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК С
ФРАКТАЛОПОДОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук