

ОТЗЫВ

официального оппонента Михеева Анатолия Егорович
на диссертацию **Воронина Антона Сергеевича**
на тему «Формирование серебряных микросетчатых прозрачных
проводящих покрытий при помощи самоорганизованных
шаблонов и композиты на их основе»
по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные ма-
териалы на соискание ученой степени кандидата технических наук

Создание новых материалов, таких как проводящие полимеры, металличе-
ские нанопроводники, углеродные нанотрубки, 2D кристаллы, открывает
перспективы перехода электроники на новую элементную базу. Главным до-
стоинством таких материалов является возможность формирования устройств
электроники на гибких носителях при помощи печатных методов, что позволит
значительно уменьшить затраты на их производство и расширить функцио-
нальность.

Будущее оптоэлектроники во многом зависит от применения прозрачных
проводящих покрытий (ППП), сочетающих в себе гибкость, малое поверхност-
ное сопротивление и высокую оптическую прозрачность. Применение таких
материалов позволит снизить потери в солнечных элементах на основе органи-
ческих соединений, и повысить КПД с 17-19% до 22% и более.

В настоящее время наиболее распространенным решением этой задачи
являются покрытия, выполненные на основе проводящих оксидов металлов,
например, оксида индия легированного оловом. Наряду с очевидными достоин-
ствами, таких как высокая химическая и термическая стабильность, низкое по-
верхностное сопротивление, существуют и ряд недостатков. Это высокие эконо-
мические затраты при производстве, существенная потеря прозрачности в
ИК области спектра, хрупкость и необходимость высокотемпературной обра-
ботки, что несовместимо с гибкой электроникой.

Альтернативные прозрачные проводящие покрытия представлены широ-
ким классом материалов: углеродные нанотрубки, графен, металлические нано-
провода, сетчатые микро и наноструктуры, которые уже частично удовле-
творяют требования гибкой электроники, но также имеют существенные недо-
статки, которые заключаются в высоком поверхностном сопротивлении и сто-
имости их изготовления.

Диссертационная работа Воронина А.С. посвящена разработке способа
получения микросетчатых прозрачных проводящих покрытий при помощи
шаблонов, формируемых в рамках процессов самоорганизации, получению
композиционных покрытий с квазисплошной структурой на основе серебряных
микросеток и углеродных наноматериалов и исследованию их свойств.

Наиболее значимыми результатами диссертации следует признать проде-
монстрированную возможность использования растресканных пленок кремне-
зема в качестве шаблонных структур для формирования микросетчатых про-
зрачных проводящих покрытий и управления морфологией растрескивания
пленок кремнезема посредством вариации рН и толщины жидкой пленки золя,

что позволило в широком диапазоне варьировать средний размер ячейки (от 40,1 до 164,2 мкм) и ширину трещины (от 0,8 до 18 мкм), позволяющих изменять долю площади, занимаемой сеткой трещин от 3,5% до 29%.

Практическая значимость работы, проведенной Ворониным А. С., заключается в разработке методики, позволяющей формировать микросетчатые прозрачные проводящие покрытия и композиты на их основе на полимерных подложках большой площади в рамках подхода «bottom up». Покрытия характеризуются низким поверхностным сопротивлением ($< 15 \text{ Ом}/\square$) и высокой прозрачностью ($> 80\%$). Способ является низкочеловеческой альтернативой современным литографическим подходам в задачах создания электродных систем для приложений гибкой и традиционной оптоэлектроники: солнечные элементы (полимерные и кристаллические), светодиоды, сенсорные панели и т.д. В настоящее время на основе разработанного диссертантом способа ведется организация пилотного производства гибких электрохромных сэндвич структур, совместно с компанией «iGlass Technology».

Новыми научными результатами, полученными автором, являются:

- предложено использование растресканных пленок кремнезема в качестве шаблонных структур для формирования серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий;
- посредством суперпозиции сетчатых структур различной природы получены квазисплошные композиционные покрытия одностенные углеродные нанотрубки / серебряная микросетка;
- получены композиционные сетчатые покрытия типа «ядро-оболочка», имеющие поверхностное сопротивление $0,7 \text{ Ом}/\square$ при прозрачности 92,8%.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается корректным использованием теоретических методов обоснования полученных результатов, обеспечивается большим количеством проведенных экспериментов с применением современных средств и методик проведения исследований, повторяемостью результатов, подтверждаемых статистической обработкой, публикациями в рецензируемых журналах.

Диссертация содержит 182 с. основного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 240 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, достоверность полученных результатов и приведены основные результаты выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрено современное состояние исследований в области получения прозрачных проводящих покрытий. На основе комплексного анализа результатов в данной области исследований была сформулирована цель работы.

Во второй главе рассмотрен синтез растресканных пленок кремнезема, пригодных для использования в качестве шаблонов для создания микросетчатых прозрачных проводящих покрытий. Установлена возможность управления морфологией растрескивания пленок кремнезема посредством вариации рН,

толщины пленки и модификацией зольей глицерином, что позволило изменять долю площади, занимаемой сеткой трещин, от $3,5 \pm 1,2\%$ до $29,7 \pm 9,1\%$.

В третьей главе приведены результаты магнетронного напыления серебра на самоорганизованные шаблоны и результаты исследования свойств полученных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий. Покрытия, полученные при помощи самоорганизованных шаблонов, имеют малое поверхностное сопротивление и высокую прозрачность, обладают высокой устойчивостью к механическим и термическим воздействиям, сохраняя функциональность при малой величине радиуса изгиба (5 мм) и высоких температурах нагрева (> 200 °С).

В четвертой главе продемонстрирована возможность получения квазисплошных композиционных покрытий одностенные углеродные нанотрубки/серебряная микросетка, покрытия имеют поверхностное сопротивление $8,8$ Ом/□ (шаблон E) и $52,1$ Ом/□ (шаблон F) и прозрачность $82,7\%$ и $91,8\%$ соответственно.

Получены композиционные покрытия типа «ядро-оболочка», посредством гальванического наращивания меди на серебряные микросетчатые заготовки, что позволяет существенно уменьшать поверхностное сопротивление композиционных покрытий относительно микросетчатых заготовок. Композиционное покрытие, полученное при помощи шаблона F, характеризуется поверхностным сопротивлением $0,7$ Ом/□ при прозрачности $92,8\%$, что является на настоящий момент рекордным сочетанием параметров, для различных типов прозрачных проводящих покрытий.

Получены коррозионностойкие композиционные покрытия восстановленный оксид графена/серебряная микросетка. Тонкая пленка восстановленного оксида графена конформно покрывает серебряную микросетку, ингибируя коррозионные процессы в агрессивных средах. Покрытия характеризуются стабильностью по отношению к процессам химической (4% р-р Na₂S) и электрохимической коррозии.

Диссертацию завершает заключение, в котором приведены основные результаты проделанной работы.

По теме диссертации автором опубликовано 11 научных работ, из них 5 – в рецензируемых изданиях по списку ВАК, получено 2 патента в которых материалы диссертации отражены достаточно полно. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе не приведены гистограммы распределения частиц кремнезёма по размеру, что позволило бы связать размер частиц с расчетной величиной Лапласова давления, являющегося основной причиной трещинообразования, и количественно характеризовать шаблоны с точки зрения величины механических напряжений. Также не показана зависимость трещинообразования от пористости пленок.

2. В диссертации не представлены данные по адгезии серебряной микросетки к различным подложкам (стекло, ПЭТ), являющейся одной из важнейших эксплуатационных характеристик, определяющей потенциальную применимость разрабатываемых прозрачных проводящих покрытий.

3. При указании величины поверхностного сопротивления микросетчатых покрытий автор не учитывает погрешность измерений, однако в случае с пленками углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена приведены величины учитывающие погрешность измерений, хотелось бы понять, чем это обусловлено.

4. Замечания, относящиеся к тексту диссертации. Некоторые разделы текста скомпонованы неудачно, в диссертации и автореферате имеются различия в названиях рисунков, присутствуют грамматические, пунктуационные и стилистические ошибки. В автореферате имеется не удачная компоновка разделов, так страницы 5 и 23 заканчиваются названием абзацев.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

Общее заключение по диссертации.

Диссертация Воронина Антона Сергеевича соответствует специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы, имеет внутреннее единство и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задачи формирования серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий при помощи самоорганизованных шаблонов и композитов на их основе, имеющей существенное значение в области разработки новых технологических процессов производства и изучения структуры и свойств покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, полученных методом порошковой металлургии или другими способами.

Диссертация соответствует требованиям п.9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Воронин Антон Сергеевич достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
профессор кафедры
«Летательные аппараты»
Сибирского государственного
аэрокосмического университета
имени академика М.Ф. Решетнева

Михеев Анатолий
Егорович

Подпись Михеева А.Е. заверяю
Начальник УК



Бобкова Л.И.

05.05.2012

Почтовый адрес: 660037, Российская Федерация, Красноярский край, город Красноярск, проспект имени газеты Красноярский рабочий, 31; а/я 1075

Телефон сот.: +7-950-408-28-96

Телефон раб.: +7-391-262-95-61