

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
БОНДАРЕНКО Анны Витальевны «Функциональные материалы,
включающие наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств
электроники и фотоники», представленной на соискание ученой степени
доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и
наноматериалы (материалы для электроники и фотоники)

1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которой она представлена к защите.

Целью диссертационной работы Бондаренко Анны Витальевны является установление закономерностей формирования наноструктур меди, серебра и золота при их осаждении химическим и физическим методами на слои и частицы пористого кремния, а также на альтернативные ему подложки, определение морфологии, адгезионной прочности, оптических и электрических характеристик полученных покрытий и разработке с их использованием новых функциональных материалов для чувствительных элементов фотонных сенсоров, электропроводящих межэлементных соединений в микроэлектромеханических системах, эластичных электродов медицинских приборов и покрытий для светостимулируемого удаления биопленок с поверхности медицинских изделий.

Выполненные в диссертационной работе исследования посвящены установлению закономерностей процессов формирования пористого кремния электрохимическим и металлстимулированным химическим травлением монокристаллического кремния, а также магнетермическим восстановлением диоксида кремния; установлению взаимосвязи между структурными параметрами элементов из меди, серебра и золота на пористом кремнии, режимов их химического и физического осаждения и типом проводимости исходной подложки; установлению влияния распределения по размерам частиц серебра на пористом кремнии на уровень детектирования единичных молекул методом ГКР-спектроскопии; установлению зависимости адгезионной прочности на нормальный отрыв слоев наноструктур меди, серебра и золота от пористости нижележащего пористого кремния, и разработку методики позволяющей управлять адгезией функциональных покрытий к кремниевой подложке; разработке методики удаления паразитного слоя с поверхности пористого кремния, полученного электрохимическим травлением сильнолегированного монокристаллического кремния, при помощи его замещения наночастицами меди; разработке методики формирования пористых пленок из полимера SU-8 с использованием литографии тиснением и мастер-формы из пористого кремния; исследованию оптических и электрических характеристик получаемых покрытий и разработанных с их использованием

новых функциональных материалов для чувствительных элементов фотонных сенсоров, электропроводящих межэлементных соединений в микроэлектромеханических системах, эластичных электродах медицинских приборов и покрытий для светостимулируемого удаления биопленок с поверхности медицинских изделий, что является критерием для отнесения работы к специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

Диссертация Бондаренко А. В. «Функциональные материалы, включающие наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств электроники и фотоники» по решаемым в ней задачам и объекту исследований, полученным результатам, основным выводам и положениям соответствует пунктам: п. III.1.1 «Процессы и технологии изготовления наноматериалов, наноструктур и изделий из них, включая получение нанопорошков и их консолидацию, формирование наноструктур на подложках, в том числе с использованием сканирующих зондов и нанолитографии, объемное модифицирование расплавов, интенсивную пластическую деформацию, модифицирование поверхности материалов, облучение ускоренными частицами, термическую и термомеханическую обработки; их моделирование и оптимизация; разработка оборудования»; п. III.1.2 «Материаловедение и физико-химия наноматериалов. Строение и свойства наноразмерных структур и наноматериалов, закономерности фазовых и структурных превращений в них. Взаимосвязь химического и фазового составов, структурной организации с физическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноразмерных структур и наноматериалов»; п. III.1.6 «Новые технологические процессы с участием наноструктурированных сред и наноматериалов. Производство, обработка и переработка наноматериалов. Использование нанотехнологий и наноматериалов для создания новых материалов и изделий», паспорта специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) утвержденного Приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 12 сентября 2019 г. № 205.

Доведение результатов работы до практического применения в части организации в НИЧ БГУИР производства покрытий на пористом кремнии из частиц и дендритов серебра и золота для ГКР-активных подложек позволяет сделать заключение о соответствии диссертации отрасли технических наук.

Таким образом, диссертационная работа Бондаренко А. В. соответствует специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите: 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники), отрасли – технические науки, и профилю совета по защите диссертаций Д 02.15.07.

2. Актуальность темы диссертации

На современном этапе развития электроники и фотоники наноструктурированные пленки, включающие в себя медь, серебро и золото, становятся все более востребованными в качестве функциональных материалов микроэлектромеханических систем, фотонных датчиков и медицинских изделий с антибактериальными свойствами. В частности, использование указанных металлов, которые обладают малым удельным сопротивлением, позволяет в значительной степени снизить размеры электропроводящих межэлементных соединений в устройствах электроники, а также добиться уникальной чувствительности фотонных сенсоров, функционирующих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света. Существующие в настоящее время задачи в сфере внедрения наноструктур меди, серебра и золота в электронику и фотонику в основном ориентированы на решение проблемы нестабильности их морфологии и электродинамических свойств, которую достаточно сложно преодолеть в связи с высокой поверхностной энергией нанообъектов. Отсутствие возможности уверенно контролировать геометрические параметры, фазовый и элементный составы наноструктур из меди, серебра и золота критично не только для их электрических и оптических характеристик, но и адгезионной прочности покрытий на их основе по отношению к планарной поверхности кремниевых подложек, которые являются базовым материалом многих микроэлектромеханических систем и фотонных устройств. В диссертационной работе соискателем предложено в качестве инструмента для решения указанных проблем осаждать выбранные металлы на поверхность наноструктур кремния, организованных в упорядоченные массивы, относящиеся к семейству морфологий пористого кремния. В результате комплексных исследований по установлению закономерностей химического и физического осаждения меди, серебра и золота на слои и частицы пористого кремния, разностороннего анализа свойств, полученных наноматериалов, автором были развиты подходы для формирования наноструктур, из указанных металлов, на кремниевых подложках. Разработаны новые функциональные материалы на их основе для устройств электроники и фотоники. Все изложенное выше свидетельствует об актуальности темы диссертационных исследований.

3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Основные результаты и научные положения диссертации являются новыми и получены автором впервые. Наиболее значимые из них:

1. Установлена закономерность, которая характерна для процессов формирования пористого кремния как электрохимическим и металлстимулированным химическим травлением монокристаллического

кремния, так и магнетермическим восстановлением оксида кремния заключающаяся в том, что нанокристаллиты кремния в пористом кремнии при достижении ими размеров от 2 до 10 нм приобретают химическую стойкость по отношению к окислению ионами меди, серебра и золота.

2. Разработана новый метод удаления приповерхностного низкопористого слоя толщиной 300 – 400 нм из пористого кремния, полученного электрохимическим травлением сильнолегированного монокристаллического кремния электронного типа проводимости, при помощи его замещения наночастицами меди, преимущество которого по сравнению с другими подходами заключается в селективности процесса и отсутствии необходимости использования вакуумного оборудования.

3. Установлена разница между механизмами восстановления ионов меди, серебра и золота при химическом контактно-обменном осаждении этих металлов на пористый кремний в зависимости от типа проводимости исходной подложки монокристаллического кремния.

4. Установлена корреляция между размерами и формой субмикронных структур из меди, серебра и золота на пористом кремнии, режимами их химического и физического формирования и типом проводимости исходного монокристаллического кремния, что позволило разработать режимы формирования четырех различных морфологических форм указанных металлов, включая массивы «нанополостей», ансамбли из бимодально распределенных по размерам субмикронных частиц, слои из дендритов и пористые покрытия из металлов толщиной от 200 нм до 10 мкм, наследующие структуру нижележащего пористого кремния.

5. Установлено, что детектирование методом ГКР-спектроскопии единичных молекул как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений на поверхности покрытий из бимодально распределенных по размерам частиц серебра на пористом кремнии обусловлено возбуждением поверхностных плазмонов в частицах первого размерного диапазона (от 60 до 90 нм) и переотражением оптического излучения в «нанополостях» между частицами второго размерного диапазона (от 500 до 750 нм).

6. Разработаны покрытия из дендритов серебра на пористом кремнии для визуализации единичных молекул реактива Элмана методом ГКР-спектроскопии.

7. Разработана методика формирования пористых пленок из полимера SU-8 с использованием литографии тиснением и мастер-формы из пористого кремния, которая позволяет снизить стоимость изготовления ГКР-активных подложек на основе массивов «нанополостей», покрытых пленками серебра или золота, обеспечивающих повышение воспроизводимости результатов анализа

многокомпонентных жидкостей методом ГКР-спектроскопии по сравнению со случаем использования наночастиц из указанных металлов.

8. Установлена зависимость адгезионной прочности на нормальный отрыв слоев наноструктур меди, серебра и золота от пористости нижележащего пористого кремния, что позволило разработать методику управления адгезией функциональных покрытий на их основе к кремниевой подложке.

9. Разработаны нанопористые пленки золота со стабильным во времени удельным сопротивлением, формируемые совместным магнетронным распылением мишеней из золота и серебра и последующим вытравливанием серебра, которые при отделении от подложки можно рассматривать в качестве материала эластичных электродов для трансдермальной доставки лекарств методом электропорации, альтернативных быстро окисляющимся пористым мембранам, полученным химическим замещением пористого кремния медью.

10. Разработаны покрытия из частиц серебра на зубных коронках из диоксида циркония, которые при воздействии оптического излучения видимого диапазона обеспечивают отслаивание биопленок с их поверхности, не сопровождающееся нагревом до температур, деструктивно влияющих на окружающие коронку живые ткани.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Обоснованность и достоверность научных результатов и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается использованием современных теоретических и экспериментальных методик исследования и оборудования, обеспечивающих высокую точность измерений экспериментальных данных. Полученные новые научные результаты не противоречат фундаментальным знаниям в области физики твердого тела, химии и электрохимии, молекулярного анализа и нанотехнологий, используемые для решения актуальных задач электроники и фотоники, и не противоречат данным, опубликованным другими авторами. Выводы аргументированы, обоснованы результатами проведенных теоретических и экспериментальных исследований и отражают научные положения, выдвинутые на защиту в диссертации. Подготовленные на их основе материалы, представленные в монографии, научных журналах и в трудах научных конференций, получили положительные рецензии специалистов и опубликованы в печатных изданиях.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Научная значимость результатов заключается в установлении новых закономерностей химического и физического формирования, морфологии,

оптических, электрических, механических и тепловых свойств наноструктур меди, серебра и золота на подложках (например, на слоях и частицах из пористого кремния, пленках из фоторезистов, из целлюлозы и диоксида циркония), широко используемых в МЭМС-технологиях, фотонике для биомедицины и стоматологии, что позволило концептуально развить востребованное в настоящее время научное направление в области нанотехнологий и наноматериалов, связанное с умением контролировать и задавать параметры металлических нанообъектов, и в значительной степени расширить функциональные возможности покрытий из указанных металлов.

Практическая значимость результатов, которые были получены в ходе выполнения научных исследований по диссертации, состоит в установлении режимов и условий формирования

1) покрытий из наноструктур серебра и золота на пористых подложках, которые применяются в качестве ГКР-активных областей фотонных сенсоров, предназначенных для детектирования и определения конформации единичных молекул низко- и высокомолекулярных соединений, а также хорошо воспроизводимого анализа состава многокомпонентных жидкостей;

2) нанокомпозитов на основе слоев из пористого кремния, покрытого наночастицами меди или золота, с контролируемой адгезионной прочностью к подложке из монокристаллического кремния для изготовления массивов навесных электропроводящих межсоединений в МЭМС;

3) пористых мембран из меди или золота, перспективных для дальнейшей разработки эластичных электродов большой площади для трансдермальной доставки лекарств путем электропорации;

4) покрытия из частиц серебра субмикронных размеров на подложках из диоксида циркония, которое может быть востребовано в области стоматологии для иницируемого светом очищения зубных коронок и зубов от зубного налета, не вызывающего нагрев и не требующего механического воздействия на стоматологические объекты.

Экономическая и социальная значимость полученных результатов выполнения диссертационного исследования заключается в их использовании для успешного завершения хозяйственных договоров, контрактов, грантов и заданий государственных программ научных исследований Республики Беларусь. Несмотря на умеренные объемы общего внебюджетного финансирования (1 000,00 евро, 42 090,00 долларов США, 391 800,00 российских рублей, 7 250,00 белорусских рублей), полученного в ходе работы соискателя над диссертацией, необходимо отметить тенденцию к его увеличению за последние 7 лет и стабильную востребованность научно-исследовательских услуг и продукции, которые предоставляет научно-исследовательская лаборатория под руководством Бондаренко А. В., что

положительным образом сказывается на обеспечении рабочими местами выпускников и научных работников БГУИР.

Рекомендации по практическому использованию. Наноструктуры меди, серебра и золота, а также методики, разработанные в процессе выполнения диссертационного исследования, представляют интерес для применения в МЭМС-технологиях, устройствах для биосенсинга и медицины, функционирующих на фотонных эффектах или требующих использования гибких электродов. Покрытия из частиц серебра на мезопористом кремнии, бимодально распределенных по размерам, рекомендуется использовать для детектирования и изучения конформации как низко-, так и высокомолекулярных соединений в концентрациях от 10^{-6} до 10^{-15} М методом ГКР-спектроскопии. Этот же метод будет эффективен при использовании дендритов серебра на макропористом кремнии для визуализации единичных молекул и конформных пленок из золота на макропористых слоях фоторезиста SU-8 для анализа состава многокомпонентных жидких сред (физиологических жидкостей, санитарно-эпидемиологических смывов). Наноконпозиты на основе наночастиц меди или золота на пористом кремнии рекомендуется использовать для создания массивов гибких межэлементных соединений в МЭМС по технологии переноса слоев. Пористые мембраны из меди, полученные путем химического замещения пористого кремния, или из золота, сформированные с применением методов магнетронного распыления и химического травления, рекомендуется использовать для дальнейшей разработки гибких электродов медицинских приборов. Покрытия из частиц серебра, сформированные на поверхности подложек из диоксида циркония, и методика светостимулированного удаления биопленок с их помощью, которые в настоящее время защищаются патентом, в перспективе предлагается использовать в стоматологии для удаления зубного налета с зубных коронок и зубов.

Реализованные к настоящему моменту внедрения и возможности практического использования результатов диссертационного исследования подтверждены соответствующими актами и справками, копии которых представлены в приложениях к диссертации.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати.

Результаты научных исследований, изложенные в диссертации и автореферате, положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях соискателя, в которые входят 74 научные работы, включая 1 монографию, 26 статей в рецензируемых журналах, соответствующих п.19 Положения о присуждении ученых степеней и ученых званий в Республике Беларусь, 15 статей в сборниках материалов научных конференций, 30 тезисах докладов на конференциях и 1 заявку на патент.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями Инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации, утвержденной Постановлением ВАК от 28 февраля 2014 г. №3.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы, включая выводы и положения, которые выносятся на защиту.

8. Замечания по диссертационной работе

В качестве замечаний по диссертационной работе следует отметить следующие:

1. Поставленная в диссертации цель включала в себя, в частности, установление закономерностей физического формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и альтернативных ему подложках. В качестве физического метода осаждения металлов было использовано исключительно магнетронное распыление. Поэтому при формулировке цели более целесообразно было сфокусироваться именно на магнетронном распылении или выполнить исследование процессов осаждения выбранных металлов с применением нескольких методов физического осаждения. Кроме того, в диссертации не представлены результаты по установлению закономерностей физического формирования наноструктур меди, хотя особенности осаждения серебра и золота магнетронным распылением рассмотрены достаточно глубоко.

2. Размеры ряда объектов из металлов, разработанных в ходе выполнения исследований по диссертации, выходят за пределы нанометрового диапазона (например, бимодально распределенные по размерам частицы серебра на мезопористом кремнии, частицы серебра на подложках из диоксида циркония). Требуется уточнение, почему они отнесены к наноструктурам и связано ли их функциональное назначение с эффектами, не характерными для массивных элементов из этих металлов.

3. В диссертации используются различные единицы концентраций используемых растворов солей, кислот и соотношения – процентное содержание, мольная концентрация, объемные части, что несколько затрудняет восприятие материала, изложенного в работе.

4. Наблюдается ряд опечаток, например, на стр. 170 идет описание влияния пористости слоев ПК, сформированных на подложках с электронным типом проводимости, на морфологию наноструктур золота. И дается ссылка на рисунок 4.4 (... На рисунке 4.4 представлены СЭМ-изображения скола и поверхности образцов ПК с пористостью $72 \pm 3 \%$ и толщиной $4,5 \pm 0,5$ мкм,

выдержанных в водном растворе $0,01M KAu(CN)_2$ и $0,15M HF$ в течение 30 и 70 мин ...), что соответствует рисунку 4.7. На рисунке 4.4 (стр. 163) представлены «СЭМ-изображения и соответствующие гистограммы распределения по размерам наночастиц серебра, сформированных методом химического контактно-обменного осаждения на подложках из ПК/ n^+ -Si»; на рисунке 4.17 (стр. 185) опечатка, вместо «в» напечатано «а», и др.

5. При рассмотрении спектров отражения наноструктур золота (раздел 5.1.1) указано, что «... В диапазоне длин волн от 400 до 600 нм наблюдается уменьшение коэффициента отражения, ассоциирующееся с локализованным ППП в наноструктурах золота ...» со ссылкой на рисунок 5.1. Из рисунка видно, что $k(400 \text{ нм}) \sim 0,2$, а $k(600 \text{ нм}) \sim 0,6$. Требуется уточнение.

6. При моделировании структуры поверхности подложки, схематическое изображение которой приведено на рисунке 5.24, д, высота столбиков обозначена 1 мкм, а в описании: «... Высота столбиков соответствовала средней толщине несплошного покрытия из серебра (500 нм)». Что существенно отличается.

Однако, отмеченные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы и их следует рассматривать как пожелания при дальнейшем развитии темы диссертации.

9. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Качество изложения материала диссертации, точность и логичность сделанных выводов, высокий научный уровень публикаций, в которых содержатся основные результаты диссертационной работы свидетельствуют о высоком уровне научной квалификации автора Бондаренко Анны Витальевны, который соответствует ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

10. Заключение

Диссертационная работа А. В. Бондаренко «Функциональные материалы, включающие наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств электроники и фотоники», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук, является законченной квалификационной научной работой, самостоятельно подготовленной соискателем, которая по уровню научной новизны, практической значимости удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении научных званий», а ее автору может быть присуждена ученой степени доктор технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для

электроники и фотоники) за развитие актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящем в разработке научных и технологических основ формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и альтернативных ему подложках, получении новых фундаментальных знаний о закономерностях химического и физического осаждения указанных металлов на пористый кремний различных типов, которые позволили расширить функциональные возможности покрытий из указанных металлов и синтезировать новые материалы на их основе, а именно:

1) установление общих закономерностей процессов формирования пористого кремния методами – электрохимическим и металлстимулированным химическим травлением монокристаллического кремния, и магнетермическим восстановлением оксида кремния;

2) разработку нового метода удаления приповерхностного низкопористого слоя из пористого кремния, полученного электрохимическим травлением сильнолегированного монокристаллического кремния электронного типа проводимости, преимущество которого по сравнению с другими подходами заключается в селективности процесса и отсутствии необходимости использования вакуумного оборудования;

3) установление особенностей между механизмами восстановления ионов меди, серебра и золота при химическом контактно-обменном осаждении этих металлов на пористый кремний в зависимости от типа проводимости исходной подложки монокристаллического кремния;

4) установление корреляция между размерами и формой субмикронных структур из меди, серебра и золота на пористом кремнии, режимами их химического и физического формирования и типом проводимости исходного монокристаллического кремния, что позволяет разработать режимы формирования четырех различных морфологических форм применяемых металлов, включая массивы «нанополостей», ансамбли из бимодально распределенных по размерам субмикронных частиц, слои из дендритов и пористые покрытия из металлов толщиной от 200 нм до 10 мкм, наследующие структуру нижележащего пористого кремния;

5) установление влияния размера частиц серебра на пористом кремнии на детектирование методом ГКР-спектроскопии единичных молекул как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений;

6) разработку покрытия из дендритов серебра на пористом кремнии для визуализации единичных молекул методом ГКР-спектроскопии;

7) установление зависимости адгезионной прочности на нормальный отрыв слоев наноструктур меди, серебра и золота от пористости нижележащего

пористого кремния, что позволило разработать методику управления адгезией функциональных покрытий на их основе к кремниевой подложке;

8) разработку методики формирования пористых пленок из полимера SU-8 с использованием литографии тиснением и мастер-формы из пористого кремния, которая позволяет снизить стоимость изготовления ГКР-активных подложек на основе массивов «нанополостей», покрытых пленками серебра или золота;

9) разработку нанопористых пленок золота со стабильным во времени удельным сопротивлением, которые при отделении от подложки можно рассматривать в качестве материала эластичных электродов для трансдермальной доставки лекарств методом электропорации;

10) разработку покрытия из частиц серебра на зубных коронках из диоксида циркония и методику светостимулированного отслаивания биопленок с их поверхности, не сопровождающегося нагревом до температур, деструктивно влияющих на окружающие коронку живые ткани.

Проректор по научной работе УО «Гомельский
государственный технический
университет им. П.О. Сухого»
доктор технических наук, доцент


А.А. Бойко

