

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Кашина Вадима Валерьевича  
«ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЕНСОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИООБЪЕКТОВ И  
НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ  
И АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ ДАТЧИКОВ», представленной на  
соискание учёной степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

### *Актуальность и новизна темы диссертационного исследования*

В диссертации Кашина Вадима Валерьевича представлены новые научные результаты в области разработки и создания сенсорных микро и нано устройств, так называемых «лабораторий на чипе». Научный интерес к этому направлению объясняется потребностью в развитии современных технологий и реализуется в виде акустоэлектронных устройств, предназначенных для автоматизированного химического, биологического анализа растворов в реальном времени. В имеющихся международных научных публикациях по этой теме исследуются физические свойства материалов, подходящих для создания сенсорных устройств и позволяющих повысить их характеристики. К таким материалам, безусловно, относится терморасширенный графит и оксид графена, изучению которых посвящена большая часть данной диссертации. Тема о разработке новых возобновляемых источников энергии для таких миниатюрных устройств и исследования в области электронного транспорта, в том числе в различных ферментативных биодатчиках, также является актуальной и сопровождает развитие нанотехнологий. Это направление активно развивается в настоящее время и требует междисциплинарного подхода.

### *Общая характеристика работы.*

Целью работы являлось экспериментальное изучение электрофизических и акустических свойств сенсорных покрытий на основе нанокристаллических углеродных материалов и биобъектов, исследование возможностей создания электронных и акустоэлектронных устройств на их основе. В работе решались следующие задачи: (1) исследование электронного транспорта в наноструктуре, содержащей одиночную молекулу белка-фермента глюкозооксидазы; (2) исследование электронного транспорта в биотопливном элементе на основе микробов и их мембранных фракций, иммобилизованных на углероде; (3) разработка бесконтактного метода определения электрофизических свойств

тонких пленок при помощи акустоэлектронных технологий; (4) исследование акустических свойств и проводимости пленок оксида графена (ОГ), влияния на эти свойства влажности воздуха и изучение электронных процессов в акустоэлектронных датчиках влажности на основе пленок ОГ.

В соответствии с указанными целями и задачами были предложены следующие решения.

В главе 1 представлены результаты экспериментального наблюдения явлений, возникающих в слоистой структуре нанoeлектронного биосенсора с покрытием из единичных ферментных комплексов. Разработана технология изготовления наноструктуры с сенсорным покрытием, методика иммобилизации молекул фермента глюкозооксидазы на электроды наноструктуры, методика регистрации биохимической ферментной реакции окисления глюкозы. Были изучены вариации электрических параметров иммобилизованного фермента глюкозооксидазы при окислении глюкозы в тестовом растворе, исследована зависимость реакции биосенсора на изменение концентрации глюкозы в тестовом растворе.

В главе 2 показана принципиальная возможность создания биоанода топливного элемента на основе терморасширенного графита и сенсорного покрытия из иммобилизованных мембранных фракций уксуснокислых бактерий *Glucanobacter oxydans*, являющихся биоэлектродокатализатором реакции окисления этилового спирта. Исследованы электрические характеристики биоанода. Показано, что сенсорное покрытие из мембранных фракций, иммобилизованных на электроде из терморасширенного графита, позволяет осуществлять безмедиаторное биоэлектродокаталитическое окисление этанола на электроде с невысокой скоростью процесса. Показано, что редокс-медиатор 2,6-дихлорофенолиндофенол значительно увеличивает скорость биоэлектродокаталитической реакции с участием мембранных фракций данных бактерий и позволяет проводить электроокисление этанола с участием интактных клеток *G. oxydans*.

В главе 3 автором описана методика измерения проводимости тонких пленок на основе оксида графена на резонаторах из кварца и лангасита бесконтактным акустическим методом. В этой части диссертационной работы исследована возможность применения пленки ОГ в качестве сенсора в твердотельной акустике, разработан и создан прототип бесконтактного датчика влажности на пьезокристаллической линии задержки с сенсорным покрытием на основе ОГ. Показано, что чувствительность датчика высокая по сравнению с имеющимися серийными измерителями влажности. Автором предложено новое решение этой задачи, теоретически и экспериментально показано, что при

регистрации параметров акустической волны Сезава в слоистой структуре GO-ZnO-Si обеспечивается еще более высокая чувствительность (91 кГц/%) и линейный отклик в широком диапазоне относительной влажности (20–98%) по сравнению с другими прототипами датчиков на основе той же пленки ОГ.

В заключении автор приводит и формулирует полученные в рамках диссертации результаты.

В целом диссертация выполнена на высоком научном уровне, полученные данные являются достоверными и обоснованными. Однако нужно отметить некоторые неточности и стилистические несовершенства. Ряд замечаний приводится ниже.

В главе 1.3. Описана измерительная установка, приведены графики, не хватает информации о погрешности измерений. Было бы уместным указать погрешность измерения используемых приборов.

На рис. 23 приведены два графика - вольт-амперная характеристика для разных концентраций глюкозы в тестовом растворе и экспериментальная зависимость тока через нанотрансдьюсер от концентрации глюкозы в тестовом растворе. В последнем случае не указано напряжение, при котором получены приведенные данные.

В Главе 2 на стр. 59 указано, что исследовалась насыпная плотность терморасширенного графита (ТРГ). Показано, что этот параметр изменяется с ростом температуры. Однако остается не ясно, какова плотность ТРГ после прессования и формирования электродов. Является ли этот параметр ключевым для достижения эффективности биотопливного элемента (БТЭ)? Зависит ли электрическая проводимость, удельная площадь поверхности, биосовместимость и химическая устойчивость от этого параметра?

На рисунках 30 и 32 остались не подписаны вертикальные шкалы на графиках.

Выводы в Главе 2 верно сформулированы, но при этом опущены подробности. Наверное, можно было бы указать производительность или ключевые характеристики предложенной конструкции БТЭ в сравнении с имеющимися аналогами. Поскольку такой эксперимент выполнен впервые, представляется целесообразным подчеркнуть его достоинства или недостатки, указать диапазон величины тока, который обеспечивает БТЭ, указать требуется ли дополнительная регулировка или контроль температуры при работе с ним.

Глава 3 посвящена созданию и разработке акустоэлектронного датчика влажности. В разделе 3.1. исследуется проводимость тонких пленок, путем анализа изменения скорости акустической волны в пьезоэлектрической

подложке при наличии проводящей пленки вблизи поверхности. Поскольку в основе предложенного метода измерений лежит распространение акустической поперечно-горизонтальной волны нулевого порядка в тонкой пластине, было бы не лишним привести в тексте ссылку на описание ее характеристик, условий генерации или наличия каких-либо ограничений.

Можно отметить наличие целого ряда опечаток. На стр. 72 - «пластинах/пластине», стр.74 – «достигается/достигает».

На стр.79 указано, что толщина пленки ОГ 1.5-2 мкм в соответствии с требованиями к акустоэлектронным устройствам. Можно было бы здесь уточнить эти требования или дать ссылку, где это сказано.

На стр. 82 представлена Таблица 3. Кажется, что в этом нет большой необходимости, остается неясным приводятся данные, полученные автором или литературные, т.к. ссылка не указана.

На стр. 86 указано значение плотности приблизительно  $850 \text{ кг/м}^3$ . Автор не указал каким методом получен этот параметр, можно было бы указать погрешность.

На стр. 87-89 много стилистических несовершенств. Например, одно из предложений повторяется дважды.

На рис. 46 и 49 надписи сделаны на английском языке.

На стр. 90 опечатка «... выражением [121]», в обозначениях к выражению (21) опечатка. В тексте вместо глаголов в изъявительном наклонении – «Измеряем, получаем..» было бы уместнее использовать глаголы в совершенном времени – «Были измерены, получены...»

Таблица 6 повторяет Таблицу 5 (первая строка).

На стр. 96 заключительный абзац к главе 3.3. не ясно сформулирован.

На стр. 97 в выражении (37) в расшифровке индексов неточность.

На стр. 100 не ясна формулировка «Поскольку все переменные должны затухать».

Также на стр.100 указано, что «теория позволила рассчитать фазовую скорость волны», но эти данные не приведены.

На рис. 55 шрифт надписей слишком крупный.

Нет ссылки в тексте на рис. 52.

На стр. 103 и 104 ошибочно даны ссылки на рис. 3 и 25

На стр. 104 сказано, что результаты были пересчитаны в удельное сопротивление, но данные не приведены.

На стр. 106-108 введена передаточная функция, но пропущено ее определение.

На стр. 111 сказано, что предложенный в работе акустоэлектронный датчик влажности на основе структуры ОГ/ZnO/Si и регистрации волны Сезава обладает лучшей производительностью по сравнению с другими прототипами на основе той же сенсорной пленки. Что здесь имелось в виду под производительностью? Время отклика 600 с. Было бы уместно подчеркнуть, что датчик имеет широкий диапазон измеряемых значений влажности и высокую чувствительность по сравнению с аналогами. Что можно сказать о точности измерения влажности этим датчиком?

Можно отметить несколько небрежное отношение к терминологии в тексте, например формулировка «акустическая волна с более сильными пьезоакустическими свойствами». В выносимых на защиту положениях упоминаются модули продольной и поперечной упругости. Автор имеет в виду материальные константы  $C_{11}$  и  $C_{12}$  или модуль Юнга и сдвиговой модуль?

Нужно отметить, что, несмотря на все перечисленные стилистические погрешности, диссертация соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в ВАК», предъявляемых к кандидатским диссертациям. По результатам диссертации опубликовано 18 работ, из которых 5 в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки и науки РФ, также индексируемых в современных системах цитирования WoS, Scopus, РИНЦ. Диссертация В.В. Кашина представляет собой законченное исследование, научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов которого не вызывает сомнения.

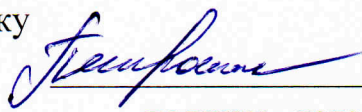
Считаю, что автор диссертационной работы Кашин Вадим Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Петронюк Юлия Степановна, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории акустической микроскопии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук». Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.06 – Акустика.

Адрес: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4, Лаборатория акустической микроскопии, ИБХФ РАН. E-mail: [jps7@mail.ru](mailto:jps7@mail.ru); тел.: +7 (499) 137-83-47.  
Сайт организации: <https://ibcp.chph.ras.ru/>

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.111.01 (Д002.231.01) на базе ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и их дальнейшую обработку



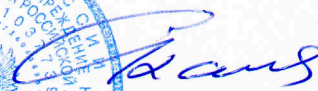
Ю.С. Петронюк

подпись, дата

10.10.2022

Подпись Петронюк Юлии Степановны удостоверяю.

Ученый секретарь,



С.И. Скалацкая

подпись, дата