

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сунь Чжилэй «Закономерности формирования пленок оксинитридов титана методом магнетронного распыления, их структурные особенности и свойства», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы.

Диссертационная работа соискателя направлена на исследование формирование пленок оксинитридов титана ($N\text{-TiO}_2$) методом реактивного магнетронного распыления. Данная тема является актуальной, так как пленки на основе TiO_2 имеет хорошие перспективы использоваться для фотокатализа, в биологии, солнечной энергетике, самоочистки и др. Конкретное применение пленки обычно зависит от ее фазового состава, фотокаталитической активности и смачиваемости. Легирование азотом и отжиг являются популярными способами улучшения свойства пленок TiO_2 , однако их совместное влияние на TiO_2 мало изучено. Фундаментальное понимание механизмов изменений структуры и свойств важно для развития методик формирования пленок на основе азотсодержащего оксида титана.

Общая методология и методика исследования.

Выбранные и использованные в работе методики исследований, соответствуют современному уровню науки и техники, что достигалось разносторонним подходом к решению поставленной цели и задач. Используемое автором измерительное оборудование, прецизионные экспериментальные методики по подготовке исследуемых образцов, а также методы математического моделирования соответствуют современным стандартам качества, предъявляемым к научным исследованиям. Полученные экспериментальные данные обрабатывались методами математической статистики с использованием специального программного обеспечения.

Диссертационная работа Сунь Чжилэй состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 237 наименований. Диссертация включает 154 страницы текста, содержит 15 таблиц, 85 рисунков и списка литературы из 237 наименований

Целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования пленок оксинитридов титана методом реактивного магнетронного распыления и исследование особенностей их структуры и свойств в зависимости от режимов осаждения и последующего термического отжига. Задачи, поставленные в диссертационной работе, полностью соответствуют цели.

Содержание работы.

Во введении приведено обоснование актуальности и степень разработанности темы исследования, сформированы цель и задачи исследования, защищаемые положения, научная новизна, практическая ценность работы. Представлены сведения о публикациях и апробации результатов работы.

В первой главе диссертации приводится обзор литературных данных, посвященный проблемам контроля структуры пленок TiO_2 и азотсодержащих пленок N-TiO_2 . Определены направления и методы модификации структуры и свойств пленок оксидов титана.

Во второй главе автор описывает технологическое оборудование для осаждения пленок и методы исследования структуры и свойств пленок. Приведены режимы осаждения и отжига пленок, описан принцип диагностики плазмы методом зонда Ленгмюра и представлены результаты измерения температуры электронов, плотности ионов, температуры подложки при различных режимах осаждения пленки.

В третьей главе автор приводит результаты исследования структуры и свойств пленок оксинитридов титана, осажденных при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$. Легирование азотом и последующий отжиг приводят к сосуществованию фаз анатаза и рутила в пленке. Установлено, что ширина запрещенной зоны E_g и краевой угол смачивания (WCa) отожженных пленок уменьшаются с увеличением уровня легирования пленки азотом. Отожженная пленка TiON 1-3 одновременно демонстрирует двухфазовую структуру, высокую шероховатость, отношение площади поверхности, а также самое низкое значение ширины запрещенной зоны и WCa .

В четвертой главе приведены результаты исследований пленок, полученных при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$. С увеличением соотношения концентрации газов N_2/O_2 от 0 до 3, фазовый состав изменяется от анатаза до рутила. Одновременно наблюдалось существенное уменьшение степени кристалличности. На основе полученных в работе, и известных данных, предложена модель фазового перехода, вызванного локальным напряжением. Было подтверждено образование локальных состояний в запрещенной зоне, связанных с внедренными атомами азота, и определен главный фактор, влияющий на смачиваемость пленок.

В пятой главе представлены результаты исследований пленок, осажденных динамическим напылением. С увеличением температуры отжига объемная доля анатаза в пленке TiON 1.5-1 уменьшается от 25% до 0%, а объемная доля рутила увеличивается до 100%. Показано, что динамическое напыление позволяет получить пленку с высокой долей рутила при низком расходе азота. Обсуждается влияние аргона - рабочей компоненты в составе

газовой атмосферы и отрицательного смещения на подложке, на увеличение скорости осаждения, интенсивности бомбардировки частицами при образовании аморфной пленки.

Оценивая диссертационную работу Сунь Чжилэй считаю необходимым отметить следующее.

1) Теоретическая значимость работы заключается в том, что полученные данные способствуют установлению взаимосвязи между структурой и свойствами пленок оксинитридов титана N-TiO₂. В работе разработаны режимы получения пленки с различной кристаллической структурой: от аморфной до 100% рутила. Предложена модель фазового перехода в TiO₂, вызванного локальным напряжением. Выполнен анализ влияния структурных параметров на значения E_g и WCa в результате роста соотношения расхода N₂/O₂ в плазме и последующего отжига.

2) Практическая значимость работы. Представленные в работе данные являются основой для разработки технологии формирования азотсодержащих покрытий на основе оксида титана. Подготовленные N-TiO₂ пленки могут быть использованы в различных областях электроники, солнечной энергетики, фотокатализе, в качестве самоочищающейся пленки, и для модифицирования поверхности медицинских имплантатов.

3) Новизна диссертационной работы.

Новизна диссертационной работы заключается в следующих полученных зависимостях и установленных закономерностях.

1). Добавка азота в плазму приводит к снижению количества связей анатаза и увеличению содержания рутила в отожженных пленках, полученных при удельной мощности разряда 2,7 Вт/см². Увеличение соотношения N₂/O₂ не оказывает существенного влияние на фазовый состав.

2). Установлено монотонное уменьшение WCa угла смачивания с увеличением соотношения N₂/O₂ на отожженных пленках, полученных при удельной мощности 2,7 Вт/см².

3). Предложена модель фазового перехода, вызванного локальными напряжениями в легированных азотом пленках (уменьшение доли анатаза от 100% до нуля) с ростом удельной мощности до 5,4 Вт/см² и увеличением соотношения N₂/O₂ от 0 до 3.

4). В-четвертых, при удельной мощности 5,4 Вт/см² определены:

- условия формирования пленки заданного фазового состава при удельной мощности 5,4 Вт/см²;

- особенности формирования примесных уровней энергии в запрещенной зоне диоксида титана;

- причина изменения контактного угла смачивания в зависимости от соотношения N_2/O_2 и отжига.

5). Установлен синергетический эффект в режимах получения пленок, заключающийся в том, что последовательное напыление в режиме $5,4 \text{ Вт/см}^2 \rightarrow 8,1 \text{ Вт/см}^2$ позволяет получить пленку с высоким содержанием рутила (75%) и высокой кристалличностью при более низком расходе N_2 , чем при отдельном напылении при мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$ или $8,1 \text{ Вт/см}^2$.

4) Степень обоснованности и достоверности заключений, научных положений и выводов. Положения, вынесенные на защиту, обоснованы результатами, представленными в работе. Автор использует современные методики исследования и общепринятые инструменты, а также методы статистической обработки результатов измерений. Полученные результаты не противоречат данным, представленным в литературе.

Результаты диссертационной работы, опубликованы в 12 научных работах, из них 4 статьи в журналах из списка ВАК, 6 статей в журналах, индексируемых издательствами Web of Science/ Scopus.

5) Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности. Материалы диссертации и автореферата соответствуют формуле специальности и пунктам 1, 3 и 4 паспорта научной специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Замечания по диссертации.

1. В работе использовались 2 комплекта технологического оборудования для формирования пленок, УВН-200МИ и ТИОН-2М. В диссертации и автореферате не приводится сравнение структуры и свойств покрытий, осажденных с использованием этих двух установок. Этот сравнительный анализ представляет большой интерес.
2. Следует отметить отсутствие в диссертации раздела, посвященного сравнительному анализу структуры и свойств пленок, сформированных при различных значениях удельной мощности. Более того, система обозначений образцов в диссертации усложняет проведение подобного анализа. Образцы, осажденные при различных значениях удельной мощности (стр. 51 и стр. 81 диссертации) обозначены одинаковым образом.
3. Провал в области 500 - 600 нм в спектрах пропускания пленок (рис. 4-8 диссертации, рис. 17 автореферата), коэффициент пропускания в котором уменьшается на 20-25 %, связан, в основном, со стехиометрией и определяется междоузельными ионами титана Ti^{3+} . К сожалению, в диссертации отсутствует анализ его параметров в зависимости от режимов

получения пленок, результаты которого могут позволить оптимизировать режимы.

4. Отсутствует анализ спектров пропускания в области энергии квантов, меньшей ширины запрещенной зоны TiO_2 . В значениях коэффициента пропускания в этой области также регистрируется провал (рис.4.9 диссертации, рис.17 автореферата), параметры которого (величина и энергия в минимуме) изменяются в зависимости от типа пленок. Полосы поглощения в этой области могут быть обусловлены хемосорбированными газами.
5. В диссертации и автореферате имеется ряд стилистических погрешностей и описок. Например, на стр. 105 диссертации автор ссылается на «...таблицу 2...», которая отсутствует; стр. 7 автореферата и стр. 8 диссертации «...работа состоит из ... четырех глав...» (работа состоит из 5 глав); Смысл предложения (стр. 75 диссертации) «Пленка TiON 1-1 представляет минимальную энергию запрещенной зоны, наверно из-за более высокой плотности, что соглашается с ее наивысшим показателем преломления» трудно понимаемый.
6. Замечания по оформлению:
 - отсутствуют выводы по главам 1 и 2, а после главы 3 не Выводы, а Заключение;
 - название параграфа 1.25, стр 23 «Влияние температуры пленки» - на что?
 - подписи к рисункам 1.5 и 1.6 (стр. 15) «График зависимости...», должна быть «Зависимость
 - на стр. 10 выражение «Улучшение каталитической зависимости за счет сужения запрещенной зоны" - не объяснено, что изменится в процессе фотокатализа при меньшей ширине запрещенной зоны.
7. Отсутствуют ссылки на работы в области фотокатализа хорошо известных в научном мире коллективов российских ученых из Института катализа СО РАН и кафедры фотоники Института физики при Санкт –петербургском университете.

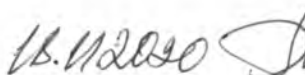
Заключение. Указанные замечания не касаются основных результатов и выводов, не затрагивают принципиального существа диссертационной работы и не снижает высокую оценку проведенного исследования. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Сунь Чжилэй соответствует требованиям п.8 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Основываясь на вышеизложенном, считаю, что диссертационная работа «Закономерности формирования пленок оксинитридов титана методом магнетронного распыления, их структурные особенности и свойства» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, а её автор Сунь Чжилэй заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Профессор, заведующий лабораторией
радиационного и космического
материаловедения, «Томский государственный
университет управления и радиоэлектроники»,
доктор физико-математических наук



Михайлов Михаил Михайлович

Юридический адрес: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный
университет систем управления и радиоэлектроники»

634050, г. Томск, пр. Ленина 40

e-mail: membrana2010@mail.ru

Тел.: +7 (3822) 51-05-30

Подпись профессора М.М. Михайлова заверяю,

Ученый секретарь



Прокопчук Елена Викторовна

