

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Бондаренко Анны Витальевны

«Функциональные материалы, включающие наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств электроники и фотоники», представленную 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 КОТОРЫМ ОНА ПРЕДСТАВЛЯЕТСЯ К ЗАЩИТЕ

Диссертационная работа Бондаренко Анны Витальевны соответствует отрасли науки – технические науки по профилю специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники), в объектом исследований которой являются процессы получения, определения свойств и применение наноструктур и материалов с типичными размерами структурных элементов от единиц до сотен нанометров (наноматериалов), оказывающими определяющее влияние на их свойства, функциональные особенности и применение (паспорт специальности, утвержденный приказом ВАК Республики Беларусь от 12 сентября 2019 г. № 205 в части пп. 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», 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» и 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».

2. АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ДИССЕРТАЦИИ

Развитие нанотехнологий в последние годы стимулировало разработку наноструктурированных материалов, демонстрирующих новые физико-химические свойства благодаря наноразмерным эффектам, для устройств электроники и фотоники. Особое место среди подобных наноматериалов занимают тонкопленочные покрытия и мембраны, в состав которых входят наноструктуры меди, серебра и золота, что обусловлено высокой электропроводностью перечисленных металлов, их выраженными плазмонными свойствами и антибактериальной активностью, которые в совокупности открывают широкие перспективы для создания принципиально новых микроэлектромеханических систем, сенсоров, функционирующих на оптических эффектах, и изделий медицинского назначения. В связи с этим все более высокую востребованность приобретают исследования, ориентированные на разработку подходов по формированию наноструктур из перечисленных металлов с заданными и хорошо воспроизводимыми морфологическими, электрическими, оптическими и механическими свойствами, которые сохраняют стабильность в течение длительного времени, что является нетривиальной задачей, учитывая их аномально высокую поверхностную энергию.

Таким образом, диссертационная работа Бондаренко Анны Витальевны, посвященная разработке новых функциональных материалов, включающих наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств электроники и фотоники, несомненно, является актуальной. Полученные результаты работы, в основу которой легла идея управления параметрами наноструктур металлов путем их осаждения на поверхность матриц, представленных пористым кремнием и другими формообразующими подложками, позволили синтезировать новые наноматериалы для создания чувствительных элементов фотонных сенсоров, электропроводящих межэлементных соединений в микроэлектромеханических системах, эластичных электродов медицинских приборов и светостимулируемых покрытий для удаления биопленок с поверхности медицинских изделий, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с существующими аналогами.

3. СТЕПЕНЬ НОВИЗНЫ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ, И НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, КОТОРЫЕ ВЫНОСЯТСЯ НА ЗАЩИТУ

В ходе выполнения диссертационного исследования концептуально развито актуальное научное направление в области нанотехнологий и наноматериалов, состоящее в разработке общих научных и технологических основ формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии, которые позволили расширить функциональность покрытий из указанных металлов в кремниевых технологиях и синтезировать новые материалы на их основе путем трансляции полученных знаний в области, требующие применения альтернативных пористому кремнию подложек, включая пористые полимеры, халькогенидные стеклообразные полупроводники и диоксид циркония, для создания чувствительных элементов фотонных сенсоров, электропроводящих межэлементных соединений в микроэлектромеханических системах, эластичных электродов медицинских приборов и светостимулируемых покрытий для удаления биопленок с поверхности медицинских изделий, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с существующими аналогами.

Впервые установлена взаимосвязь между размерами, формой и пространственным расположением наноструктур из меди, серебра и золота на пористом кремнии, режимами их формирования в жидких средах и вакууме и типом проводимости исходной кремниевой подложки. Это позволило определить режимы изготовления четырех различных морфологических форм наноструктур из указанных металлов, включая массивы «нанополостей», ансамбли из бимодально распределенных по размерам субмикронных частиц, слои из плотно упакованных дендритов и пористые покрытия из металлов толщиной от 200 нм до 10 мкм, наследующие структуру исходного пористого кремния.

Впервые установлено, что экспериментально продемонстрированное детектирование методом ГКР-спектроскопии низкомолекулярного (родамин 6G) и высокомолекулярного (белок лактоферрин) соединений, адсорбированных на поверхности покрытий из бимодально распределенных по размерам частиц серебра на пористом кремнии, обязана тому, что в частицах первого размерного диапазона (от 60 до 90 нм) возбуждаются поверхностные плазмоны, а в «нанополостях» между частицами второго размерного диапазона (от 500 до 750 нм) переотражается падающее оптическое излучение.

Впервые установлена зависимость адгезионной прочности на нормальный отрыв слоев наноструктур меди, серебра и золота от пористости

нижележащего пористого кремния, которая позволила разработать методику управления адгезией функциональных покрытий на их основе к кремниевой подложке и предложить технологию переноса слоев для формирования массивов гибких электропроводящих соединений в МЭМС.

Впервые установлены закономерности формирования нанопористых пленок золота методами совместного магнетронного распыления мишеней из золота и серебра и последующего вытравливания 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.

Впервые разработаны покрытия из частиц серебра на зубных коронках из ZrO_2 , 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.

В совокупности полученные результаты позволили разработать функциональные наноструктурированные покрытия из меди, серебра и золота, которые используются для создания объемно интегрированных электропроводящих межсоединений элементов в микроэлектромеханических системах; твердотельных сенсоров для анализа единичных молекул и молекулярных ансамблей методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, отличающихся от аналогов улучшенными воспроизводимостью сигнала, химической стабильностью и пониженной себестоимостью; пористых мембран, перспективных для применения в качестве электродов для электропорации с увеличенной площадью; а также для светостимулированного удаления биопленок с поверхности зубных коронок.

Среди полученных научных результатов также следует выделить следующие:

- установлена единая закономерность, имеющая место при формировании пористого кремния травлением монокристаллического кремния в растворах на основе фтористоводородной кислоты и термическим восстановлением оксида кремния и заключающаяся в том, что нанокристаллиты кремния при достижении ими размеров от 2 до 10 нм в ходе этих процессов приобретают химическую стойкость по отношению к окислению ионами меди, серебра и золота;

- разработана методика удаления паразитного слоя с поверхности пористого кремния, полученного электрохимическим травлением сильнолегированного монокристаллического кремния, при помощи его замещения наночастицами меди, отличающаяся от известных подходов

селективностью процесса и отсутствием необходимости использования вакуумного оборудования;

- дифференцированы механизмы восстановления ионов меди, серебра и золота при химическом контактно-обменном осаждении этих металлов на пористый кремний в зависимости от типа проводимости исходного монокристаллического кремния

- 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.

Основные результаты и научные положения, представленные в работе, получены автором впервые.

4. ОБОСНОВАННОСТЬ И ДОСТОВЕРНОСТЬ ВЫВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИЙ, СФОРМУЛИРОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ

Обоснованность, достоверность и объективность полученных результатов подтверждается большим количеством различных видов исследований, включая измерения поверхностного потенциала образцов, сканирующую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, атомную силовую микроскопию, рентгеноструктурную дифрактометрию, дифрактометрию обратнорассеянных электронов, оптическую спектрофотометрию в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах, спектроскопию комбинационного рассеяния света, адсорбционный и гравиметрический анализ, тепловизионный анализ, изучение электропроводимости и адгезионной прочности покрытий на нормальный отрыв. Выводы аргументированы и отражают научные положения, выдвинутые на защиту в диссертации. Подготовленные с использованием результатов исследования материалы, представленные в монографии, научных журналах и в трудах научных конференций, получили положительные рецензии специалистов и опубликованы в высокорейтинговых изданиях, индексируемых международными наукометрическими базами данных.

5. НАУЧНАЯ, ПРАКТИЧЕСКАЯ, ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И СОЦИАЛЬНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ С УКАЗАНИЕМ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

Научная значимость результатов диссертации заключается в концептуальном развитии актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящего 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.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов заключается в разработке наноструктур серебра, которые успешно используются для создания чувствительных областей фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, для детектирования и анализа единичных молекул низко- и высокомолекулярных соединений, а также многокомпонентных жидкостей; наноструктурированных пленок и мембран из меди и золота, перспективных для создания систем межэлементных соединений с управляемой адгезией для МЭМС, число которых может достигать 3500 штук на пластине диаметром 100 мм, а также эластичных электродов для электропорации, и покрытия из субмикронных частиц серебра на поверхности подложек из диоксида циркония, которое в настоящее время защищается патентом и в перспективе будет использовано для иницируемого светом очищения стоматологических имплантов от биопленок.

Рекомендации по практическому использованию.

Результаты, полученные в диссертационной работе, представляют интерес с точки зрения их применения в электронике и фотонике. В частности, покрытия из частиц и дендритов серебра и золота предлагается использовать для создания чувствительных областей фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, для детектирования и анализа молекул низко- и высокомолекулярных соединений, а также жидкостей сложного состава. Разработанные покрытия из меди и золота, включая пористые мембраны, могут найти применение для создания систем межэлементных соединений МЭМС и эластичных электродов для электропорации. Покрытия из частиц серебра,

сформированные на поверхности подложек из диоксида циркония в перспективе могут быть использованы для иницируемого светом очищения зубных коронок от биопленок в виде зубного налета.

Использование и внедрение результатов диссертационного исследования подтверждены соответствующими актами, копии которых представлены в приложениях.

Экономическая значимость полученных результатов заключается в их использовании при выполнении договоров, контрактов, грантов и государственных программ. Общее число контрактов, выполненных в период с 2015 по 2022 гг., под научным руководством и при непосредственном использовании полученных А. В. Бондаренко результатов составляет 17 наименований. Разработанные методики и наноматериалы вносят вклад в процессы импортозамещения в области микроэлектроники и фотоники.

6. ПОЛНОТА ОПУБЛИКОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ В НАУЧНОЙ ПЕЧАТИ

По материалам диссертации опубликованы 74 научные работы, в том числе 1 монография, 26 статей в рецензируемых научных журналах, соответствующих п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, 15 статей в сборниках материалов конференций, 30 тезисов докладов на научно-технических конференциях.

7. СООТВЕТСТВИЕ ОФОРМЛЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ТРЕБОВАНИЯМ ВАК РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Диссертация состоит из общей характеристики работы, семи глав, основных выводов по каждой главе, заключения, списка использованных источников и семи приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 384 страницы. Диссертация оформлена в соответствии с действующими требованиями ВАК Республики Беларусь и отличается хорошим качеством текстового и графического материала, позволяющего повысить информативность и понимание полученных результатов. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

8. СООТВЕТСТВИЕ НАУЧНОЙ КВАЛИФИКАЦИИ СОИСКАТЕЛЯ

Анализ содержания диссертации и публикаций, показывающих комплексный подход к научному исследованию, современность используемых методов исследования и обоснованную интерпретацию полученных результатов позволяет сделать вывод, что научная квалификация автора Бондаренко Анны Витальевны соответствует ученой степени доктора технических наук.

9. ЗАМЕЧАНИЯ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. В работе не анализируется поверхностная энергия (гидрофильность, гидрофобность) формируемых поверхностей, как важный фактор функционирования прецизионной и микро- техники. Управление микро- и наногеометрией контактирующих рабочих поверхностей МЭМС может обеспечить эффективное решение трибологических проблем в подвижных элементах МЭМС.
2. Недостаточно учтены особенности субмикрогеометрии поверхностей покрытий при моделировании напряженности электрического поля. Не указывается плотность сетки разбиения в модели метода конечных элементов и связанной с этим точности вычислений.
3. Несмотря на высокую практическую значимость выполненной работы, отсутствует патентная защищенность полученных результатов.

Приведенные выше замечания не затрагивают основных положений и выводов, содержащихся в диссертации, и не снижают научной и практической ценности полученных результатов.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

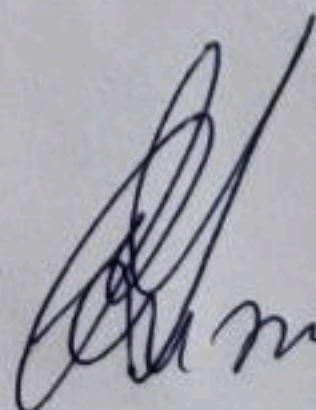
Диссертация Бондаренко Анны Витальевны является законченной квалификационной научной работой, подготовленной соискателем самостоятельно (научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор Борисенко В. Е.), которая содержит новые научно-обоснованные результаты, совокупность которых является существенным вкладом в развитие нанотехнологий и наноматериалов, и соответствует требованиям пункта 20 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в

Республике Беларусь. Содержание диссертационной работы полностью соответствует отрасли технических наук по профилю специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

Бондаренко Анна Витальевна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук за концептуальное развитие актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов для электроники и фотоники, состоящее в разработке научных и технологических основ формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и альтернативных ему подложках, которые расширили функциональные возможности покрытий из указанных металлов для создания объемно интегрированных электропроводящих межсоединений элементов в МЭМС; твердотельных сенсоров для молекулярного анализа методом ГКР-спектроскопии; пористых мембран, перспективных для применения в качестве электродов для трансдермальной доставки лекарств методом электропорации; а также для инициированного светом удаления биопленок с поверхностей ZrO_2 , используемых в стоматологии.

Официальный оппонент,

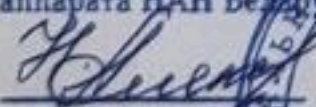
Первый заместитель Председателя
Президиума Национальной академии наук
Беларуси, академик Национальной академии
наук Беларуси,
д.т.н., профессор

 С. А. Чижик

Личную подпись Чижика С.А.
(фамилия, инициалы)

удостоверяю:

начальник Главного
управления кадров и кадровой политики
аппарата НАН Беларуси


(подпись)

08.06.20



