

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Снежко Николая Юрьевича «Создание и исследование функциональных наноструктурных композиционных покрытий  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  и  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ », представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Прозрачные проводящие наноструктурные покрытия находят широкое применение в современной электронике, в космических и энергосберегающих технологиях. К таким покрытиям относятся композиционные пленки типа  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ , а в качестве подслоя применяют  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , которые в основном наносятся магнетронным и электронным напылением, а также газофазным осаждением. К недостаткам этих методов можно отнести использование вакуума, сложность технологий, дороговизна оборудования и исходных материалов, используемых для покрытий. В связи с широкой востребованностью таких покрытий возникает необходимость разработки недорогого метода их изготовления. В связи с этим диссертационная работа Снежко Николая Юрьевича, направленная на получение функциональных композиционных покрытий  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  и  $\text{ZrO}_2$ , легированных Y, Ba, Ma, Ni новым экстракционно-пиролитическим методом вне всякого сомнения актуальна.

Диссертационная работа изложена на 136 страницах, состоит из введения, шести глав и выводов. По тексту содержится 47 рисунков и 23 таблицы. Библиография включает 145 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель и определены задачи исследования. Сформулированы научная новизна, основные положения, выносимые на защиту, и практическая значимость полученных результатов.

Обзор литературы (глава 1) достаточно полно отражает состояние научных разработок в исследуемой области. В литературном обзоре рассмотрены прозрачные проводящие материалы, в частности легированные  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ , тройные соединения и многокомпонентные оксиды. Представлены методы получения пленок прозрачных оксидных соединений, в том числе процесс испарения в вакууме, магнетронное напыление на постоянном токе, высокочастотное магнетронное напыление, среднечастотное магнетронное напыление, ионно-лучевое распыление, метод физического осаждения паров и химического осаждением паров. Указано, что для нанесения на большие поверхности целесообразно использовать растворные методы, которые включают методы спрей-пиролиза, центрифугирование (спин-коатинг). Рассмотрены области применения прозрачных проводящих оксидных покрытий и возможности улучшения их свойств за счет нанесения подслоя.

Во второй главе в качестве прозрачного диэлектрического подслоя предложен  $ZrO_2$ , который по своим оптическим характеристикам устраняет потери на отражение и повышает адгезию покрытия к стеклу. Рассмотрены различные методы его нанесения.

В третьей главе описан экстракционно-пиролитический метод получения оксидных покрытий. Представлена принципиальная схема получения пленок  $In_2O_3(SnO_2)$  и  $ZrO_2$  экстракционно-пиролитическим методом. Показаны технологические приемы экстракции In и Sn из растворов неорганических солей карбоновыми кислотами отделение органических фаз (экстрактов) от водных. Представлены кривые термического разложения карбоксилатов In, Sn и Zr. Установлено, что формирование оксидов металлов происходит практически одновременно в узком температурном интервале. Предложена методика приготовления растворов прекурсоров с заданным соотношением компонентов. Экстракционно-пиролитическим методом были получены прозрачные покрытия  $ZrO_2(Y_2O_3)$  на стекле, которые использовались в качестве подслоя. Для создания равномерного слоя применена схема центрифугирования подложки со скоростью 1500-3000 об/мин. с последующей сушкой при 100-130°C до удаления свободной и химически связанной воды. При этом толщина покрытия составляла 30-35 нм.

В четвертой главе представлены зависимости поверхностного сопротивления покрытия от толщины в пределах от 300 до 900 нм и температуры пироллиза от 450 до 600°C. Установлено, что повышение температуры термообработки приводит к значительному снижению поверхностного сопротивления. Проведена оптимизация технологических процессов при варьировании температуры, времени пироллиза и толщины покрытия. На основе экспериментальных данных и теоретических расчетов определены приемлемые условия получения прозрачных проводящих покрытий. Также показано, что с повышением температуры отжига с 400 до 600°C происходит снижение размера зерна с 25 до 6 нм в результате рекристаллизации оксидных пленок, а с увеличением толщины покрытия с 300 до 600 нм происходит рост зерен с 6 до 30 нм.

Представлены результаты исследований элементного состава покрытий, полученных экстракционно-пиролитическим и вакуумным магнетронным распылением мишени, результаты измерений коэффициента пропускания, которые показали, что пленки характеризуются 80%-ным и более коэффициентом пропускания света в видимом диапазоне. По результатам рентгенофазового анализа видно, что покрытия оксида индия-олова состоят из смешанной фазы, а не одной, что является важной характеристикой для проводящих электродов.

Показано, что введение подслоя  $ZrO_2$  способствует дополнительному снижению поверхностного сопротивления покрытия до 200 Ом/□ и повышает их прозрачность. Кроме этого были исследованы характеристики покрытия  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученных экстракционно-пиролитическим

методом. Установлено, что коэффициент теплопроводности стекла с покрытием  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в 1,5-2 раза ниже, чем стекла без покрытия. Исследовано влияние легирующих элементов в покрытии на теплопроводность стекол с покрытием.

Научную новизну работы составляют следующие положения:

1. Впервые экстракционно-пиролитическим методом получены композиционные покрытия в виде прозрачных проводящих покрытий  $In_2O_3(SnO_2)$  на подслое  $ZrO_2(Y_2O_3)$ .

2. Отработана методика снижения поверхностного сопротивления покрытий от 1 МОм/□ до 500 Ом/□ с прозрачностью более 90 % в видимой области сектора в оптимальных условиях температуры отжига 550°C и продолжительностью 30 мин при толщине покрытия 300 нм.

3. Установлена закономерность влияния буферного слоя  $ZrO_2(Y_2O_3)$  на снижение поверхностного сопротивления покрытия  $In_2O_3(SnO_2)$  до 200 Ом/□.

4. Показано, что происходит снижение теплопроводности стекла в 1,5- 2 раза с покрытиями  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2(NiO)$  и  $ZrO_2(MgO)$  толщиной 300-450 нм, полученными экстракционно-пиролитическим методом.

5. Показано, что покрытия  $ZrO_2(Y_2O_3)$  толщиной 100 нм, полученные после пиролиза при 350°C, могут быть использованы для защиты СВЧ плат.

Диссертационная работа завершается выводами, полностью отражающим основные результаты и уровень новизны работы.

Автореферат и опубликованные труды достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации и автореферате введены некоторые сокращения без их расшифровок и имеется ряд опечаток.

2. В работе говорится, что экстракционно-пиролитический метод получения композиционных покрытий в виде прозрачных проводящих покрытий  $In_2O_3(SnO_2)$  на подслое  $ZrO_2(Y_2O_3)$  дешевле, применяемых методов в настоящее время, но экономической оценки в диссертации не представлено. А процесс нанесения покрытий данным методом представляется довольно сложным процессом.

3. В диссертации оговаривается, что применение подслоя  $ZrO_2(Y_2O_3)$  приводит к повышению адгезии покрытия, но каких-либо результатов исследования в данном направлении в работе нет.


4. В четвертой главе утверждается, что на основе экспериментальных данных и теоретических расчетов определены оптимальные условия получения прозрачных проводящих покрытий, но они не могут быть оптимальными, т.к. не обеспечивают требуемые характеристики покрытий, получаемых известными способами.

5. В работе говорится, что данный метод позволяет наносить покрытия на большие поверхности, но не раскрывается технология их нанесения.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы Снежко Н.Ю., выполнившего работу по созданию и исследованию

наноструктурных композиционных покрытий  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  и  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  экстракционно-пиролитическим методом и оценке возможностей его практического применения. Работа соответствует п.8 Положения о порядке присуждения научным и научно-педагогическим работникам ученых степеней, поскольку в ней изложены научно-обоснованные теоретические и технические решения проблем получения прозрачных проводящих покрытий, а ее автор, Снежко Николай Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Официальный оппонент  
профессор,  
заведующий кафедрой  
летательных аппаратов  
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный  
аэрокосмический университет  
имени академика М. Ф. Решетнева»,  
доктор технических наук

  
А.Е. Михеев  
05.12.2014г

Подпись Михеева Анатолия Егоровича заверяю:

Начальник УК





Почтовый адрес: 660001, Красноярск, ул. Менжинского, д. 8, кв. 62  
телефон: 244-01-31  
эл.адрес: michla@mail.ru