

УТВЕРЖДАЮ:



Проректор по науке Национального
исследовательского Томского
политехнического университета

 М.С. Юсубов
«17» 17 2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
(ФГАОУ ВО НИ ТПУ)**

Диссертация «Закономерности формирования пленок оксинитридов титана методом магнетронного распыления, их структурные особенности и свойства» выполнена в Исследовательской школе физики высокоэнергетических процессов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

В период подготовки диссертации соискатель Сунь Чжилэй обучался в очной аспирантуре по специальности 01.04.07.

В 2016 г. Сунь Чжилэй закончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по специальности «Физика» с присуждением квалификации магистр по профилю «Физика конденсированного состояния вещества».

Диплом об окончании аспирантуры, выдан Национальным исследовательским Томским политехническим университетом в 2020 г.

Научный руководитель - Пичугин Владимир Федорович, доктор физ.-мат. наук, профессор Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Федерального государственного

автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность темы исследования. В настоящее время большое внимание привлекают тонкие пленки на основе оксидов титана TiO_2 , предназначенные для применения в солнечной энергетике, деградации загрязняющих веществ, в силу их фотокаталитической активности и настраиваемой смачиваемости, а также в биомедицине.

Обычно наблюдаемые кристаллические структуры полученных пленок TiO_2 представляют собой анатаз и рутил. Анатаз обладает высокой фотокаталитической активностью и фотоиндуцированной гидрофильностью, а рутил обладает высоким показателем преломления и термо-стабильностью. Более того, двойная система анатаз-рутил может демонстрировать многообещающие характеристики в гетерогенном фотокатализе благодаря дефектам на границе кристаллитов. Известно, что поверхность пленки TiO_2 может быть гидрофобной или гидрофильной, а высокая фотокаталитическая активность в сочетании с гидрофильной поверхностью может сделать пленку TiO_2 пригодной для самоочищающегося применения с разложением поглощенных примесей активными формами кислорода (АФК) в состоянии полного контакта с водой. Следовательно, можно ожидать, что поликристаллическая пленка TiO_2 с фазами анатаза и рутила будет иметь лучшие свойства для биомедицинского применения.

Степень разработанности темы. До последнего времени выполнен значительный объем исследований, посвященных получению оксинитридных плёнок титана методом реактивного магнетронного распыления (РМР). Следует отметить работы Шаповалова В.И., J.-M. Chappe, N. Martin, D. Depla, M. Fenker и др., в которых показана принципиальная возможность формирования Ti-N-O плёночных покрытий с различной степенью кристалличности. В настоящее время применение пленок TiO_2 ограничено по нескольким причинам: (1) фотокаталитическая активность TiO_2 ограничена шириной запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила) и высокой скоростью рекомбинации электронов и дырок; (2) смачиваемость поверхности

пленки TiO_2 обычно проявляет низкую стабильность; (3) по-прежнему сложно достичь нескольких оптимальных свойств одновременно в одной пленке TiO_2 .

Фотокаталитическая активность и смачиваемость поверхности пленок TiO_2 тесно взаимосвязаны, однако одновременно эти характеристики не часто исследовались ранее. Кроме того, хотя легирование азотом и последующий отжиг широко используются для обработки TiO_2 пленок, совместное влияние N-легирования и отжига на их структуру и свойства остаётся слабоизученным и является предметом широкой дискуссии.

Личный вклад автора. Все представленные результаты получены при личном участии автора. Разработка режимов напыления и отжига, подготовка N- TiO_2 пленок, проведение и анализ экспериментальных результатов, апробация результатов на международных конференциях. Постановка задач и анализ результатов выполнены совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректным использованием современного оборудования и методов исследования, и отсутствием противоречий между полученными данными и результатами других авторов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

1. Установлено, что повышение мощности плазменного разряда приводит к увеличению концентрации ионов, уменьшению температуры электронов и повышению температуры подложки; в то же время, изменение соотношения расхода N_2/O_2 не оказывает существенного влияния на параметры плазмы.

2. Показано, что осаждение пленок N- TiO_2 методом реактивного магнетронного распыления при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$ в среде кислорода приводит к формированию двухфазной структуры TiO_2 в форме анатаз+рутил в соотношении 1/2; увеличение содержания азота в составе плазмы приводит к формированию N- TiO_2 пленок с двухфазной TiO_2 структурой анатаз+рутил в соотношении 2,6/1.

3. Установлено, что поверхность пленок, выращенных при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$ является гидрофобной со значением контактного угла

смачивания от 100° до 88° , а термический отжиг приводит к росту гидрофильности поверхности со значением контактного угла от 45° до 15° с увеличением отношения N_2/O_2 в плазме от 1 до 3.

4. Показано, что изменение отношения N_2/O_2 в плазме от 0 до 3 приводит к уменьшению доли анатаза в составе пленок, выращенных при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$, от 100% до 0%. Предложена модель фазового перехода анатаз-рутил, в N-TiO₂ пленке обусловленного ростом содержания азота в плазме.

5. Установлено, что динамическое осаждение в режиме $5,4 \text{ Вт/см}^2$ (60 мин) + $8,1 \text{ Вт/см}^2$ (30 мин) позволяет получить пленку с более высоким содержанием рутила в пленке (75%) при низком соотношении N_2/O_2 , в сравнении с осаждением при мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$ (<9%) или $8,1 \text{ Вт/см}^2$ (<15%).

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.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2017), The 13th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2018) (China, Haerbin, 2018), Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2018) (Russia, Tomsk, 2018), 13-я международная конференция «Пленки и Покрытия – 2017» и 14-я международная конференция «Пленки и Покрытия – 2019» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2019), XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2020).

По результатам исследования опубликовано 12 научных работ, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science из них 2 статьи в журналах Q1.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Чжилэй Сунь** К.Е. Евдокимов, М.Е. Конищев, Чжилэй Сунь, В.Ф. Пичугин, Исследование плазмы реактивного магнетронного разряда в трехкомпонентной газовой среде зондовым методом // Приборы и техника эксперимента. — 2016. — № 6. — С. 44-49.
2. **Сунь Ч.** В. Ф. Пичугин, А. А. Пустовалова, М. Е. Конищев, И. А. Хлусов, Н. М. Иванова, Сунь Чжилэй, С.С. Гутор Растворение *in vitro*, структурные и электрокинетические характеристики оксинитридных покрытий титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования, 2016, № 3, с. 1–11.
3. **Сунь Чжилэй** К.Е. Евдокимов, М.Е. Конищев, В.Ф. Пичугин, А.А. Пустовалова, Н.М. Иванова, Сунь Чжилэй, Определение концентрации и температуры электронов в плазме магнетронного разряда с помощью оптической спектроскопии и столкновительно-излучательной модели аргона // Известия вузов. Физика. — 2017. — Т. 60, № 5. — С. 21-25.
4. **Сунь Ч.** Сунь Ч., Евдокимов К.Е., Конищев М.Е., Исследование влияния реактивной атмосферы на характеристики пленок азотосодержащего диоксида титана, осажденных методом магнетронного распыления // Известия высших учебных заведений ФИЗИКА, — 2018. — Т. 61, № 8/2. — С. 178-182.
5. **Chzhilei S.** Evdokimov K.E., Konishchev M.E., Chzhilei S., Pichugin V.F., Langmuir probe study of reactive magnetron discharge plasma in a three-component gas atmosphere // Instruments and Experimental Techniques. — 2016. — Vol. 59, iss. 6. — P. 816-821.
6. **Zhilei S.** Pichugin V.F., Pustovalova A.A., Konishchev M.E., Khlusov I.A., Ivanova N.M., Zhilei S., Gutor S.S., In-vitro dissolution and structural and electrokinetic characteristics of titanium-oxynitride coatings formed via reactive magnetron sputtering // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2016. — Vol. 10, iss. 2. — P. 282-291.
7. **Sun C.** Evdokimov K.E., Konishchev M.E., Pichugin V.F., Pustovalova A.A., Ivanova N.M., Sun C., Determination of the Electron Density and Electron Temperature in A Magnetron Discharge Plasma Using Optical Spectroscopy and the

Collisional-Radiative Model of Argon // Russian Physics Journal. — 2017. — Vol. 60, iss. 5. — P. 765-775.

8. **Z. Sun** Kirill E. Evdokimov, , Maxim E. Konischev, Vladimir F. Pichugin, Z. Sun, Study of argon ions density and electron temperature and density in magnetron plasma by optical emission spectroscopy and collisional-radiative model // Resource-Efficient Technologies. — 2017. — Vol. 3, iss. 2. — P. 187-193.

9. **Zhilei Sun** Zhilei Sun, K E Evdokimov, M E Konishchev, O S Kuzmin and V F Pichugin, Effect of post annealing on properties of N-doped TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering // Journal of Physics: Conf. Series **1281** (2019) 012083.

10. **Zhilei Sun** V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, K E Evdokimov, M E Konishchev, O S Kuzmin, E L Boytsova, Nataliia Beshchasna, Anton Fikai, D M Aubakirova and Zhilei Sun, Structural features and nitrogen positions in titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge // Journal of Physics: Conf. Series **1281** (2019) 012062, doi:10.1088/1742-6596/1281/1/012062

11. **Zhilei Sun** Zhilei Sun, V.F. Pichugin, K.E. Evdokimov, M.E. Konishchev, M.S. Syrtanov, V.N. Kudiiarov, Ke Li, S.I. Tverdokhlebov. Effect of nitrogen-doping and post annealing on wettability and band gap energy of TiO₂ thin film // Applied Surface Science **500** (2020) 144048.

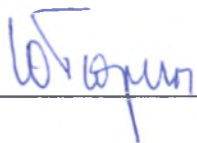
12. **Zhilei Sun** Natalia Beshchasna, Muhammad Saqib, Honorata Kraskiewicz, Łukasz Wasyluk, Oleg Kuzmin, Oana Cristina Duta, Denisa Fikai, Zeno Ghizdaveț, Alexandru Marin, Anton Fikai, Zhilei Sun, Vladimir F. Pichugin, Joerg Opitz and Ecaterina Andronescu. Recent Advances in Manufacturing Innovative Stents // Pharmaceutics **2020**, *12*, 349; doi:10.3390/pharmaceutics12040349.

Диссертация «Закономерности формирования пленок оксинитридов титана методом магнетронного распыления, их структурные особенности и свойства», автор Сунь Чжилэй, рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

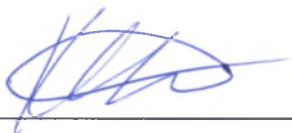
Закключение принято на заседании научного семинара
Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Присутствовало на заседании 20 чел. Результаты голосования: «за» - 20 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 2 от «30» июня 2020 г.



Председатель научного семинара,
Тюрин Юрий Иванович, д.ф.-м.н.,
профессор отделения
экспериментальной физики,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,



(подпись лица оформившего
заключение)

Секретарь научного семинара,
Евдокимов Кирилл Евгеньевич, к.ф.-
м.н., доцент Исследовательской школы
физики высокоэнергетических
процессов, Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет

