

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.

Тема представленной на экспертизу диссертации и ее содержание полностью соответствуют специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) технической отрасли наук, включая указанные ниже пункты ее паспорта, утвержденного Приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 12 сентября 2019 г. № 205:

п. 3.1.1 «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. 3.1.2 «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. 3.1.6 «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

Тенденция к миниатюризации элементов устройств электроники и фотоники обуславливает повышение интереса к исследованиям особенностей формирования и свойств наноструктур меди, серебра и золота, во многом связанных с высокой электропроводностью этих металлов, что позволяет в

значительной степени уменьшить размеры электропроводящих межэлементных соединений в устройствах электроники. Выраженные плазмонные свойства и антибактериальная активность наноразмерных объектов из меди, серебра и золота открывает перспективы разработки фотонных сенсоров, функционирующих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света, с уникальной чувствительностью, а также покрытий, способствующих очищению поверхностей медицинских изделий от микроорганизмов благодаря специфическим фотонным явлениям в них.

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 нанобъектов. 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.

Таким образом выбранная соискателем тема диссертации отличается своей актуальностью с точки зрения развития сферы нанотехнологий и наноматериалов как в Республике Беларусь, так и за рубежом.

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

Научные исследования, выполненные Бондаренко А.В. в ходе работы над диссертацией, были преимущественно направлены на преодоление проблемы нестабильности морфологии, оптических, электрических, механических и тепловых свойств наноструктур меди, серебра и золота. Предложенный

соискателем подход для решения этой задачи отличается оригинальностью и заключается в осаждении выбранных металлов на поверхность пористого кремния и подложек из других микро- и наноструктурированных материалов, перспективных для электроники и фотоники. В результате разносторонних исследований по установлению закономерностей химического и физического осаждения меди, серебра и золота на различные подложки, анализа свойств полученных наноматериалов автором были развиты новые подходы для формирования наноструктур из указанных металлов и впервые разработан ряд функциональных материалов на их основе для микроэлектромеханических систем, фотонных сенсоров, электродов медицинских устройств и покрытий стоматологических имплантов. Необходимо отметить, что при постановке задач в диссертации Бондаренко А.В. основывалась не только на результатах современного анализа исследований по выбранной тематике, но и на выводы, полученные на этапе подготовки ее кандидатской диссертации, посвященной химическому контактно-обменному осаждению меди на мезопористый кремний. Поэтому исследования, выполненные в ходе работы над докторской диссертацией, являются логическим продолжением и широким развитием ее предыдущих исследований. Таким образом, основные результаты и научные положения диссертации отличаются новизной мирового уровня и включают в себя:

установленную закономерность, характерную для процессов формирования пористого кремния как электрохимическим и металлстимулированным химическим травлением монокристаллического кремния, так и магниетермическим восстановлением оксида кремния и заключающаяся в том, что нанокристаллиты кремния в пористом кремнии при достижении ими размеров от 2 до 5 нм приобретают химическую стойкость по отношению к окислению ионами меди, серебра и золота;

разработанный метод удаления паразитного слоя толщиной 300–400 нм с поверхности 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;

установленное различие между процессами восстановления ионов меди, серебра и золота при химическом контактно-обменном осаждении этих металлов на пористый кремний в зависимости от типа проводимости нижележащей подложки из монокристаллического кремния;

установленную взаимосвязь между размерами и формой нанообъектов из меди, серебра и золота на пористом кремнии, режимами их химического и

физического синтеза и типом проводимости нижележащего монокристаллического кремния, что позволило разработать режимы формирования и определить свойства четырех различных морфологических форм указанных металлов, таких как массивы «нанополостей», ансамбли из бимодально распределенных по размерам субмикронных частиц, дендриты и пористые покрытия из металлов толщиной от 200 нм до 10 мкм;

установленные в результате теоретического анализа причины возможности детектирования методом ГКР-спектроскопии единичных молекул как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений на поверхности покрытий из бимодально распределенных по размерам частиц серебра на пористом кремнии;

разработанные покрытия из дендритов серебра на пористом кремнии для визуализации единичных молекул органических соединений с дисульфидной связью методом ГКР-спектроскопии;

разработанную методику формирования пористых пленок из фоторезиста 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;

установленную 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;

разработанные 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 рассматриваются в качестве материала эластичных электродов для трансдермальной доставки лекарств методом электропорации;

разработанное покрытие из частиц серебра на зубных коронках из диоксида циркония, которые при воздействии оптического излучения видимого диапазона длин волн обеспечивают отслаивание пленок, содержащих бактерии, с их поверхности, не сопровождающееся нагревом до температур выше 40 °С.

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

Все выводы и рекомендации, выработанные в ходе диссертационного исследования, аргументированы, обоснованы и достоверны, что подтверждается публикациями соискателя в высокорейтинговых международных изданиях, большинство из которых практикуют процедуру рецензирования у двух или более экспертов. Для обеспечения высокого качества результатов исследования Бондаренко А.В. применяла современные теоретические и экспериментальные методы, их эффективные комбинации и оборудование, обеспечивающее высокую точность измерений. Положения, выдвинутые на защиту, 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 результатам, опубликованным другими авторами.

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

Научная значимость результатов заключается концептуальном развитии актуального научного направления в области нанотехнологий и наноматериалов и состоит в установлении новых закономерностей химического и физического формирования наноструктур меди, серебра и золота, их морфологии, оптических, электрических, механических и тепловых свойств на слоях и частицах из пористого кремния, на пленках из халькогенидов и фоторезиста SU-8, на мембранах из целлюлозы и подложках из диоксида циркония, которые востребованы в МЭМС-технологиях, фотонике для медицины и стоматологии, что позволило в значительной степени расширить функциональные возможности покрытий из указанных металлов.

Практическая значимость результатов состоит в установлении режимов и условий формирования ГКР-активных покрытий из наноструктур серебра и золота на пористых подложках, которые уже внедрены и используются для детектирования, визуализации и определения конформации единичных молекул низко- и высокомолекулярных соединений и для анализа состава многокомпонентных жидкостей; пористого кремния с наночастицами меди или золота для изготовления массивов электропроводящих межсоединений в МЭМС по принципиально новой технологии переноса слоев; пористых мембран из меди или золота, перспективных с точки зрения разработки обширных эластичных электродов для трансдермальной доставки лекарств путем электропорации; покрытия из частиц серебра субмикронных размеров на подложках из диоксида циркония, которое защищается на настоящий момент патентом и может быть использовано для иницируемого светом очищения зубных коронок от зубного налета, не вызывающего деструктивный для живых клеток нагрев.

Экономическая и социальная значимость полученных результатов заключается в том, что разработанные наноструктуры из меди, серебра и золота позволили разработать функциональные материалы для устройств электроники и фотоники с новыми или усовершенствованными характеристиками, что позволило привлечь внебюджетное финансирование как результат выполнения хозяйственных договоров и контрактов между БГУИР, отечественными и зарубежными организациями, руководителем которых являлась Бондаренко А.В. ГКР-активные наноструктуры, разработанные в рамках диссертационного исследования, используются при выполнении анализа образцов сыворотки крови пациентов с онкозаболеваниями (справка о возможности практического применения результатов диссертации). Учитывая важность разработки новых методов ранней диагностики опасных заболеваний, результаты диссертационного исследования характеризуются социальной значимостью.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати.

Полученные Бондаренко А.В. результаты достаточно полно отражены в 74 авторских публикациях, в перечень которых входят монография, 26 статей в рецензируемых научных изданиях, соответствующих п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и ученых званий, 15 статей в сборниках материалов научных конференций, 30 тезисов докладов на конференциях и заявка на патент. Общий объем опубликованных монографии и статей в рецензируемых изданиях составил 25,2 авторского листа.

В диссертации имеются ссылки на все упомянутые выше публикации.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Автореферат и диссертация подготовлены в соответствии с требованиями Инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации, включая выводы и положения, которые выносятся на защиту.

8. Замечания по диссертационной работе

1. В тексте диссертационной работы не указан газ, использованный при определении удельной площади поверхности и пористости методом газовой адсорбции.

2. В разделе 3.4.3 (с.147), который описывает результаты исследований оптических свойств пористого кремния, в качестве описания образцов используются понятия «гидрофильный порошок», «гидрофобный порошок»,

рекомендуется детализировать их свойства не только по характеристике смачиваемости водой.

3. Несмотря на то, что в заключение по докторской диссертации не включены основные результаты выполнения работ по кандидатской диссертации, рекомендуется более четко их дифференцировать в части разработки межэлементных электропроводящих межсоединений для МЭМС.

4. В разделе 4.1.2 отсутствуют СЭМ-изображения наночастиц Ag, Au, полученных контактно-обменным осаждением на подложки из n^+ -Si, такие изображения приведены только для меди.

5. Перепутаны буквы в подрисуночной надписи, соответствующие обозначению СЭМ-изображений на рисунке 4.6.

6. Закономерности формирования наноструктур металлов на подложках различного типа исследованы в ряде случаев не для всех трех металлов – Cu, Ag, Au; иногда результаты, полученные для одного металла, экстраполируются на остальные.

7. В тексте не приводятся данные по свойствам подложек на основе оксида циркония, использованных для нанесения покрытий серебра (раздел 4.4.2).

8. В работе присутствуют отдельные результаты исследований по материалам, полученным магнетронным напылением, по применению подложек из диоксида циркония, оксида алюминия, целлюлозы; желательно было бы расширить область исследований и на эти материалы.

Замечания и комментарии по диссертации не имеют принципиального характера и не снижают научной и практической значимости работы.

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

Качество изложения материала диссертации, последовательность и аргументированность выработанных выводов, новизна и достаточная опубликованность результатов диссертации свидетельствуют о высоком уровне научной квалификации соискателя 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

Представленная диссертационная работа Бондаренко А.В. «Функциональные материалы, включающие наноструктуры меди, серебра и золота, для устройств электроники и фотоники» является законченной квалификационной научной работой, самостоятельно подготовленной автором, которая удовлетворяет

требованиям Положения о присуждении ученых степеней и присвоении научных званий. В связи с этим Бондаренко А.В. может быть присуждена ученая степень доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) за

- установление увеличенной по сравнению с монокристаллическим кремнием энергией атомизации кремниевых нанокристаллитов размером 2–5 нм, формируемых методами химического и электрохимического травления монокристаллического кремния во фторсодержащих электролитах или химического восстановления оксида кремния в газовой среде, и, как следствие, повышенной коррозионной стойкости по отношению к окислению ионами меди, серебра и золота, что позволило создать наноструктуры меди, серебра и золота с заданными геометрическими параметрами;

- определение условий формирования четырех различных типов покрытий из наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии, включающих в себя частицы субмикронных размеров двух диапазонов; плотно упакованные дендриты; пористые пленки толщиной от 200 нм до 10 мкм, наследующие морфологию исходного пористого кремния; и квазисплошные пленки толщиной менее 200 нм, повторяющие рельеф скелета пористого кремния, которые расширяют функциональные возможности полученных материалов в сфере электроники и фотоники по сравнению с покрытиями из указанных металлов на монокристаллическом кремнии;

- установление причин усиления сигнала комбинационного рассеяния как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, адсорбированных из их фемтомолярных растворов на поверхности покрытия из частиц серебра с размерами, принадлежащими диапазонам 60 до 90 нм и от 500 до 750 нм, которые включают в себя локализацию поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах первого размерного диапазона и переотражение возбуждающего оптического излучения между частицами второго размерного диапазона, что невозможно при использовании традиционных покрытий, образованных наночастицами серебра, одномодально распределенными по размерам;

- разработку покрытия из дендритов серебра на пористом кремнии и режимов его визуализации методом ГКР-спектроскопии с использованием продукта распада единичной молекулы реактива Элмана, что вплоть до настоящего времени не было реализовано с использованием твердотельных ГКР-активных наноматериалов;

- разработку методики формирования пористых пленок из негативного фоторезиста SU-8 с использованием литографии тиснения штампом из макропористого кремния, образованного упорядоченным массивом пор размером 0,5–2,0 мкм, последующее покрытие которых сплошными пленками из серебра

или золота толщиной 100 ± 10 нм позволяет создавать подложки, обеспечивающие повышение воспроизводимости результатов анализа методом ГКР-спектроскопии многокомпонентных жидкостей, нанесенных на их поверхность, по сравнению с традиционными ГКР-активными наноматериалами на основе наночастиц металлов;

- установление взаимосвязи между адгезионной прочностью покрытий из наноструктур меди, серебра и золота на пористом кремнии от его пористости, варьирующейся в пределах от 30 до 85 %, что позволило повысить стабильность чувствительных элементов фотонных сенсоров, функционирующих на ГКР-эффекте, и разработать методику переноса слоев для формирования массивов гибких электропроводящих межсоединений в МЭМС;

- разработку методики и определение закономерностей совместного осаждения золота и серебра методом магнетронного распыления на монокристаллический кремний с последующим вытравливанием серебра для формирования нанопористого покрытия из золота и формирования свободной мембраны, а также установление стабильности его структурных и электрических параметров в течение 60 суток, что открывает перспективу разработки гибких электродов для электропорации, альтернативных предложенным ранее быстро окисляющимся пористым мембранам из меди;

- разработку методики и установление закономерностей химического осаждения серебра на подложки из диоксида циркония, что позволило определить режимы формирования покрытий из частиц серебра размером от 250 до 450 нм с плотностью упаковки от 4 до 8 мкм^{-2} , которые при воздействии оптического излучения с длиной волны 445 нм и мощностью 3,6-7,1 Вт/см^2 обеспечивают отслаивание биопленок с их поверхности за счет индуцированного светом перехода заряда между частицами серебра и молекулами прилегающего к ним слоя биопленки, не сопровождающееся нежелательным локальным повышением температуры, характерным для используемых в настоящее время антибактериальных покрытий из наночастиц благородных металлов, функционирующих за счет поверхностного плазмонного резонанса.

В целом полученные Бондаренко Анной Витальевной результаты позволили концептуально развить актуальное научное направление 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 поверхности стоматологических объектов.

Начальник научно-исследовательской лаборатории
Научно-внедренческого частного унитарного
предприятия «НИИВТЭК», д. т. н., доцент


Н.В. Насонова

