

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ГО «НПЦ НАН Беларуси по
материаловедению»

О.В. Игнатенко

«14» июня 2023 г.

ОТЗЫВ

оппонирующей организации на диссертацию Бондаренко Анны Витальевны на тему

«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).

Экспертиза диссертации и автореферата проводилась в соответствии с требованиями Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, утвержденного Указом Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 № 560 (в ред. Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 № 190), и Положения о совете по защите диссертаций, утвержденного постановлением Высшей аттестационной комиссии Республика Беларусь от 22.02.2005 № 19 (в ред. постановления ВАК от 19.08.2022 № 2).

Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Диссертация, представленная на экспертизу, посвящена выявлению закономерностей формирования и установлению геометрии, элементного и фазового составов, оптических, электрических и механических параметров наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и других подложках с шероховатой поверхностью для разработки принципиально новых функциональных наноматериалов, которые могут использоваться в устройствах электроники и фотоники, включая микроэлектромеханические системы (МЭМС), фотонные сенсоры на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, эластичные электроды и покрытия с антибактериальными свойствами медицинского назначения. Тематика диссертационных исследований Бондаренко А. В. соответствует отрасли науки – технические науки по профилю специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники), которая ориентирована на изучение процессов получения, определения свойств и применения наноструктур и материалов с типичными размерами структурных элементов от единиц до сотен нанометров

(наноматериалов), оказывающими определяющее влияние на их свойства, функциональные особенности и применение. Содержание диссертации наиболее соответствует паспорту указанной специальности, утвержденному приказом ВАК Республики Беларусь от 12 сентября 2019 г. № 205, в следующих частях:

- процессы и технологии изготовления наноматериалов, наноструктур и изделий из них; формирование наноструктур на подложках; их моделирование и оптимизация (из пункта 3.1.1);

- 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 (из пункта 3.1.2);

- новые технологические процессы с участием наноструктурированных сред и наноматериалов; использование нанотехнологий и наноматериалов для создания новых материалов и изделий (из пункта 3.1.6).

Научный вклад соискателя в решение научной задачи с оценкой его значимости

В диссертации обобщены результаты работ, выполненных непосредственно Бондаренко А.В. и направленных на решение актуальной научной задачи, которая заключалась в разработке наноструктур меди, серебра и золота для внедрения в устройства электроники и фотоники, связанной в первую очередь с отсутствием надежных и доступных подходов к их формированию, гарантирующих долгосрочную стабильность морфологических, оптических и электрических параметров, а также адгезионной прочности полученных функциональных покрытий. Научный вклад соискателя заключался в определении направления и постановке задач исследования, выборе и разработке методик формирования и изучения свойств пористого кремния, подложек из халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), полимеров, целлюлозы, диоксида циркония и наноструктур меди, серебра и золота, анализе полученных результатов. Бондаренко А. В. выполняла основные экспериментальные исследования, планировала и контролировала работы, связанные с теоретическим анализом свойств разработанных наноматериалов.

В частности, для решения поставленной в диссертации научной задачи Бондаренко А.В. предложила использовать формообразующие подложки из частиц и слоев пористого кремния, на поверхность которых химическими и физическими методами осаждаются наноструктуры меди, серебра и золота.

Значимость научного вклада Бондаренко А.В. заключается в следующем. Благодаря возможности управления геометрией пор и поверхностными свойствами кремниевых нанокристаллитов в пористом кремнии при его изготовлении достаточно точно задавались структурные параметры

формируемых нанообъектов из металлов, следовательно, обеспечивалась их стабильность независимо от времени хранения и эксплуатации. Также предварительное формирование пористого кремния на поверхности кремниевых пластин позволило контролировать адгезию осажденных на него наноструктур металлов путем варьирования пористости. Необходимо отметить, что закономерности формирования и свойства наноструктур меди, серебра и золота на поверхности пористого кремния с различной морфологией были установлены соискателем впервые и не только расширили известные возможности покрытий из этих металлов, но и позволили разработать новые функциональные материалы на их основе, как результат трансляции полученных знаний в области, требующие применения альтернативных подложек, обладающих подобными пористому кремнию свойствами.

Высокая значимость научного вклада соискателя подтверждается 74 публикациями, в число которых входит монография и 26 статей в рецензируемых научных изданиях в соответствии с п. 19 Положения о присуждении учёных степеней и присвоении учёных званий, утвержденного Указом Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 № 560 (в ред. Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 № 190), 1 глава в книжном издании, 15 статей в сборниках материалов научных конференций, 30 тезисов докладов на конференциях и заявка на патент.

Конкретные научные результаты, за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень

Диссертация Бондаренко А.В. представляет собой комплексное исследование, логически законченное и выполненное на высоком научном уровне с применением современных экспериментальных и теоретических методов нанотехнологий. Исходя из анализа содержания диссертационной работы, можно сделать общий вывод о том, что соискатель заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук за концептуальное развитие актуального научного направления – нанотехнологии в электронике и фотонике, состоящего в разработке научных и технологических основ формирования наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии и других подложках с шероховатой поверхностью, которые позволили расширить функциональные возможности покрытий из указанных металлов и синтезировать новые функциональные материалы на их основе.

Среди конкретных научных результатов, полученных Бондаренко А.В. впервые, важно отметить следующие:

1) установлена закономерность, общая для процессов формирования пористого кремния в жидких электролитах и в вакууме, заключающаяся в том, что нанокристаллиты кремния при достижении ими размеров от 2 до 5 нм приобретают коррозионную стойкость, заключающуюся в неспособности быть окисленными ионами меди, серебра и золота при их осаждении из растворов;

2) разработана новая методика удаления тонкого низкопористого слоя с поверхности пористого кремния, сформированного электрохимическим травлением сильнолегированного монокристаллического кремния электронного типа проводимости, при помощи его замещения наночастицами меди, отличающаяся от традиционно используемого с этой целью реактивного ионного травления селективностью процесса и отсутствием необходимости использования вакуумного оборудования;

3) 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;

4) получены новые знания о структурных параметрах покрытий из меди, серебра и золота на пористом кремнии и установлена их взаимосвязь с режимами химического и физического осаждения металлов и типом исходной подложки из кремния, которые позволили определить условия получения 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 подложки из пористого кремния;

5) разработаны ГКР-активные подложки на основе бимодально распределенных по размерам частиц серебра на пористом кремнии, на которых возможно детектировать химические соединения в предельно малых концентрациях (менее 10^{-15} М) как с низкой, так и с высокой молекулярной массой, что невозможно с использованием традиционных твердотельных ГКР-активных подложек, состоящих из наночастиц, одномодально распределённых по размерам; путем теоретического анализа электродинамических свойств таких подложек установлены причины их чувствительности к различным химическим соединениям независимо от их молекулярной массы;

6) разработано ГКР-активное покрытие из дендритов серебра на пористом кремнии, которое позволяет визуализировать единичные молекулы химического соединения, адсорбировавшегося на его поверхности в результате разрыва дисульфидной связи в нем;

7) разработана методика формирования пористых пленок из прозрачного негативного фоторезиста с использованием литографии тиснением и мастер-формы из пористого кремния, которая повышает экономическую эффективность процесса изготовления ГКР-активных подложек, представленных макропорами, покрытыми тонкими пленками из серебра или золота, и обеспечивающих улучшенную воспроизводимость результатов анализа многокомпонентных жидкостей по сравнению с твердотельными подложками из наночастиц 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) разработана методика изготовления нанопористых покрытий из золота со стабильным в течение 60 суток удельным сопротивлением, заключающаяся в совместном магнетронном распылении мишеней из золота и серебра и последующем вытравливании 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 стоматологических объектах из диоксида циркония, которые при воздействии оптического излучения видимого диапазона обеспечивают отслаивание бактериальных пленок с их поверхности, не сопровождающееся нагревом до температур, разрушающих живые клетки.

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации

Целесообразно использовать разработанные соискателем наноструктурированные покрытия на основе частиц, дендритов и конформных пленок из серебра и золота на пористых подложках для создания чувствительных областей фотонных сенсоров, работающих на ГКР-эффекте, для детектирования и изучения конформации низко- и высокомолекулярных химических соединений в субмолярных концентрациях, а также многокомпонентных жидких растворов для решения задач материаловедения, биомедицинского анализа, мониторинга состояния окружающей среды, контроля качества лекарственных препаратов, питьевых жидкостей и других сфер жизнедеятельности человека. Необходимо отметить, что в процессе проведения исследований по диссертации соискатель организовала в научно-исследовательской части БГУИР производство разработанных ГКР-активных подложек, которое было использовано для выполнения услуг научно-исследовательского характера и реализации продукции в рамках 17 контрактов БГУИР с белорусскими и зарубежными организациями, перечисленными в одном из приложений к диссертации.

Разработанные Бондаренко А.В. покрытия из меди и золота с управляемой адгезионной прочностью по отношению к подложке на основе кремния, а также пористые мембраны из этих металлов могут быть использованы при создании систем межэлементных электропроводящих соединений для МЭМС в соответствии с методикой, утвержденной в БГУИР и включенной в приложения к диссертации, и эластичных электродов для доставки лекарств и питательных веществ в живые клетки путем электропорации.

Покрытия из частиц серебра субмикронных размеров, сформированные на структурированной поверхности подложек из диоксида циркония, на методику изготовления которых в настоящее время подана заявка на патент, могут в перспективе быть использованы для иницируемого светом очищения

стоматологических и иных имплантов от бактериальных пленок.

Внедрение результатов диссертационного исследования или возможность их практического использования подтверждены двумя актами и тремя справками, копии которых представлены в приложениях.

Замечания и предложения по диссертации

1. В выводах по главе 1 желательно было обосновать необходимость перехода на подложки из монокристаллического кремния при решении задачи изготовления свободной мембраны из пористого золота; обоснование выбора подложек, альтернативных пористому кремнию, представлено недостаточно аргументировано и носит качественный характер.

2. Рисунки 2.4–2.6, 2.8 и 2.15 целесообразно было бы привести в главах 3–4 диссертации в связи с тем, что на них изображены уже готовые образцы, полученные в результате использования методик, описанных в главе 2.

3. В разделе 3.5 главы 3 приведены результаты анализа методом атомной силовой микроскопии пористой матрицы на основе ХСП только одного структурного типа; остается открытым вопрос о структуре поверхности чистых подложек из диоксида циркония. В главе 3 на приведенных дифрактограммах пористого кремния (рисунок 3.41) присутствуют рефлексы без индексации, отсутствует анализ их природы и степени влияния возможных примесных фаз на функциональные свойства подложек.

4. В главе 4 анализ методом дифракции обратно рассеянных электронов приведен исключительно для дендритов серебра, исследования наноструктур на основе меди и золота не представлены; на соответствующих рисунках кристаллографические ориентации обозначены слишком мелким шрифтом, что затрудняет оценку полученных результатов (рисунок 4.24). В главе 4 результаты рентгеноструктурного анализа указывают на формирование поликристаллических частиц золота, при этом согласно исследованиям методами электронной микроскопии размер частиц не превышает 50 нм, следовало провести анализ размера частиц на основании разных методов исследования.

5. В тексте диссертации используются спорные термины и жаргонизмы, например, при анализе дифрактограмм для описания ширины и позиции рефлексов используется термин «полоса», при описании наименования кристаллографических индексов используется термин «ориентация кристалла», что не согласуется с терминологией, устоявшейся в кристаллографии. Также в тексте есть небольшое количество опечаток, например в подписях некоторых рисунков со спектрами ЭДР указаны единицы измерения энергии «эВ», при этом правильным обозначением является «кэВ».

Следует отметить, что приведенные выше замечания не затрагивают основных положений и выводов, содержащихся в диссертации, и не снижают научной, практической и социальной ценности полученных результатов.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

По совокупности представленных новых достоверных и научно обоснованных результатов, подтвержденных научными публикациями в журналах высокого научного уровня и докладами по теме диссертации на научных конференциях, аргументированных выводов, используемых методов исследования и интерпретации полученных результатов, качественного оформления диссертации и автореферата в полном соответствии с требованиями ВАК, можно сделать вывод о том, что соискатель Бондаренко А. В. соответствует научной квалификации доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

Диссертационное исследование Бондаренко А. В. является комплексной самостоятельно выполненной и законченной научной работой и соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Отзыв оппонировавшей организации, подготовленный экспертом д. ф.-м. н. Карпинским Д.В., назначенным приказом от 29.05.2023 № 09, рассмотрен и утвержден на научном собрании ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» (протокол от 13 июня 2023 года № 1), на котором соискатель Бондаренко А. В. выступила с докладом.

На заседании присутствовали:

всего 25 человек, из них из них – 4 доктора наук и 17 кандидатов наук.

Результаты открытого голосования присутствовавших на заседании, которые имеют ученые степени:

«за» – 21, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Председатель научного собрания,
генеральный директор,
д. ф.-м. н., профессор,
чл.-корр. НАН Беларуси



В.М. Федосюк

Эксперт,
заведующий лабораторией
оксидных материалов,
д. ф.-м. н.



Д. В. Карпинский

Секретарь научного собрания,
ученый секретарь, к.ф.-м.н.



В.С. Меркулов

