

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»**

**Заключение диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02
по диссертации Минкина Александра Михайловича
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Диссертация «Технологические основы формообразования чувствительного элемента из кварцевого стекла методом химического травления через текстурированное молибденовое покрытие» по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ принята к защите «11» июня 2020 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом Д ПНИПУ.05.02, созданным по приказу ректора Пермского национального исследовательского политехнического университета от 13 сентября 2018 г. № 71-О в рамках реализации предоставленных ПНИПУ прав, предусмотренных абзацами вторым-четвертым пункта 3.1 статьи 4 Федерального закона от 23 августа 1996 г. N 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике» на основании распоряжения Правительства Российской Федерации от 23 августа 2017 г. N 1792-р.

Диссертация выполнена на кафедре «Охрана окружающей среды» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Кетов Александр Анатольевич, ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, кафедра «Охрана окружающей среды», профессор.

Официальные оппоненты:

1. Яценко Елена Альфредовна, доктор технических наук (05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор, ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет

(НПИ) имени М.И. Платова» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, заведующий кафедрой «Общая химия и технология силикатов»;

2. Кондрашова Наталья Борисовна, кандидат химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия), «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории многофазных дисперсных систем.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (г. Томск) (отзыв ведущей организации утвержден проректором по науке Мехман Сулейман оглы Юсубовым, заслушан на заседании Ученого совета Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий №17 от 19.06.2020 г. и подписан директором Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, доктором химических наук Мариной Евгеньевной Трусовой).

По теме диссертации соискателем опубликовано 10 научных трудов, в том числе 2 работы – в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени, и 2 работы – в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем научных трудах. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shaburova, N.A. Physical-Chemical Properties of Molybdenum Films Prepared with Magnetron Sputtering / N.A. Shaburova, T.D. Ratmanov, A.M. Minkin // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 3-8. (Scopus) (0,35 п. л., авт. 0,15 п. л.).

В данной работе соискателем приведено теоретическое и экспериментальное подтверждение влияния толщины защитного молибденового покрытия на качество формируемых элементов изделия на стеклянной подложке. Также показано влияние внутренних напряжений в молибденовом покрытии на его защитные свойства. Незначительные сжимающие напряжения оказывают положительный эффект на защитные свойства покрытия.

2. Механизмы образования точечных дефектов на поверхности кварцевого стекла при воздействии плавиковой кислоты на защитное молибденовое покрытие / А.М. Минкин, Д.Д. Ларионов, Т.Д. Ратманов, А.А. Кетов, Я.И. Вайсман //

Перспективные материалы. – 2017. – №6. – С. 41-49. (ВАК) (0,52 п. л., авт. 0,21 п. л.).

В данной работе соискателем приведены результаты исследования факторов, которые приводят к образованию точечных дефектов при глубоком травлении кварцевого стекла через защитное молибденовое покрытие. Разработана математическая модель диффузии плавиковой кислоты вдоль межзеренных границ защитного покрытия. На основании модели установлено, что глубина проникновения HF по границам зерен для покрытия толщиной более 1 мкм в течение одного часа составляет 0,6 мкм. Установлено, что степень текстурирования защитного покрытия вносит значительный вклад в образование пинголов на поверхности стекла при жидкостном травлении.

3. Effect of Target Erosion on Properties of Molybdenum Films / A.M. Minkin, N.A. Medvedeva, D.D. Larionov, A.A. Ketov, Ya. I. Vaisman // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92, №. 10. – P. 1359-1365. (ВАК, Web of Science, Chemical Abstracts, Scopus) (0,47 п. л., авт. 0,13 п. л.).

В работе представлены полученные соискателем результаты исследований структурных, механических и химических особенностей молибденового покрытия, полученного магнетронным распылением при стабилизации разряда по току и мощности. Показано, что глубина зоны выработки мишени, также оказывает влияние на структурные характеристики получаемых покрытий и способствует изменению их механических и химических свойств. Характерные изменения механических свойств покрытий, в целом, наблюдаются из-за уменьшения размера кристаллитов. Определены оптимальные условия распыления мишени: режим стабилизации по току и глубина эрозии более 1 мм, обеспечивающие снижение электрохимической коррозии покрытия.

4. Минкин, А.М. Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов молибдена на поверхности оксида кремния / А.М. Минкин // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 11. – С. 74-78. (ВАК) (0,29 п. л., авт. 0,29 п. л.).

В работе, на основе квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности была исследована структура и энергетическое состояние гидроксильной поверхности (001) α -кварца и поверхности, полученной после проведения процедуры релаксации. Данные поверхности были рассмотрены в качестве модельных для оценки энергии адсорбции атомов молибдена к подложке аморфного оксида кремния.

Энергия адсорбции молибдена на поверхности, полученной после проведения процедуры релаксации, а также на гидроксильной поверхности SiO_2 , составляет соответственно -3,29 эВ и -2,5 эВ. Также установлено, что молибден может взаимодействовать с гидроксильной поверхностью (001)

α-кварца с образованием комплекса $\equiv Si-O-Mo$ и выделением $1/2H_2$.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны и научно обоснованы технологические режимы формирования объемных структур из кварцевого стекла с использованием высокочистого текстурированного молибденового покрытия;

предложен оригинальный подход к последовательности технологических операций получения неорганических материалов сложной пространственной ориентации, связанный с применением процессов фотолитографии и химического травления с использованием текстурированного молибденового покрытия, а также наличием алмазно-абразивной обработки кромки деталей в сочетании с химическим травлением;

доказана перспективность использования направленного синтеза молибденового покрытия толщиной 1 мкм с ориентацией (211) и низким уровнем микродеформаций в зернах молибдена для получения объемных структур из кварцевого стекла методом химического травления в концентрированной плавиковой кислоте.

Теоретическая значимость исследования, обоснована тем, что:

установлено, что при образовании ориентированной пленки молибдена, независимо от условий магнетронного напыления значительное количество кристаллитов молибдена, сформированных на начальной стадии осаждения, будет иметь ориентацию (110); с ростом толщины пленки молибдена происходит смена начальной текстуры (110) на текстуру роста (211), при этом увеличение давления рабочего газа позволяет снизить толщину пленки молибдена, при которой происходит смена текстуры; наличие в молибденовом покрытии текстуры роста (211) повышает защитные свойства пленки от проникновения плавиковой кислоты;

использованы квантово-химическое моделирование с применением методов теории функционала электронной плотности, оригинальные математические модели оценки уровня пересыщения $\Delta\mu$ для процесса магнетронного распыления и работы образования трехмерных зародышей с ориентацией (hkl), что позволило теоретически определить влияние параметров распыления (давления газа, мощности разряда) на образование ориентированных молибденовых покрытий;

изложены условия синтеза молибденового покрытия; тенденции процессов адсорбции и ориентированного роста молибдена на аморфной подложке на

основании математического моделирования;

раскрыты закономерности влияния воздействия концентрированной плавиковой кислоты на структуру, механические и защитные свойства молибденового покрытия на основе экспериментальных данных;

изучены зависимости появления дефектов в виде ямок травления на поверхности стекла от микроструктуры и кристаллографической ориентации молибденового покрытия; установлены закономерности зарождения молибденового покрытия с ориентацией (110) и смены ориентации от (110) к (211) с ростом толщины покрытия от технологических параметров магнетронного распыления, таких как давление рабочего газа и мощность магнетронного разряда;

проведена корректировка математической модели, позволяющей определять размер и работу образования двухмерных или трехмерных критических зародышей, путем учета технологических параметров магнетронного распыления, которые входят в величину пересыщения, а также величины энергии адсорбции атомов молибдена на поверхности диоксида кремния.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны технологические режимы нанесения текстурированного молибденового покрытия и технология получения изделий сложной пространственной формы из аморфного высокочистого оксида кремния, которые **внедрены** на ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», что позволило повысить качество и снизить технологические потери при изготовлении чувствительных элементов, за счет рационального использования сырья, о чем имеется соответствующий акт внедрения №66/61-30-а;

создана технологическая схема группового формирования кварцевых чувствительных элементов акселерометра на тонкой стеклянной подложке диаметром 100 мм;

представлены практические рекомендации по осаждению пленок молибдена, которые позволяют исключить появление ямок травления на поверхности подложки и дефектов в виде надрезов, формирующихся на краях вытравленных структур.

Результаты диссертационного исследования Минкина А.М. могут быть использованы специалистами в области обработки неорганических материалов и рекомендованы к использованию на предприятиях, применяющих химические

процессы изменения состава, состояния, свойств и формы микрообработки в производстве высокочистых неорганических продуктов, например, АО «Российские космические системы», АО «Концерн Радиоэлектронные технологии», филиал ФГУП «ЦЭНКИ» - «НИИ Прикладной механики имени В.И. Кузнецова», АО «Научно-исследовательский институт физических измерений», ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для получения экспериментальных результатов использовалось современное оборудование и применялись стандартные и общепринятые методы исследования, с помощью которых были получены воспроизводимые и достоверные данные;

концепция проведения экспериментальных исследований базируется на использовании и обобщении передового опыта в области объемного травления изделий из высокочистых неорганических материалов;

установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования и их решении, в подготовке и проведении научных экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, личном участии в апробации результатов исследования, в формулировании основных выводов и подготовке публикаций по теме диссертации; **разработке** методики оценки защитных свойств пленки и уровня пересыщения при магнетронном распылении, а также стадий технологии группового формирования кварцевых чувствительных элементов акселерометра.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 09 января 2018 г. № 1-О: в ней изложены научно обоснованные технические и технологические решения и разработки в области изготовления изделий из неорганических материалов заданной формы и размеров, имеющие значение для развития технологий

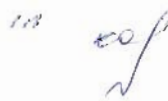

неорганических веществ в прецизионном производстве изделий из высокочистых неорганических продуктов.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, включающую исследования по п.п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов» паспорта научной специальности: 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

На заседании 10 сентября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить **Минкину Александру Михайловичу** ученую степень *кандидата технических наук* (протокол заседания №5).

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за присуждение ученой степени – 15, против присуждения ученой степени – 0.

Председатель диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02,
д-р техн. наук, профессор


У.05.02,


Рудакова Л.В.

Ученый секретарь дисс.
канд. техн. наук, доцент

Калинина Е.В.

«22» сентября 2020 г.