

№х. 21,07 2020

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
Национального исследовательского
Томского политехнического университета



М.С.Юсубов
«26» 07 2020 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) на диссертационную работу Минкина Александра Михайловича на тему «Технологические основы формообразования чувствительного элемента из кварцевого стекла методом химического травления через текстурированное молибденовое покрытие», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ в диссертационный совет Д ПНИПУ.05.02, созданный на базе ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 104 наименований, 1 приложения. Объем диссертации 116 страниц, включая 51 рисунок и 15 таблиц.

Обзор литературы по тематике исследования выполнен Минкиным А.М. на основе 104 отечественных и зарубежных источников, вышедших в период с конца XX-го века до 2017 г. включительно. Анализ представленных в первой главе материалов показал, что диссертант весьма квалифицированно проработал имеющиеся данные и выявил перечень актуальных проблем, связанных с формированием защитных покрытий для защиты кварцевого стекла методом химического травления. Проведенный анализ литературы показал, что существующая технология изготовления чувствительного элемента прецизионного кварцевого акселерометра с применением пицеиновой маски является несовершенной и характеризуется большим количеством трудоемких ручных операций. Показано, что среди альтернативных методов микрообработки кварцевого стекла наиболее перспективным является химическое травление пластин, подвергнутых стандартной фотолитографической обработке. Сформулированы в ходе обзора критерии,

которым должны отвечать технологические процессы, обеспечивающие изменения свойств и формы продукта в виде изделий из кварцевого стекла, а также экспериментальные данные по физико-химическим основам технологических процессов создания покрытий из молибдена с заданной текстурой и дальнейшего химического травления изделий.

По результатам анализа для проведения дальнейших исследований обосновано применение метода магнетронного распыления. На основании этого сформулированы вопросы, связанные с переносом вещества, термодинамикой и кинетикой зарождения и сменой текстуры пленки в процессе ее роста на аморфной подложке и особенностей поведения текстурированной пленки молибдена во фтороводородной кислоте. В совокупности эти вопросы обоснованно составили **актуальность и цель исследования**, соответствующих уровню кандидатской диссертации.

Для исследования физико-химических основ нанесения покрытий, их свойств и формообразования чувствительного элемента из кварцевого стекла, автор использует различные методы. В качестве подложек использовались пластины из кварцевого стекла марки КУ-1 (ГОСТ 15130-86) диаметром 50 мм и 100 мм. Толщина пластин составляла (500 ± 7) мкм. Наноструктурированные пленки молибдена, исследуемые в работе, были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в вакуумной установке НИКА-2012ТН. Исследование коррозионной стойкости тонких пленок молибдена было проведено в лабораторных условиях, воспроизводимых эксплуатацию во фторсодержащих средах, чтобы стимулировать возникновение точечных дефектов на поверхности подложки из кварцевого стекла. Площадь точечных дефектов определялась на оптическом микроскопе Olympus MX61 в режиме светлого поля при 5-кратном увеличении. Исследования морфологии поверхности и поперечного среза тонких пленок молибдена, сформированных на подложке из кварцевого стекла, производились на сканирующем микроскопе с полевой эмиссией Carl Zeiss FE-SEM Sigma HD, обеспечивающего разрешение до 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Распределение химических элементов по поверхности пленки определялось методом рентгеноспектрального микроанализа, с помощью системы Octane Elect EDS, встроенной в микроскоп Carl Zeiss FE-SEM Sigma HD. Скорость напыления пленок молибдена и их толщина определялась при помощи прецизионного интерференционного профилометра Zygo NewView 7300. Рентгеновские исследования структурно-фазового состава, кристаллографической текстуры, размера области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряженного состояния пленок молибдена проводились на дифрактометре Bruker D8

AdvanceEco с использованием $\text{Co-K}_{\alpha 1,2}$ излучения. Исследовались твердость и модуль упругости тонких пленок молибдена на подложке из кварцевого стекла методом инструментального индентирования (наноиндентирования) с помощью системы NanoTest-600, которая имеет разрешение по нагрузке до 30 нН и глубине до 0,001 нм. Моделирование из первых принципов осуществлялось с использованием методов теории функционала электронной плотности в рамках приближений Кона-Шэма. Расчёты выполнялись в базе плоских волн с помощью ультрамягких сепарабельных (нормосохраняющих) псевдопотенциалов Вандербилята USPP из библиотеки pslibrary v.1.0 в программе Quantum Espresso v.6.3. Визуализация полученных структур проводилась с помощью программного пакета VESTA.

Перечисленные методы позволили диссертанту в полной мере решить поставленные в работе экспериментальные задачи выявления физико-химических основ технологических процессов, лежащих в основе формообразования изделий из кварцевого стекла и получить данные, соответствующие современным требованиям к достоверности и точности измерений.

В третьей главе автор рассматривает физико-химические особенности формирования пленок из молибдена, в частности, такие вопросы, как массоперенос и адсорбция атомов молибдена на поверхности (001) α -кварца, кинетика роста пленок молибдена на аморфной подложке и физико-химические свойства получаемых пленок молибдена.

В четвертой главе автор исследует способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов для формообразования структур кварцевого чувствительного элемента методом химического травления. Автор предлагает групповую технологию глубокого объемного травления деталей из стекла и приводит оригинальную блок-схему изготовления чувствительного элемента из кварцевого стекла. По результатам технико-экономической оценки эффективности внедрения групповой технологии изготовления деталей из стекла получено снижение себестоимости продукции до 40 %.

Вышесказанное представляет собой резюме того, что сделано автором диссертационной работы, научная ценность которой бесспорна, а результаты экспериментов и уровень обсуждения результатов не оставляют сомнений в квалификации Минкина Александра Михайловича.

Научная новизна работы не вызывает сомнений и заключается в следующем:

- Впервые установлено, что независимо от уровня пересыщения в системе значительное количество кристаллитов молибдена, сформированных на начальной стадии осаждения, будут иметь ориентацию (110).
- Выявлено, что снижение количества точечных дефектов (пинголов) на поверхности стекла после химического травления наблюдается у защитных молибденовых покрытий, характеризующихся не только низким уровнем микродеформаций, но и текстурой роста (211), которая формируется в результате перестройки текстуры зарождения (110) в процессе роста пленки.
- Установлено, что повышение давления рабочего газа при магнетронном распылении в диапазоне от 0,39 Па до 0,74 Па снижает на 30-40 % толщину пленки молибдена, при которой происходит смена начальной текстуры (110) на текстуру роста (211).

Использование в работе ряда современных инструментальных методов, и хорошо согласующиеся между собой результаты исследования отражают **степень достоверности полученных результатов.**

Значимость результатов, полученных автором диссертации, заключается в научном обосновании закономерностей формирования ориентированных пленок молибдена в процессе магнетронного распыления и выявлении дефектов травления кварцевого стекла через текстурированное молибденовое покрытие.

Замечания по диссертационной работе:

1. В диссертационной работе отсутствуют данные по удалению молибденовых покрытий различной текстуры после процесса травления кварцевой подложки.

2. Автору следовало бы оценить влияние дефектов в виде пинголов, которые появляются на поверхности стекла после глубокого травления через молибденовое покрытие на качество полученных изделий.

3. В диссертационной работе не приводятся данные по сравнению качества получаемых молибденовых покрытий с покрытиями из других химически инертных к плавиковой кислоте металлов, например, золота или платины.

4. Автору следовало бы уделить больше внимания росту при напылении и поведению в условиях травления покрытий с текстурой (110) вследствие наиболее простых условий получения покрытий с данной текстурой.

5. В диссертации следовало бы уделить больше внимания вопросам краевых дефектов и связанного с этим снижения качества покрытий при магнетронном нанесении при массовом производстве.

б. В работе выполняется глубокое травление пластин из кварцевого стекла толщиной (500 ± 7) мкм, следовало бы уточнить какой максимальной толщины пластины можно обрабатывать с помощью предлагаемого молибденового покрытия.

Замечания носят рекомендательный характер и не сказываются на качестве и результатах работы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты, полученные Минкиным Александром Михайловичем, несомненно, будут интересны для специалистов в области технологии неорганических веществ и могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях, применяющих химические технологические процессы изменения состава, состояния, свойств и формы микрообработки в производстве высокочистых неорганических продуктов на предприятиях машиностроения, микроэлектроники и микросистемной техники, например АО «Российские космические системы», АО «Концерн Радиоэлектронные технологии».

Заключение

Рассматриваемая диссертационная работа Минкина Александра Михайловича представляет собой актуальную и законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на современном мировом уровне. Работа написана литературным языком, хорошо оформлена и иллюстрирована. По каждой главе и по работе в целом имеются выводы. Новизна и практическая значимость выполненной работы сомнений не вызывают. Полученные результаты полностью отражены в статьях в рецензируемых журналах и апробированы на научных конференциях. Автореферат отражает содержание диссертации. По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа Минкина Александра Михайловича «Технологические основы формообразования чувствительного элемента из кварцевого стекла методом химического травления через текстурированное молибденовое покрытие» является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны: разработаны технические решения формообразования чувствительного

элемента из кварцевого стекла. Работа соответствует критериям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), п.9 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ 9 января 2018 года и паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, в том числе пункту 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов» Автор диссертационной работы, Минкин Александр Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Диссертационная работа и отзыв на нее заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании Ученого совета Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий № 17 от 29.06.2020 г.

Директор Исследовательской школы химических
и биомедицинских технологий, д.х.н.



М.Е.Трусова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет

Адрес: Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Телефон: +7 (3822) 60-63-33

Адрес электронной почты: tpu@tpu.ru

Официальный сайт: <https://tpu.ru/>