

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Соломатина Максима Андреевича на тему «Высокочувствительные и высокоселективные газоаналитические однокристалльные мультисенсорные линейки на основе наноразмерных оксидных материалов», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств

Актуальность темы исследования

Для проведения мониторинга окружающей среды, в том числе с помощью автономных устройств, в настоящее время широко применяются сенсоры различных величин как физической природы (акселерометры, датчики давления, температуры и др.), так и химической. Последние генерируют, как правило, электрический или оптический сигнал при взаимодействии с окружающим газом. Причём наиболее эффективными являются сенсоры кондуктометрического типа, которые изготавливаются методами микроэлектронного производства на основе широкозонных оксидных полупроводников. Основными недостатками таких сенсоров является относительно высокое энергопотребление и недостаточная селективность к типу/классу тестового газа. Поэтому автором диссертации поставлена задача по преодолению указанных недостатков. Из многочисленных работ в области сенсорики известно, что селективность к газу может быть достигнута путём применения не единичного сенсора, а массива – мультисенсорной линейки, обработка сигнала которой осуществляется методами распознавания образов подобно работе человеческого обоняния. Несмотря на успешные разработки таких линеек в научно-исследовательских лабораториях, они еще не нашли широкого применения в быту и на производстве. В связи с этим имеется большой интерес к разработке таких мультисенсорных линеек, изготовленных по протоколам с низкой себестоимостью и пригодных для использования в различных системах, в т. ч. автономного типа. Для этого необходимо было решить задачу формирования газочувствительного слоя, который имеет большую удельную площадь поверхности для обеспечения высокой чувствительности, а вариации параметров отдельных сенсорных элементов позволяют получить существенные вариации газочувствительных характеристик в линейке и, таким образом, достичь высокой селективности при детектировании различных газов.

В диссертации Соломатина М.А. мультисенсорные линейки изготовлены на миниатюрных кремниевых кристаллах, $9 \times 10 \text{ мм}^2$, содержащих набор из 38 сенсоров хеморезистивного типа. Газочувствительные слои сформированы на основе полупроводниковых оксидных материалов – диоксида олова и оксидов цинка, марганца, никеля и кобальта, при этом для диоксида олова и оксида цинка показана возможность активации хеморезистивного эффекта путем облучения с длиной волны в ультрафиолетовом диапазоне, которое может быть сгенерировано энергоэффективными светодиодами. Также в работе апробированы и развиты методики изменения различных параметров газочувствительного слоя для изменения функциональных характеристик сенсоров, в частности, для диоксида олова – обработка лазером, генерирующим излучение в инфракрасном диапазоне, и варьирование параметров электрохимического осаждения – для оксидов цинка, марганца, никеля и кобальта.

Таким образом, тема диссертации является актуальной, соответствует современным тенденциям твердотельной электроники, и направлена на решение важных научно-практических задач по созданию электронной компонентной базы систем мониторинга окружающей среды, в том числе автономного типа.

Оценка содержания работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав с выводами и заключения. Материал диссертационной работы изложен на 186 страницах машинописного текста, включая 95 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 211 наименований, включающий работы автора.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, обозначены цели и задачи исследования, приведены основные положения и результаты, выносимые на защиту, описаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой подробный обзор современной научной литературы, посвященный развитию газовой сенсорики. Рассмотрены примеры практического применения систем искусственного обоняния, проанализированы современные подходы к формированию сенсорных элементов, типы используемых газочувствительных материалов и методы их синтеза. Особое внимание уделено мультисенсорному подходу: описаны его преимущества, ограничения и возможные пути их преодоления. Литературный обзор отличается полнотой охвата и глубиной анализа источников.

Вторая глава посвящена формированию газоаналитической однокристалльной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO_2 и исследованию её газочувствительных и селективных характеристик. Линейка была сформирована на кремниевой подложке методом трафаретной печати с последующей ИК-обработкой обработкой при разной мощности твердотельного лазера. Показано, что варьирование мощности позволяет управлять характеристиками слоя (толщиной, удельной поверхностью, размером кристаллитов), что позволяет формировать сенсорные элементы с различными газочувствительными свойствами.

Автором был изучен хеморезистивный отклик линейки в режимах УФ-облучения (365 нм, 68 °С) и нагрева (68–350 °С). Определены параметры, при которых достигаются высокие значения отклика и малые времена отклика и восстановления (на примере этанола и ацетона, 10 ppm). Также были проведены более детальные исследования в оптимальных условиях — при УФ-облучении с потоком излучения 181 мВт и при нагреве до 310 °С. Показана устойчивость и обратимость отклика на пары различных спиртов и кетонов в диапазоне концентраций от сотен ppb до нескольких ppm. Автором было проведено подробное сравнение двух режимов функционирования мультисенсорной линейки, которое продемонстрировало преимущества УФ-облучения с точки зрения энергоэффективности и величин отношения сигнала к электрическому шуму. Селективность была показана методом линейного дискриминантного анализа, включая анализ при повышенной фоновой относительной влажности.

Также автором была проведена импедансная спектроскопия поликристаллического слоя SnO_2 до и после лазерной обработки в диапазоне температур 27–310 °С. На примере этанола и ацетона по результатам моделирования экспериментальных годографов показано

увеличение проводимости слоя и незначительное изменение его ёмкости. Для анализа электронного транспорта использовано уравнение Джоншера. Автором экспериментально установлено, что независимо от степени лазерной обработки электронный транспорт в поликристаллическом слое SnO_2 описывается моделью корреляционных барьерных прыжков (CBH), а воздействие газов-восстановителей снижает потенциальные барьеры.

В **третьей главе** автором апробирована методика синтеза наноструктурированных слоев ZnO методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме. Показано, что морфология слоев зависит от температуры электролита и времени осаждения. Результаты рентгенофазового анализа и термического анализа продемонстрировали стабильность фазы ZnO при 300°C , что в сочетании с простотой метода синтеза делает его пригодным для формирования сенсорных элементов непосредственно на кремниевой подложке. Автором представлен способ формирования мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO , синтезированных при различных временах осаждения, что обеспечивает пространственную неоднородность свойств. При помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было выявлено, что ZnO представлен в виде двумерных наноллистов, состоящих из кристаллитов размерами 5–10 нм – структура, перспективная для сенсорных приложений.

Проведенные автором исследования показали, что при нагреве от 32°C до 350°C отклик на пары изопропанола (10 ppm) увеличивается, а время отклика и восстановления уменьшается. Наибольшая чувствительность отмечена у слоев, синтезированных при максимальном времени (1150 с), что объясняется увеличенной площадью поверхности. При 300°C сенсорные элементы продемонстрировали стабильный отклик на пары спиртов в широком диапазоне концентраций. Рассчитанное отношение сигнал/шум превышает пороговое значение 3, необходимое для практического применения. Проведенный автором линейный дискриминантный анализ подтвердил возможность уверенного распознавания паров спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) в диапазоне концентраций 0,1–10 ppm в смеси с осушенным воздухом.

Дополнительно автором было изучено влияние УФ-облучения (380 нм) на газочувствительные свойства наноструктурированных слоев ZnO как альтернатива нагреву. Показано, что при температурах до 150°C УФ-излучение эффективно индуцирует хеморезистивный отклик на изопропанол и бензол, 100 ppm, в сухом и влажном воздухе. Максимальный эффект достигался для слоев, синтезированных при 400–700 с, толщина которых оказывается оптимальной для проникновения излучения. Мультисенсорная линейка, функционирующая в режиме УФ-облучения, продемонстрировала селективный отклик к бензолу и изопропанолу.

Четвёртая глава посвящена реализации концепции мультисенсорной линейки на основе мезо-наноструктурированных слоёв оксидов кобальта, никеля, марганца и цинка. Эти оксиды были последовательно осаждены на разные участки кремниевой подложки методом электрохимического осаждения, формируя таким образом т.н. мульти-оксидную линейку. Условия синтеза по аналогии с ZnO были определены в ходе предварительных экспериментов. Автором было установлено, что устойчивые оксидные фазы формируются при температуре выше 200°C и стабильны при нагреве до 300°C . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и просвечивающая микроскопия выявили примесь ZnO в

слоях на основе оксидов металлов р-типа, что связано с его высокой реакционной способностью.

Газочувствительные свойства мульти-оксидной линейки были исследованы автором при нагреве до 300 °С при воздействии паров спиртов в широком диапазоне концентраций. Показано, что оксиды р-типа демонстрируют обратимое увеличение сопротивления, в то время как для ZnO сопротивление обратимо уменьшается. Анализ температурной зависимости отклика на пары изопропанола показал наличие температурного оптимума, различного для каждого оксида. На основе этих результатов автором был приложен пространственно-неоднородный нагрев (290–350 °С) к мульти-оксидной линейке, что, как показано, повысило её селективность относительно постоянного нагрева, количественная оценка которой была проведена путём расчёта расстояний Махаланобиса в пространстве линейного дискриминантного анализа.

Также автором была проведена спектроскопия импеданса сенсорных элементов на основе синтезированных оксидов при 300 °С — в сухом воздухе и при воздействии насыщенных паров изопропанола. Полученные диаграммы Найквиста были промоделированы эквивалентными схемами. Для референсных моно-оксидных сенсорных элементов применялась модель, содержащая один R-CPE каскад, за исключением оксида кобальта, где использовались два R-CPE каскада, что указывает на наличие второй фазы. В мульти-оксидной линейке для сенсорных элементов на основе оксидов р-типа также использовались два каскада, что связано с присутствием примеси ZnO, при этом в случае ZnO экспериментальные данные были корректно промоделированы эквивалентной схемой, содержащей один R-CPE каскад. В свою очередь изменение сопротивления при приложении переменного тока согласуется с результатами, полученными при приложении постоянного тока.

В целом, диссертация автором выстроена логически, написана достаточно хорошим и понятным научным языком и детально проиллюстрирована.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Автором опубликовано 23 печатные работы, связанные с темой диссертации, из которых 4 статьи в рецензируемых зарубежных научных журналах, включенных в международные базы научного цитирования (Scopus, Web of Science), 1 статья в рецензируемом российском научном журнале, включённом в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 7 тезисов и материалов докладов на научных конференциях, а также 6 патентов РФ и 5 патентов ЕАПО на изобретения.

Степень достоверности и обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность и обоснованность представленных результатов обусловлена использованием в экспериментах общепризнанных аналитических методик, а также методов моделирования эквивалентных схем, которые физически корректно воспроизводят экспериментальные данные спектроскопии импеданса. Все основные результаты работы получены с использованием современного высокоточного оборудования и докладывались и обсуждались на конференциях, в том числе с международным участием. Сформулированные выводы и установленные закономерности соответствуют современным научным представлениям о физических процессах в полупроводниковой электронике,

согласуются с теорией электронной адсорбции и моделью электронного транспорта в рамках теории проводимости Джоншера, а также с научными результатами, полученными в других работах, что позволяет считать их обоснованными и достоверными.

Научная значимость диссертации

Результаты, полученные в работе, могут служить основой для дальнейшей разработки новых видов газовых сенсоров и мультисенсорных линеек на основе наноразмерных оксидных материалов:

В качестве **научной новизны** работы можно отметить:

- установлено, что воздействие ИК-излучения на поликристаллический слой SnO_2 вызывает его сухое травление и образование фазы SnO , что существенным образом влияет на величину его хеморезистивного отклика к летучим органическим соединениям;

- показано, что времена хеморезистивного отклика и восстановления для поликристаллического слоя SnO_2 как при его обработке ИК-излучением, так и для исходного материала при воздействии паров спиртов и кетонов значительно зависят от температуры нагрева слоя;

- определено, что величина хеморезистивного отклика и скорость реакции поликристаллического слоя SnO_2 при воздействии паров спиртов и кетонов достигает наибольших значений при нагреве до температур 260-350 °С, в то время как отношение сигнал/шум – выше в режиме УФ-облучения с длиной волны 365 нм поликристаллического слоя SnO_2 при температуре 68 °С;

- продемонстрировано, что электронный транспорт носителей заряда в поликристаллическом слое SnO_2 протекает согласно механизму корреляционных барьерных прыжков, при котором величина потенциальных барьеров снижается при воздействии газов-восстановителей на примере паров этанола и ацетона, что определяет снижение общего сопротивления слоя как основы хеморезистивного эффекта;

- выявлено, что увеличение времени электрохимического осаждения ZnO улучшает его чувствительность к парам спиртов при нагреве до 300 °С, в то время как эффективность УФ-облучения при температурах до 150 °С отмечается только для наноструктурированных слоев, сформированных при относительно малых временах электрохимического осаждения;

- обнаружено, что в рамках электрохимического осаждения оксидов цинка, марганца, никеля и кобальта на один кристалл при формировании мультисенсорной линейки практически сложно реализовать локальное формирование моно-оксидных сенсорных элементов в случае оксидов р-типа (марганец, никель, кобальт), в которых отмечается следовая концентрация оксида цинка, что не влияет на тип хеморезистивного отклика в данных мезо-наноструктурированных слоях при воздействии паров спиртов, который заключается в уменьшении/увеличении сопротивления и импеданса в случае n- и р-типа, соответственно.

Содержание работы соответствует пунктам 1, 4, 5 паспорта специальности 2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств (физико-математические науки):

1. Разработка и исследование физических основ создания новых и совершенствования существующих приборов, интегральных схем, изделий микро- и

нанoeлектроники, твердотельной электроники, дискретных радиоэлектронных компонентов, микроэлектромеханических систем (МЭМС), нанoeлектромеханических систем (НЭМС), квантовых устройств, включая оптоэлектронные приборы и преобразователи физических величин.

4. Исследование, моделирование и разработка технологических процессов и маршрутов изготовления, методов измерения характеристик и совершенствования изделий по п. 1.

5. Исследование, проектирование и моделирование изделий, исследование их функциональных и эксплуатационных характеристик по п. 1, включая вопросы качества, долговечности, надёжности и стойкости к внешним воздействующим факторам, а также вопросы их эффективного применения.

Практическая значимость результатов исследования

В диссертации приведены результаты, имеющие практическую значимость с точки зрения разработки энергоэффективных высокочувствительных и высокоселективных устройств микро- и нанoeлектроники вида «электронный нос», из которых можно отметить следующие:

- разработаны физико-технологические основы формирования газоаналитических однокристалльных мультисенсорных линеек размерами 9x10 мм, в корпусном исполнении с мульти-штыревыми разъёмами, совместимыми с другими электронными устройствами:

1) мультисенсорная линейка на основе поликристаллического слоя SnO_2 , обработанного ИК-лазером, для которой разработан прототип и проведены испытания в режимах нагрева до 310 °С и при облучении УФ-светодиодом с длиной волны 365 нм при температуре 68 °С;

2) мультисенсорная линейка на основе мезо-наноструктурированных слоев ZnO , синтезированных методом электрохимического осаждения, для которой разработан прототип и проведены испытания при нагреве до 300 °С и при облучении УФ-светодиодом с длиной волны 380 нм при температурах до 150 °С;

3) мультисенсорная линейка на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов цинка, марганца, никеля и кобальта (т. н. «мульти-оксидная линейка»), для которой разработан прототип и проведены испытания при температуре 300 °С;

- предложен способ увеличения селективности мульти-оксидной линейки к парам различных спиртов в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10 ppm при приложении пространственно-неоднородного нагрева в диапазоне 290–350 °С.

Результаты данной диссертационной работы целесообразно применить в проектных организациях и на промышленных предприятиях при разработке и внедрении систем по контролю безопасности атмосферы.

Замечания по диссертации

1. Формулировки основных результатов и выводов вызывают вопросы. Большая их часть начинается со слов «изучено», «исследовано», «выполнено». Но это только процессы, в ходе которых достигаются результаты и делаются выводы. По моему мнению, выводы и результаты должны содержать фразы «установлено», «доказано», «определено» и т.д., и они должны быть, в первую очередь, связаны с положениями, выносимыми на защиту.

2. В работе приводится формула Джоншера, которая устанавливает механизм переноса заряда. В диссертации рассматриваются "корреляционные" барьерные прыжки и квантово-механическое туннелирование. Термин "корреляционные" прыжки, по моему мнению, здесь применён неправильно. Наверное, должно быть - коррелированные прыжки. Так же неясно - формула Джоншера описывает только два механизма переноса зарядов? Кроме квантовых механизмов в полупроводниках наблюдается ещё несколько механизмов - не квантовых. Но кроме коррелированных прыжков другие не квантовые механизмы не обсуждаются.

3. Непонятно, почему на вставках (рис. 2.40 в, г) есть параметр T_g , тогда как в формуле (2.27), описывающей механизм коррелированных барьерных прыжков, как раз этого параметра и нет. Он есть в формуле (2.26) для квантово-механического туннелирования.

4. При измерении импеданса обычно используют напряжение тестового переменного сигнала -0,025 В. Это энергетический эквивалент комнатной температуры. Большой тестовый сигнал может сам оказывать влияние на электрофизические параметры измеряемого образца. Вопрос - чем обоснован выбор тестового сигнала 0,1 В (автореферат, стр. 15) при измерении импеданса?

5. При УФ активации газосенсорного отклика ZnO автор совершенно справедливо пишет, что энергия фотонов, по величине близкая к ширине запрещённой зоны этого полупроводника, позволяет эффективно генерировать дополнительные свободные электроны. Каков механизм УФ активации SnO_2 ? Ширина запрещённой зоны $\text{SnO}_2 \sim 3,6$ эВ, что больше, чем энергия применяемого УФ излучения.

6. При обработке образцов ИК лазером в качестве характеристики его воздействия на образец приводится потребляемый им ток. Правильнее было бы привести мощностные характеристики самого излучения, как это сделано для УФ излучения.

Однако данные замечания не снижают общую положительную оценку работы, выполненной на достаточно высоком уровне.

Заключение по диссертации

Диссертация выполнена на актуальную тему. Полученные результаты соответствуют поставленной цели и задачам, обладают научной и практической значимостью. Содержание диссертации и автореферата соответствует паспорту специальности 2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств (физико-математические науки). Опубликованные статьи полностью и подробно отражают основное содержание работы и доказывают её достоверность. Вынесенные на защиту положения в достаточной мере раскрыты и доказаны в диссертационной работе. Сделанные выводы и заключения являются обоснованными и логично сформированными из проведённого исследования.

На основании вышесказанного считаю, что по объёму и значимости полученных результатов диссертация «Высокочувствительные и высокоселективные газоаналитические однокристалльные мультисенсорные линейки на основе наноразмерных оксидных материалов» соответствует требованиям пп. 9-11,13,14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на

соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Соломатин Максим Андреевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств.

Официальный оппонент, директор научно-исследовательского института физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»,
доктор физико-математических наук (специальность 01.04.10. – Физика полупроводников)



Рябцев Станислав Викторович

«19» 09. 2025 г.

Телефон: +7-473-2208363; e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

Почтовый адрес: 394000, Воронеж, пр. Революции, 24,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»



федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»	
ФГБОУ ВО «ВГУ»	
Подпись	Рябцева С. В.
заверяю	выдающий специалист
Ф. И. О.	должность
19.09.2025	
подпись, расшифровка подписи	