ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.03, профессора ИШНПТ ТПУ, д.ф.-м.н. Лисицына Виктора Михайловича, 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.

В настоящее время тонкие пленки оксидов титана широко используются в различных областях науки и техники. Известно, что многие свойства таких пленок определяются пространственной и энергетической структурой. материала. В свою очередь структура зависит от метода и условий формирования пленки. При использовании метода магнетронного распыления титана в газовой среде (кислороде), формирующаяся структура зависит наличия в среде других газов, азота, в частности. Влияет на результат синтеза последующий после формирования пленки термический отжиг. Природа процессов, обусловливающих результат синтеза в условиях трудно контролируемого магнетронного распыления титана в газовой среде изучена совершенно недостаточно. Поэтому работа Сунь Чжилэй, направленная на установление закономерностей формирования пленок в разных условиях синтеза безусловно является актуальной.

Цель диссертационной работы Сунь Чжилэй заключается в изучении структуры и свойств пленок оксинитридов титана в зависимости от режимов магнетронного распыления и последующего термического отжига, а также в установлении взаимной связи между структурными параметрами пленок и их свойствами. Поставленные задачи в диссертационной работе, полностью соответствуют цели.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа Сунь Чжилэй состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 237 наименований. Общий объем диссертации составляет 154 страницы, включая 15 таблиц и 85 рисунков.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи и положения, выносимые на защиту; научная новизна и практическая ценность работы. Даны сведения о публикациях и апробации результатов работы.

В первой главе рассмотрены вопросы влияния параметров магнетронного распыления и последующего отжига на структуру и свойства пленки, методы модификации структуры запрещенной зоны TiO_2, и краткое описание смачиваемости пленок TiO_2. На основе обзора литературы обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлено описание методов исследования и технологического оборудования, использованного для формирования пленок оксида и оксинитридов титана (TiO_2 и N-TiO_2). Приведены режимы магнетронного распыления и последующего отжига. Описаны методика и результаты измерения параметров плазмы (температура электронов и концентрация ионов) и температуры подложки. Показано, что изменение состава плазмы не оказывает заметного влияния на параметры плазмы и температуру подложки.

В третьей главе представлены результаты исследования пленок оксинитридов титана, осажденных при удельной мощности 2,7 Вт/см^2. Показано, что увеличение отношения N_2/O_2 в составе плазмы не оказывает существенного влияния на фазовый состав пленки, но приводит к измельчению зерен анатаза и укрупнению зерен рутила. Осажденные пленки являются гидрофобными. Показано, что легирование азотом и последующий термический отжиг уменьшают ширину собственной запрещенной зоны и приводят к образованию примесных уровней энергии в запрещенной зоне.

В четвертой главе представлены результаты исследования пленок оксинитридов титана, осажденных при удельной мощности 5,4 Вт/см^2. Показано, что с ростом содержания азота в составе рабочего газа, в структуре пленки наблюдается фазовый переход от анатаза (TiO_2) к рутилу (TiON 1-3), изменению преимущественной ориентации зерен анатаза, снижению степени кристалличности пленки. Предложена модель фазового перехода TiO_2, вызванного локальным напряжением в процессе роста пленки и последующей термической обработки.

Пятая глава посвящена описанию результатов исследования пленок, осажденных при удельной мощности, изменяющейся со временем: 5,4 Вт/см^2 и, затем, 8,1 Вт/см^2. Показано, что в таком режиме можно получить пленку с более высокой долей рутила (~ 75%), чем при удельной мощности 5,4 или 8,1 Вт/см^2, при более низком расходе азота. Было исследовано влияние аргона, как рабочего компонента в составе плазмы, на структуру осажденной пленки.

В заключении приведены основные выводы по диссертационной работе.

В диссертации сформулированы следующие защищаемые научные положения.

1. Изменение соотношения N_2/O_2 в составе плазмы магнетронного разряда в интервале 0–3 не оказывает существенного (в пределах погрешностей измерения) влияния на концентрацию ионов, температуру электронов и температуру подложки.

Положение подтверждено результатами прямых экспериментальных исследований.

2. В пленках N-TiO_2, осажденных при удельной мощности 2,7 Вт/см^2, легирование азотом и отжиг приводят к изменению кристаллической структуры от аморфной до поликристаллической с долей анатаза 49%; уменьшению ширины запрещенной зоны от 3,39эВ до 3,25эВ; снижению краевого угла смачивания от 100° до 15°.

Положение подтверждается прямыми результатами экспериментальных исследований. Тем не менее некоторые противоречия в количественных оценках изменения доли анатаза с ростом содержания азота методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции обьясняются, на мой взгляд, недостаточно обоснованно.

3. В пленках N-TiO_2, осажденных при мощности 5,4 Вт/см^2, увеличение соотношения N_2/O_2 в плазме от 0 до 3 приводит к фазовому переходу анатаз-рутил с уменьшением доли анатаза до 0% и увеличением доли рутила до 100% и гидрофилизации поверхности пленок.

Совокупность приведенных результатов экспериментальных исследований пленок, осажденных при мощности разряда 5,4 Вт/см^2 в плазме с разным отношением N_2/O_2, в целом позволяет согласиться с защищаемым положением.

4. Динамический процесс осаждения пленки: последовательность напыления при мощности 5,4 Вт/см^2 (60 мин) + напыление при мощности 8,1 Вт/см^2 (30 мин) позволяет получить кристаллическую пленку с преимущественным содержанием фазы рутила (~ 75 %). ***Прямо показано, что изменение режимов осаждения пленок может быть использовано для управления процессами синтеза для получения нужных функциональных свойств.***

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о зависимости структуры и свойств пленок N-TiO_2: изменении ширины запрещенной зоны и смачиваемости пленок, от содержания азота, отжига после осаждения, плотности мощности в разряде.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологии синтеза N-TiO_2 пленок с разными функциональными свойствами.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов и положений, выносимых на защиту обеспечена высоким уровнем экспериментальных исследований с применением современных методов и оборудования, включающих метод рентгеновской

дифрактометрии, метод электронной микроскопии, метод рамановской спектроскопии, метод инфракрасной спектроскопии, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и отсутствием противоречий между полученными данными и результатами других авторов.

В целом защищаемые положения, научная, практическая новизна и значимость работы достаточно хорошо подтверждены проведенными в работе исследованиями.

Апробация. Результаты диссертационной работы обсуждались на 6 международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 6 статьях в журналах, индексируемых в SCOPUS и WoS, 4-х статьях из перечня ВАК. Все положения, выносимые на защиту, достаточно полно опубликованы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

Считаю необходимым отметить следующее. Сунь Чжилэй представил в диссертации большой объём выполненных им результатов экспериментальных исследований. Получено много информации о зависимости структуры изготовленных пленок от множества параметров условий синтеза: мощности разряда в плазме, соотношения составов газов, из которых формируется пленка, наличия в составе газов аргона, от отжига после осаждения, перемены мощности разряда во время синтеза. При таком количестве влияющих на синтез параметров автор вынужден был ограничиться малым количеством вариантов измерения каждого из параметров. А при таком подходе теряется возможность корректного установления зависимости структуры от каждого из параметров, закономерностей процессов, обусловливающих синтез. В таком случае приходится пользоваться представлениями, развитыми в работах других авторов, но это не всегда оправдано.

Имеются замечания по работе кроме указанных при обсуждении защищаемых положений.

Замечания по диссертации.

1. Стр 61. Интенсивность пиков Рамана пленок N-TiO_2, уменьшается с увеличением отношения N_2/O_2,
   Но интенсивность – величина относительная, зависит от режимов измерения, не только от изменения структуры. Можно сравнивать нормированные спектры. Но как сравнивать не нормированные?
2. Стр.86: Написано: Тем не менее, из Рис. 4-5 и Таблицы 4-2 мы можем четко заметить увеличение интенсивности пика R (110) и размера зерна рутила, вызванное отжигом. ***Да, хорошо видно, что после отжига имеет место рост размеров зерна рутила. Но увеличение интенсивности пика R (110) наблюдается только для TiO_2, TiON 1-1. В TiON 1-2 и TiON 1-3 наблюдается уменьшение интенсивности пика R (110)***
3. Стр.69. Согласно результатам ИК и РФЭС, N-легирование пленки TiO_2 было выполнено путем распыления мишени Ti в N_2-содержащей атмосфере, и было обнаружено, что…
   Из ИК и РФЭС не следует, что легирование выполнено путем распыления мишени.
4. **Стр 75:** Пленка TiON 1-1 представляет минимальную энергию запрещенной зоны наверно из-за более высокой плотности, что соглашается с ее наивысшим показателем преломления. ***О чем сказано в этой фразе ???***
5. Таблицы 3-3 и 4-2, в которых приведена информация о значениях массовых долей анатаза/рутила в образцах, приготовленных при разных удельных мощностях, представлены разными способами. ***Зачем? В чтении это затрудняет понимание. Можно сделать и другие выводы, не соответствующие предложенным автором. Сложно представить зависимость формирующейся структуры от мощности разряда.***
6. ***Сравним рис 3-9, 4-8, 5.2. Почему зависимости спектров пропускания пленок в Уф области от соотношения кислород-азот различаются при изменении плотности мощности? Нет ли большого разброса результатов синтеза в экспериментах?***

Заключение.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния в пунктах 1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления. 2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы.

Диссертационная работа соответствует п.п. 8-12 порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ 93/од от 06.12.2018.

По актуальности и уровню выполненных исследований, степени научной новизны и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Сунь Чжилэй «Закономерности формирования пленок оксинитридов титана методом магнетронного распыления, их структурные особенности и свойства» соответствует требованиям п.8 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», а её автор Сунь Чжилэй заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Согласен на обработку персональных данных.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.03, профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор физико-математических наук — Лисицын Виктор Михайлович

Подпись_____

Дата 25.11.2020 г.

Подпись Лисицына В.М. заверяю:
учёный секретарь Учёного совета ТПУ — О. А. Ананьева

Полное наименование организации:
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».
Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, 30.
Телефон: +7 (3822) 701777 Вн.т. 2699
Эл. адрес: lisitsyn@tpu.ru
Должность: профессор
Отделение материаловедения ИШНПТ ТПУ
Ф.И.О. Лисицын Виктор Михайлович