

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 ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств

Актуальность темы

В настоящее время различные вариации концепции хеморезистивной мультисенсорной линейки постепенно начинают применяться на практике у лидирующих европейских производителей металлооксидных газовых датчиков в качестве платформ для анализа простейших неорганических газов. В большинстве случаев это связано с удешевлением концепции цифрового датчика, когда кристалл микроконтроллера и нагревательного элемента мультисенсорной платформы объединен в одном пластиковом DFN корпусе. При этом стабилизация параметров отклика датчика в целом достигается за счет небольшого изменения газочувствительных характеристик отдельных сенсорных элементов в мультисенсорной линейке путем вариации параметров газочувствительного слоя как, например, плотность, толщина и химический состав. Подобный подход с применением уже вшитых цифровых алгоритмов обработки и нормализации сигнала направлен в первую очередь на борьбу с деградацией (отравление) газочувствительного материала при тяжелых условиях эксплуатации. Ярким примером вышеописанной концепции являются серия хеморезистивных металлооксидных датчиков с использованием «digital multi-pixel gas sensor platform» Швейцарской фирмы Sensirion.

Тем не менее, существующие к настоящему времени мультисенсорные линейки ограничены в основном утилитарным применением в узком сегменте рынка ввиду малого опыта их практического использования для широкого круга задач и относительно высокой стоимости, связанной с калибровкой на большее число газов в условиях реальной эксплуатации. Поэтому разработка мультисенсорных линеек на основе набора сенсорных элементов одного типа, который расположен на единой функциональной миниатюрной платформе (чипе), остается перспективной задачей твердотельной электроники с целью упрощения и снижения себестоимости массового производства таких устройств групповыми методами микроэлектроники.

Диссертация Соломатина М.А. посвящена исследованию формирования однокристалльных мультисенсорных линеек на основе набора сенсорных элементов хеморезистивного типа. В качестве газочувствительных слоев автор применил поликристаллический диоксид олова, для которого была разработана и апробирована методика обработки слоя при помощи лазерного ИК-излучения, а также оксиды переходных металлов – цинка, марганца, никеля и кобальта, для которых развиты методики локального электрохимического синтеза соответствующих наноструктур. Для сформированных мультисенсорных линеек были изучены газочувствительные характеристики при

воздействии различных типов летучих органических веществ как при нагреве, так и при УФ-облучении.

С учетом вышеизложенного, несомненно, тема диссертации является актуальной, соответствует современным трендам в микроэлектронике и материаловедении, и направлена на решение важной научно-практической задачи – создание элементной базы портативных устройств искусственного обоняния с возможностью длительной автономной работы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В диссертации дан подробный анализ современного состояния исследований в области хеморезистивных сенсорных устройств, сформированных на основе широкого спектра газочувствительных материалов (глава 1), что отражено в том числе в списке литературы, который содержит 211 наименований. Оригинальная часть исследования (главы 2-4) содержит детальное описание способов и методик проведения экспериментов и численных расчетов, подробное изложение и интерпретацию полученных результатов. Выводы, сформулированные в диссертации, опираются на убедительную экспериментальную базу, а также сопоставимы с научными результатами, полученными в аналогичной сфере другими авторами, и согласуются с теорией электронной адсорбции и теорией проводимости Джоншера, что позволяет считать их обоснованными.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность сформулированных научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается применением в экспериментах современного сертифицированного измерительного оборудования и общепринятых аналитических техник и приёмов, применением метода моделирования эквивалентных схем, корректно воспроизводящего экспериментальные данные спектроскопии импеданса, использованием физической модели, убедительно описывающей электронный транспорт в неупорядоченных полупроводниках, а также согласованностью полученных результатов между собой и корректностью допущений, использованных при решении поставленных задач.

Научная новизна работы

Научные положения и результаты, выносимые на защиту, обладают научной новизной, а именно:

- предложен и апробирован способ управляемой вариации характеристик поликристаллического слоя диоксида олова путем воздействия на него лазерного излучения с различной мощностью с целью разработки на его основе мультисенсорной линейки с возможностью селективного детектирования примесей спиртов и кетонов в воздухе как в режиме нагрева, так и в режиме УФ-облучения;

- предложена концепция и выполнено экспериментальное формирование мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев оксида цинка, синтезированных методом электрохимического осаждения, в которых хеморезистивный эффект при воздействии газов восстановителей может быть активирован путем УФ-облучения;

- изучена возможность формирования высокоселективной мультисенсорной линейки на основе набора оксидов цинка, марганца, никеля и кобальта, синтезированных методом

электрохимического осаждения на одном кристалле для распознавания аналитов одного класса – различных спиртов путем приложения пространственно-неоднородного нагрева в диапазоне 200-350 °С.

Оценка содержания диссертации и её завершенность

Диссертация состоит из введения, 4 глав с выводами и заключения. Материал 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.

В **первой главе** автором проведен обзор современной научной литературы, посвященный текущему развитию газовой сенсорики. Показаны примеры практического применения систем искусственного обоняния в различных областях жизнедеятельности человека и представлен подробный анализ научно-исследовательских работ по формированию сенсорных элементов для подобных газоаналитических систем. Рассмотрены перспективные газочувствительные материалы и приведены примеры методик по их синтезу. Описан мультисенсорный подход к газовому анализу, его достоинства, а также недостатки и пути их устранения.

Во **второй главе** рассмотрены физико-технологические основы формирования газоаналитической однокристалльной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO_2 методом трафаретной печати с его последующей обработкой при помощи ИК-лазера. При помощи различных аналитических методов были изучены толщина, фаза, удельная поверхность, определен размер кристаллитов и структур, составляющих поликристаллический слой как в исходном состоянии, так и при обработке с максимальным рабочим током ИК-лазера. Газочувствительные характеристики сформированной мультисенсорной линейки были изучены в режиме УФ-облучения (365 нм) при стабилизирующей температуре 68 °С и в режиме нагрева – в диапазоне температур от 68 °С до 350 °С. На примере паров этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10 ppm были определены оптимальные величины мощности УФ-излучения и температуры нагрева с целью достижения высоких значений хеморезистивного отклика и относительно малых времен отклика и восстановления. Далее автором были проведены детальные экспериментальные исследования в обоих режимах: (1) при УФ-облучении УФ-светодиодом с потоком излучения 181,3 мВт и (2) при нагреве до 310 °С.

Как показано в работе, мультисенсорная линейка на основе поликристаллического слоя SnO_2 в обоих режимах продемонстрировала на примере типовых сенсорных элементов устойчивую и обратимую хеморезистивную реакцию на все исследуемые летучие органические соединения. При этом представленные подробные расчеты величин хеморезистивного отклика, времен отклика и восстановления, отношения сигнал-шум, а также анализ селективности при помощи линейного дискриминантного анализа позволяют заключить, что оба режима функционирования развитой мультисенсорной линейки являются пригодными для практического применения.

Также, автором была проведена спектроскопия импеданса при нагреве до 310 °С для обработанного лазером и исходного поликристаллического слоя SnO₂. Полученные годографы Найквиста были промоделированы эквивалентными схемами. Автором показано, что при воздействии молекул целевых аналитов на примере паров этанола и ацетона происходит увеличение величины проводимости оксидного слоя и незначительное изменение его емкости. Для полученных данных было показано применение модели корреляционных барьерных прыжков электронного транспорта независимо от степени лазерной обработки слоя. Отмечено, что присутствие молекул целевых аналитов снижает величину потенциальных барьеров.

В третьей главе автором апробирована методика синтеза наноструктурированных слоев ZnO путем электрохимического осаждения из водного электролита в потенциостатическом режиме. Показано, что морфология слоев существенно зависит от состава электролита, его температуры, а также от продолжительности процесса синтеза. При этом в результате длительной выдержки при температуре 300 °С синтезированный материал характеризуется стабильностью фазы, что делает апробированную методику пригодной для применения в изготовлении сенсорных элементов и мультисенсорных линеек. Автором была изготовлена такая линейка на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при различных временах, формируя таким образом пространственно-неоднородный слой, который характеризовался различиями в толщине, степени агрегирования наноструктур и их геометрических размеров.

Проведенные исследования газочувствительных характеристик наноструктурированных слоев ZnO в составе мультисенсорной линейки показали, что с увеличением температуры от 32 °С до 350 °С хеморезистивный отклик, в частности, на пары изопропанола в концентрации 10 ppm в смеси с осушенным воздухом строго увеличивается независимо от времени электрохимического осаждения. Величины времени отклика и восстановления при этом снижаются с увеличением температуры. Результаты, полученные при температуре 310 °С при воздействии паров различных спиртов в диапазоне концентраций 0,1–10 ppm, позволяют заключить, что наиболее чувствительными оказываются группы сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученных в течение 1000–1150 с. Результаты выполненного линейного дискриминантного анализа, в свою очередь, показывают уверенное разделение кластеров метанола, этанола, изопропанола и бутанола.

Также, автором были проведены исследования газочувствительных характеристик сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO при УФ-облучении (380 нм). Результаты показали, что наиболее эффективными температурами для применения УФ-излучения на примере воздействия изопропанола в смеси с осушенным и влажным, 50 % RH, воздухом в концентрации 100 ppm являются температуры до 150 °С. Проведенная количественная оценка влияния УФ-облучения позволяет заключить, что наиболее эффективно с УФ-излучением взаимодействуют наноструктурированные слои ZnO, синтезированные в течении времен 400–700 с, что объясняется относительно малой толщиной полученных наноструктурированных слоев, которая оказывается оптимальной для проникновения излучения от маломощного УФ-светодиода на всю глубину.

Линейный дискриминантный анализ, выполненный для данных, полученных при температуре 150 °С, показал селективное распознавание изопропанола и бензола в смеси с осушенным и влажным, 50 % RH, воздухом в концентрации 10 ppm, как при УФ-облучении, так и без него.

В четвертой главе автором представлена и апробирована концепция формирования мульти-оксидной газоаналитической однокристалльной мультисенсорной линейки на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов кобальта, никеля, марганца и цинка, которые были последовательно осаждены на поверхность мультиэлектродного чипа электрохимическим методом в потенциостатическом режиме. По аналогии с ZnO была выполнена комплексная характеристика и определены морфология и фаза синтезированных металло-оксидных слоев в том числе при нагреве до 300 °С, и показано, что при температурах выше 200 °С происходит формирование устойчивой оксидной фазы. Также автором отмечается наличие контаминации оксидов р-типа (марганец, никель и кобальт) оксидом цинка, в то время как последний не содержал примесей, что связано с его высокой реакционной способностью при электрохимическом росте.

Далее были изучены электрические и хеморезистивные характеристики сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев синтезированных оксидов в составе мульти-оксидной линейки при пространственно-постоянном (300 °С) и при градиентном (290–350 °С) нагреве в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии паров различных спиртов в широком диапазоне концентраций. Показано, что несмотря на контаминацию, сенсорные элементы на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов р-типа демонстрируют в присутствии паров спиртов в смеси с осушенным воздухом обратимое увеличение сопротивления, в то время как сенсорный элемент на основе ZnO характеризуется уменьшением сопротивления. Также продемонстрировано, что приложение градиентного нагрева к мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейке позволяет достичь наибольшей селективности к парам различных спиртов, количественно определяемой через расстояние Махаланобиса в ЛДА-пространстве, по сравнению с селективностью, определенной при пространственно-постоянном нагреве этого чипа до 300 °С, и селективностью референсных моно-оксидных мультисенсорных линеек.

Также, была проведена спектроскопия импеданса сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев синтезированных оксидов при температуре 300 °С в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии насыщенных паров изопропанола. Полученные годографы были промоделированы эквивалентными схемами. Показано, что для описания сенсорных элементов в составе моно-оксидных мультисенсорных линеек достаточно одного R-CPE каскада, в которой величина CPE соответствует емкостному элементу, характеризующему «объем» зерна в поликристаллических слоях. При этом оксид кобальта описывается двумя R-CPE каскадами, величины емкости которых находятся в одном диапазоне, что указывает на присутствие второй фазы. Для сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев оксидов р-типа в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристалльной мультисенсорной линейки моделирование осуществлялось при помощи двух R-CPE каскадов, величины емкостей которых

сопоставимы с «объемом» зерна и с межзеренной границей раздела, что указывает на формирование гетероструктур вследствие контаминации ZnO.

В качестве достоинства диссертации следует отметить, что все основные её результаты широко представлены в 23 опубликованных научных работах, из которых 1 статья – в периодическом издании, рекомендованном ВАК РФ («Нелинейный мир»), 4 статьи – в зарубежных научных журналах, включённых в международные базы цитирования (Scopus, Web of Science). Новизна прикладных результатов защищена 6 патентами РФ и 5 патентами ЕАПО на изобретения.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов

Результаты, полученные Соломатиним М.А. в процессе работы над диссертацией, а также развитые методы и подходы, имеют высокую научно-практическую значимость, в частности, с точки зрения разработки энергоэффективных газо-сенсорных устройств, и могут использоваться специалистами и предприятиями, которые ведут соответствующие работы. В частности, были разработаны физико-технологические основы, созданы и протестированы прототипы мультисенсорных линеек, обладающих высокой чувствительностью и высокой селективностью к газам-восстановителям:

- газоаналитическая однокристалльная мультисенсорная линейка на основе поликристаллического слоя диоксида олова, обработанного ИК-лазером, функционирующая в режиме нагрева до 310 °С, либо в режиме УФ-облучения УФ-диодом с длиной волны 365 нм при 68 °С;

- газоаналитическая однокристалльная мультисенсорная линейка на основе мезо-наноструктурированных слоев оксида цинка, синтезированных методом электрохимического осаждения, функционирующая в режиме УФ-облучения УФ-диодом с длиной волны 380 нм при температурах до 150 °С;

- мульти-оксидная газоаналитическая однокристалльная мультисенсорная линейка на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов цинка, марганца, никеля и кобальта, высокоселективная к парам различных спиртов в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10 ppm при приложении пространственно-неоднородного нагрева 290–350 °С.

Несмотря на высокий уровень диссертации, она не лишена недостатков.

Замечания по диссертации

1. В тексте диссертации присутствует ряд ошибок и неточностей:

- на стр. 83 указан вывод, в котором сообщается, что «...среднее значение D составляет 154,6 ед., что примерно в два раза выше, чем аналогичная величина, полученная в режиме УФ-облучения», которая указана на стр. 71 и составляет «371,8 ед.»; не совсем ясно, где правдивое утверждение;

- на стр. 96 в формуле 2.25 f обозначена как «коэффициент» хотя очевидно, что это частота;

- на стр. 97 перепутаны местами подписи к формулам 2.26 и 2.27.

2. В методическом плане большим упущением диссертации является отсутствие в начале второй главы выделенного раздела, посвященного описанию конструкции и материалов, из которых изготовлена нагревательная платформа – основному исследовательскому инструменту диссертационной работы. Некорректным было

приведение на стр.45 единственной ссылки на публикацию (Towards electronic smelling of ketones and alcohols at sub- and low ppms by pinky-sized on-chip sensor array with SnO₂ mesoporous layer gradually engineered by near IR-laser / M. A. Solomatin, M. Radovic, A. A. Petrunin, D. A. Kirilenko, A. S. Varezhnikov, G. Dubourg, M. Yu. Vasilkov, A. M. Bainyashev, A. Nesterovic, I. Kiselev, K. B. Kostin, Y. P. Martynyuk, A. V. Gorokhovskiy, S. S. Volchkov, D. A. Zimnyakov, N. M. Ushakov, V. G. Goffman, M. K. Rabchinskii, O. E. Glukhova, V. V. Sysoev // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 474. – 145934.) как справочном материале по нагревательной платформе. Существенная информация по нагревательной платформе разбросана и разбросана по тексту диссертации, причем, в разных главах, а именно:

- на стр. 48 принципиальная схема нагревательной платформы;
- на стр.114 схема расположения и нумерация электродов;
- на стр. 139 изображение поверхности нагревательной платформы, полученное СЭМ;
- на стр. 154 ИК-изображение градиента нагрева при подаче питания;

3. В главах диссертации экспериментальные данные по температурам указаны в °K и °C, что затрудняет быстрый пересчет, сопоставление и адекватное восприятие экспериментальных данных на графиках и тексте.

4. В диссертационной работе не представлены данные о влиянии скорости потока анализируемых газовых смесей на характеристики отклика слоев мультисенсорной платформы – для всех экспериментальных исследований выбран только один поток 100 кубических сантиметров в минуту.

5. В диссертационной работе отсутствуют физические оценки параметров лазерной обработки слоев SnO₂ (стр. 46), приводится только марка Nd:YAG лазера с диодной накачкой и различные значения входного тока, при которых выполнялись эксперименты (частота импульсов 65 кГц при скорости перемещении луча сканатором 500 мм/с). По приведенным данным затруднительно пересчитать параметры энергетического воздействия лазерного излучения на материал SnO₂.

Однако отмеченные недостатки в целом не снижают значимости полученных в диссертационной работе результатов.

Заключение

В целом, представленную диссертацию можно считать законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальных научно-прикладных задач, связанных с формированием газоаналитических однокристалльных мультисенсорных линеек, способных детектировать и распознавать летучие органические соединения сходной природы при относительно низких температурах работы. Полученные автором результаты исследования и предложенные методики формирования и функционального применения мультисенсорных газоаналитических устройств имеют существенное значение для российской науки и практики в области разработки новых компонентов элементной базы микро- и нанoeлектроники.

На основании вышесказанного считаю, что диссертация «Высококочувствительные и высокоселективные газоаналитические однокристалльные мультисенсорные линейки на основе наноразмерных оксидных материалов» соответствует требованиям пп. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Соломатин Максим Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств.

Официальный оппонент, доцент кафедры микро- и нанoeлектроники института нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике, кандидат технических наук (специальности 05.27.01. – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах, 05.13.05. – Элементы и устройства вычислительной техники и систем управления»)



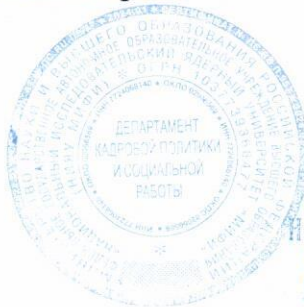
Самотаев Николай Николаевич

« 08 » сентября 2025 г.

Телефон: +7-925-5858273; e-mail: NNSamotaev@mephi.ru

Почтовый адрес: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Подпись Самотаева Николая Николаевича заверяю



Трунцев Алексей
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА
АУП и УВП
МИКИРОВА Н.О.
И
ДАТА

08 СЕН 2025