

## ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.03 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.**

Развитие науки в последнее время привело к широкому использованию ионно-плазменных технологий для модификации поверхности материалов и формирования тонких плёнок с уникальной структурой и набором свойств. Бинарные и тройные соединения титана (оксиды и оксинитриды) занимают особое место среди других покрытий, благодаря хорошим перспективам применения в солнечной энергетике, деградации загрязняющих веществ, в силу их фотокаталитической активности и настраиваемой смачиваемости. Высокая фотокаталитическая активность пленки на основе диоксида титана, в сочетании с гидрофильной поверхностью может сделать её пригодной для самоочищающегося применения с разложением поглощенных примесей активными формами кислорода (АФК) в состоянии полного контакта с водой, что позволяет ожидать улучшение свойств пленки  $\text{TiO}_2$  с фазами анатаза и рутила для биомедицинского применения.

Диссертационная работа соискателя посвящена актуальной теме физики поверхности и тонких пленок: установление закономерностей формирования покрытий оксинитридов титана ( $\text{N-TiO}_2$ ) методом реактивного магнетронного распыления и анализ особенностей их структуры и свойств в зависимости от режимов осаждения и последующей термической обработки.

Поставленные задачи, в рамках выбранной темы, не относятся к тривиальным, поскольку для получения тонких пленок и установления закономерностей формирования их структурно-фазового состава и физико-химических свойств в зависимости от условий осаждения требует решения задачи установления параметров плазмы в зависимости от режимов распыления и установления закономерностей влияния отжига на структурно-фазовые характеристики и свойства  $\text{N-TiO}_2$  покрытий и проведения комплексного анализа экспериментальных данных с целью установления особенностей влияния изменения соотношения азот/кислород в рабочей атмосфере газового разряда составе плазмы и термической обработки на структуру, оптические характеристики, параметры запрещенной зоны и смачиваемость пленок.

В настоящей работе предложены новые пути решения вышеперечисленных задач, что свидетельствует об актуальности и важности выполненных исследований.

### **Содержание работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 237 наименований.

В первой главе диссертации приводится обзор литературных данных, посвященный проблемам контроля структуры пленок N-TiO<sub>2</sub>, осажденных методом реактивного магнетронного распыления, и их практического применения. Определены направления и методы модификации структуры и свойств азотсодержащих пленок оксидов титана.

Во второй главе приведено описание и основные параметры технологического оборудования для осаждения N-TiO<sub>2</sub> пленок, диагностика плазмы, описана технология последующего отжига полученных образцов, описаны методы исследования физико-химических характеристик осажденных покрытий. Приводятся результаты исследования параметров плазмы в зависимости от режимов распыления.

Третья глава диссертации содержит результаты исследований структурных особенностей и свойств пленок TiO<sub>2</sub> и N-TiO<sub>2</sub>, осажденных при удельной мощности 2,7 Вт/см<sup>2</sup>. Методами комбинационной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции исследована структура и фазовый состав сформированных покрытий. Показано, что присутствие азота в составе рабочего газа приводит к снижению степени кристалличности и увеличению доли анатаза в составе пленки. Последующий термический отжиг пленки TiO<sub>2</sub> приводит к фазовым переходам аморфное состояние → анатаз и анатаз → рутил, а зерна анатаза со средним размером 42 нм образуются в результате укрупнения частиц вследствие нагрева. В пленках N-TiO<sub>2</sub> формируются NO-связи и эти пленки содержат внедренные атомы азота в форме оксидов, преимущественно в области межзёренных границ. Показано, что термический отжиг несущественно влияет на ширину запрещенной зоны азотсодержащих пленок оксидов титана и приводит к уменьшению контактного угла смачивания (Wca) на 55–85%. Легирование азотом способствует образованию кислородных вакансий в осаждаемой пленке, что приводит к уменьшению WCa с ростом соотношения N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

В четвертой главе представлены результаты исследований структурных особенностей и свойств пленок TiO<sub>2</sub> и N-TiO<sub>2</sub>, осажденных при мощности разряда 5,4 Вт/см<sup>2</sup>. При этом значении удельной мощности пленка TiO<sub>2</sub> является однофазной и имеет структуру анатаза, в то время как пленка N-TiO<sub>2</sub>, являясь также однофазной, состоит из фазы рутила. Увеличение соотношения N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в составе рабочего газа приводит к фазовому переходу анатаз → рутил, изменению преимущественной ориентации зерен анатаза и монотонному уменьшению размера зерна, что объясняется эффектом блокировки эпитаксиального роста зерен TiO<sub>2</sub> NO-связями. Отжиг недостаточно эффективно меняет зонную структуру осажденных пленок.

В пятой главе представлены результаты исследований структурных особенностей и свойств пленок TiO<sub>2</sub> и N-TiO<sub>2</sub>, осажденных динамическим напылением. С увеличением температуры отжига N-TiO<sub>2</sub> пленок объемная доля анатаза уменьшается до 0%, а объемная доля рутила увеличивается до 100 %. Приводятся данные о влиянии температуры отжига и состава рабочего газа на оптические характеристики и ширину

запрещенной зоны пленок. Исследуется, также, влияние аргона в составе рабочего газа на структуру и свойства осажденных пленок.

В заключении приводятся основные результаты и выводы по работе.

Оценивая диссертационную работу Сунь Чжилэя считаю необходимым отметить следующее.

### **1) Научная значимость и практическая ценность.**

Во-первых, в диссертации показано, что осаждение пленок N-TiO<sub>2</sub> методом реактивного магнетронного распыления при удельной мощности 2,7 Вт/см<sup>2</sup> в среде кислорода приводит к формированию двухфазной структуры TiO<sub>2</sub> в форме анатаз+рутил, при этом увеличение содержания азота в составе рабочей атмосферы существенно не меняет фазовый состав выращенной пленки.

Во-вторых, в работе представлены результаты, демонстрирующие, что изменение отношения N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в плазме от 0 до 3 приводит к уменьшению доли анатаза в составе пленок, выращенных при удельной мощности 5,4 Вт/см<sup>2</sup>, от 100% до 0%. Предложена модель фазового перехода анатаз-рутил, в N-TiO<sub>2</sub> пленке обусловленного ростом содержания азота в составе рабочего газа.

В-третьих, в диссертации установлено, что динамическое осаждение в режиме 5,4 Вт/см<sup>2</sup> + 8,1 Вт/см<sup>2</sup> позволяет получить пленку с более высоким содержанием рутила в пленке (75%) при низком соотношении N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, в сравнении с осаждением при мощности либо 5,4 Вт/см<sup>2</sup> (<9%) либо при мощности 8,1 Вт/см<sup>2</sup> (<15%).

В-четвертых, на основе результатов анализа экспериментальных данных установлены взаимосвязи между структурой и свойствами пленок N-TiO<sub>2</sub>; предложен механизм фазового перехода, установлено изменения ширины запрещенной зоны и смачиваемости пленок в результате роста содержания азота в составе плазмы и последующего термического воздействия.

В-пятых, в практическом смысле, представленные в работе данные являются основой для разработки технологии формирования азотсодержащих покрытий на основе оксида титана, которые могут быть использованы в различных областях электроники, солнечной энергетики, фотокатализе, в качестве самоочищающейся пленки, и для модифицирования поверхности медицинских имплантатов.

### **2) Степень обоснованности и достоверности заключений, научных положений, выводов и рекомендаций.**

Достоверность экспериментальных и теоретических подходов обусловлена использованием современных экспериментальных методов, общих положений и теоретических принципов, необходимых для анализа экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов подтверждается тем, что полученные новые результаты не противоречат, а уточняют ранее известные данные. Положения, выносимые на защиту, обоснованы в выводах диссертационной работы.

Результаты исследований, представленных в диссертации, опубликованы в 12 работах из них 4 статьи в журналах из списка ВАК, 8 статей в зарубежных журналах с высоким импакт-фактором, а также представлены на российских и зарубежных научных конференциях.

3) **Научная новизна работы** заключается в установлении взаимосвязи между структурой и свойствами пленок N-TiO<sub>2</sub>, в моделировании механизмов фазового перехода, установлении изменения ширины запрещенной зоны и смачиваемости пленок в результате роста содержания азота в составе плазмы и последующего термического воздействия.

4) **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.**

В разделе 5.2 диссертации (стр. 119), где приводится описание условий осаждения, недостаточно подробно описан режим отрицательного потенциала смещения. Какой тип смещения? Отсутствуют данные, касающиеся формы и параметров напряжения смещения.

Следует отметить не очень удачную систему обозначения образцов в диссертации. Образцы, осажденные при удельной мощности 2,7 Вт/см<sup>2</sup> (стр. 51 диссертации) и образцы, осажденные при удельной мощности 5,4 Вт/см<sup>2</sup> (стр. 81 диссертации) обозначены одинаковым образом. Это усложняет чтение диссертации.

В тексте диссертации и автореферата имеется ряд описок. Например, на стр. 105 диссертации автор ссылается на «...таблицу 2...», которой нет; стр. 7 автореферата и стр. 8 диссертации «...работа состоит из ... четырех глав...». В действительности работа состоит из 5 глав.

Однако, указанные замечания не влияют на высокий уровень работы и несущественны для положительной оценки работы, которую можно считать выполненной на высоком экспериментальном и профессиональном уровне.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание диссертации и дает представление о полноте и глубине проведенных научных изысканий диссертанта.

Благодаря системному подходу, полученные Сунь Чжилэй результаты имеют высокую научную и практическую ценность. Работа диссертанта является законченным научным исследованием.

Считаю, что диссертационная работа Сунь Чжилэй «Закономерности формирования пленок оксинитридов титана методом магнетронного распыления, их структурные особенности и свойства» полностью соответствует требованиям п.8 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», утвержденного приказом ФГАОУ ВО НИ ТПУ от 06.12.2018г. № 93/од в редакции приказа от 28 августа 2019 г. № 66, а ее автор - Сунь

Чжилэй заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Дополнительный член диссертационного  
совета ДС.ТПУ.03

профессор Отделения экспериментальной  
физики Инженерной школы ядерных  
технологий ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский Томский  
политехнический университет», доктор  
физико-математических наук

Тюрин

Юрий Иванович

Подпись Ю.И. Тюрин

Дата 09.11.2020



Подпись Тюрина Ю. И. заверяю:  
учёный секретарь Учёного совета ТПУ

О. А. Ананьева

Сведения:

**Полное наименование организации:**

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

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: +7 (3822) 701777 Вн.т. 1504

Эл. адрес: [tyurin@tpu.ru](mailto:tyurin@tpu.ru)

Должность: профессор

Отделение экспериментальной физики ИШЯТ

Ф.И.О. Тюрин Юрий Иванович

Даю согласие на обработку персональных данных Ю.И. Тюрин Ю.И. Тюрин