

Председателю диссертационного  
совета Д 212.268.04  
д.ф.-м.н. Шандарову С.М.

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию Гренадёрва Александра Сергеевича на тему: «Форми-  
рование а-С:Н:SiO<sub>x</sub> плёнок методом плазмохимического осаждения»  
по специальности 01.04.04 – «Физическая электроника»  
на соискание учёной степени кандидата технических наук.

Диссертация посвящена разработке научных основ новой плазмохими-  
ческой технологии нанесения тонких пленок, а именно – разработке нового  
способа формирования а-С:Н:SiO<sub>x</sub> плёнок на поверхностях различных мате-  
риалов – конструкционных и оптических.

Диссертация объемом 142 страницы содержит введение, четыре главы,  
заключение, список литературы и приложение. Количество иллюстраций –  
79. Список литературы состоит из 155 наименований.

**Введение** содержит краткое описание практической важности DLC-  
покрытий и некоторых недостатков, свойственных таким покрытиям. Нали-  
чие этих недостатков придают актуальность теме диссертации и задают пе-  
речисленные во введении цели и задачи исследований. Сделано предположе-  
ние, что метод наложения биполярного напряжения смещения на подложку  
свободен от недостатков, свойственных высокочастотному методу (RF  
PECVD). Обоснованы также новизна, научная и практическая значимости  
полученных автором результатов. Перечислены научные положения, выно-  
симые на защиту. Изложено краткое содержание диссертации.

**Первая глава** содержит обзор литературы, посвященный описанию  
свойств DLC и а-С:Н:SiO<sub>x</sub> пленок и методов их формирования. В первом па-  
раграфе приведены основные сведения о DLC-пленках и указаны соответст-  
вующие научные литературные источники. Указаны недостатки таких пле-  
нок. Во втором параграфе описаны свойства а-С:Н:SiO<sub>x</sub> пленок, в значитель-  
ной степени лишенных указанных недостатков. Третий параграф содержит  
описание технологий формирования кремний-углеродных (а-С:Н:SiO<sub>x</sub>) пле-  
нок: методов стимулированного осаждения из паровой фазы при постоянном  
(DC PECVD) и радиочастотном (RF PECVD) токах, метода с использованием  
источника ионов с замкнутым электронным дрейфом (CDIBS) и метода с на-  
каленной нитью (HF PACVD). Приведены данные о свойствах покрытий, по-  
лучаемых с помощью перечисленных методов. В выводах по главе отмечено

отсутствие в научной литературе результатов исследований кремний-углеродных пленок, полученных с использованием импульсного биполярного напряжения смещения, что делает актуальной задачу сравнения эффективности использования биполярного напряжения смещения, по сравнению с высокочастотным, при осаждении диэлектрических а-C:H:SiO<sub>x</sub> пленок.

**Вторая глава** содержит описание экспериментального оборудования, и методик, применявшихся в исследованиях. В первом параграфе описана конструкция установки, принцип ее работы и описаны назначение и характеристики основных ее элементов. Даны ссылки на изготовителей примененных не оригинальных устройств. Второй параграф содержит описание методик исследования плазмы и получаемых образцов а-C:H:SiO<sub>x</sub> -покрытий. В основном применялись методики с использованием стандартного оборудования, применяющегося для изучения такого рода покрытий - рамановская спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, АФМ, наноиндентирование, спектрофотометрия, гидрофобность, трибологические свойства. Проводились зондовые измерения плотности ионного тока и напряжения пробоя вакуумного промежутка между титановыми электродами с углерод-кремниевым покрытием.

**В третьей главе** описаны результаты изучения влияния условий осаждения на свойства формируемых покрытий. В первом параграфе приведены вольт-амперные характеристики разряда в аргоне в зависимости от тока накала, давления аргона и величины приложенного магнитного поля. Во втором параграфе приведены результаты исследования зависимости свойств пленок от условий, при которых формировалась пленка: от давления аргона, амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, расстояния между плазмогенератором и подложкой, магнитного поля и расхода ПФМС. Приведены зависимости скорости роста пленок, их твердости и модуля упругости, индекса упругости (H/E) и сопротивления пластической деформации (H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>), Рамановские спектры, ИК-Фурье спектры пропускания, профили поверхностей. Проведены измерения смачиваемости пленок. Вычислены ширины запрещенных зон, энергии Урбаха, определены зависимости механических свойств пленок с их составом (наличием связей C-O, C-H<sub>n</sub> и т.п.) и соотношением между sp<sup>3</sup>- и sp<sup>2</sup>-гибридизированных атомов углерода. Даны рекомендации по выбору условий формирования пленок. Далее приводятся результаты изучения влияния величины магнитной индукции на структуру и механические свойства пленки. Показано, что в магнитном поле увеличивается плотность ионного тока на подложку, что существенно влияет на свойства пленки. Определено оптимальное значение магнитной индукции  $B = 3 \div 6$  Гс. Изучение влияния величины расхода прекурсора в диапазоне от

30 до 300 мкл/мин на свойства пленок выявило близкую к линейной зависимость увеличения скорости их роста при несущественном изменении механических свойств и структуры.

В конце главы сделан вывод о том, что свойствами формируемых пленок можно управлять посредством изменения условий роста: давления аргона, амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, расстояния между плазмодгенератором и подложкой, величины индукции магнитного поля в области подложки и расхода прекурсора (ПФМС).

В **четвертой главе** описаны варианты применения а-С:Н:SiO<sub>x</sub> пленок для решения практических задач. Первый параграф посвящен повышению электрической прочности вакуумной изоляции. Обоснована важность поиска методов повышения электрической прочности вакуумной изоляции и описаны некоторые методы решения проблемы. Отмечено, что сглаживание поверхности электрода с нанесенной пленкой а-С:Н:SiO<sub>x</sub>, повышение механической прочности поверхности при высоком значении удельного электрического сопротивления должно повысить электрическую прочность межэлектродного промежутка. Проведены эксперименты по измерению величины пробойного напряжения вакуумного промежутка между Ti электродами. Показано, что наибольшая прочность (около 1,9 МВ/см) достигается при толщине пленки 3 мкм.

Во втором параграфе изучено повышение износостойкости материалов на примере конструкционных материалов – нержавеющей стали марки 12X18H10T и титанового сплава ВТ1-0. Осаждение пленок толщиной 2±0,2 мкм производилось после ионной очистки поверхностей. Измерялись твердость, коэффициент трения и степень износа. При этом перечисленные характеристики улучшились в несколько раз (в два и более) для обоих материалов, причем для титанового сплава в большей степени. Произошло значительное увеличение индекса пластичности и сопротивления пластической деформации, что свидетельствует об улучшении механических и трибологических характеристик поверхностей исследовавшихся образцов. Отмечено уменьшение шероховатости поверхностей образцов после нанесения пленок.

Третий параграф посвящен просветлению кремниевых оптических элементов ИК-диапазона. Показано, что нанесение а-С:Н:SiO<sub>x</sub> пленки на обе поверхности кремниевой пластинки обеспечивает увеличение интегральной прозрачности в диапазоне длин волн 3-5 мкм с 50 до 87%. Кроме этого, наносимая пленка упрочняет поверхность, таким образом выполняет защитные функции.

В **заключении** перечислены основные результаты работы, к которым отнесены:

- полученные зависимости свойств  $a\text{-C:H:SiO}_x$  пленок от давления аргона, напряжения смещения на подложке, расстояния между подложкой и плазмогенератором, величины магнитной индукции и расхода полифенилметилсилоксана.

- повышение импульсной электрической прочности миллиметровых вакуумных промежутков, улучшение механических свойств поверхностей конструкционных материалов и просветление элементов ИК-оптики.

**Приложение** содержит копию «Акта о внедрении результатов диссертации» при производстве титановых деталей кардионасоса на АО НПК «ИМПУЛЬС-проект».

**Актуальность** темы диссертации обусловлена необходимостью разработки новых технологий модификации поверхностей конструкционных и оптических материалов с целью улучшения их свойств, в частности, получения экспериментальных данных о недостаточно изученном перспективном методе формирования кремний-углеродных пленок с использованием импульсного биполярного напряжения смещения подложки.

**Новизна** результатов обеспечивается тем, что в исследованиях использована оригинальная установка, в которой реализован новый метод формирования  $a\text{-C:H:SiO}_x$  пленок. Это позволило впервые изучить описанные в диссертации зависимости свойств пленок от управляющих параметров, характерных для данного варианта плазмохимического метода формирования пленок.

**Достоверность** результатов обеспечена систематическим подходом к экспериментам, использованием современного сертифицированного оборудования, непротиворечивостью полученных результатов, согласованностью с современными теоретическими представлениями о связи структуры пленок с их свойствами и результатами других исследователей.

**Обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций следует из того, что все эксперименты проведены на высоком уровне, с использованием качественных методов исследований. Результаты опубликованы в достаточном объеме в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций и в журналах, размещенных в базах SCOPUS и WoS.

**Практическая значимость** уже подтверждена внедрением некоторых результатов в производство кардионасосов. Полученные результаты позволят в дальнейшем целенаправленно и научно обоснованно создавать новые технологии нанесения диэлектрических покрытий.

**Цель** работы достигнута, все поставленные задачи успешно решены.

Диссертация не лишена некоторых недостатков и содержит неточности и опечатки.

1. На стр. 50 упомянуто об «исследовании» «концентрации плазмы» и «электронной температуры». Очевидна опечатка - следовало писать об измерениях. Термин «концентрация плазмы» выглядит оригинальным, обычно говорят о плотностях электронов и различных ионов. Нигде далее в работе эти измерения не упоминаются, поэтому приведенная информация представляется излишней. То же относится к измерениям температуры подложки.
2. На стр. 56 в конце первого абзаца сообщается, что рост тока эмиссии приводит к «росту сечения ионизации». Сечение ионизации электронным ударом зависит от энергии электронов, но не от их количества. Следовало написать «растет степень ионизации», поэтому окончание предложения становится тавтологией и поэтому его (окончание) следует удалить.
3. На стр. 57 говорится об «увеличении (?) траектории» электронов, а последний абзац не выглядит обоснованным.
4. Глава 3, п. 3.2.1. Желательно было привести, наряду с давлением аргона, данные о соответствующем его расходе. Это позволило бы читателю оценить концентрацию прекурсора в аргоне.
5. В диссертации имеются сведения о режиме травления подложки перед нанесением покрытия, и хотелось бы иметь сведения о временной диаграмме потенциала подложки и тока на нее в процессе роста пленки.
6. Нигде не упоминается о процессах в газовой фазе, зависящих от давления (расхода) аргона. Между тем, априори ими не следует пренебрегать. Это – химические превращения прекурсора под воздействием ионов и возбужденных атомов аргона, а также поток прекурсора на холодные стенки в результате диффузии и дрейфа в электрическом поле. Проводились ли соответствующие исследования или оценки?
7. Стр 60. В предложении «Несмотря на то, что с увеличением скорости роста пленки снижается, ее механические характеристики улучшаются» не просматривается логика.
8. Рис. 3.10 – не дописана подпись к рисунку.
9. В работе упомянуто, что при обработке оптических измерений использовалась программа ORIGIN. При фитировании эта программа выдает статистический отчет, в том числе значение параметра  $\chi^2$ . Следовало бы указать его значение для всех полу-

ченных фитированием зависимостей и согласовать полученные аналитические зависимости со значением этого параметра. Так, на рис. 3.13 и 3.23 приведены зависимости с числовыми коэффициентами, указанными до 3-его знака после запятой, что вряд ли оправданно.

10. СЭМ-изображения поверхности титанового электрода на рис. 4.3 и, особенно, рис. 4.4 неразборчивы.

Указанные выше замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Гренадёрва А.С., поскольку являются второстепенными.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа Гренадёрва Александра Сергеевича полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации, а научные положения, вынесенные на защиту, не вызывают сомнений.

Официальный оппонент

к. ф.-м. н. (специальность 01.02.05)

27.11.2018

Поздняков Г.А.

Поздняков Георгий Алексеевич,  
к.ф.-м.н.

Адрес: ул. Институтская 4/1, Новосибирск, 630090

Телефон: (383) 330-42-75

E-mail: georg@itam.nsc.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук

Должность: старший научный сотрудник, лаборатория физики быстропротекающих процессов

Подпись Г. А. Позднякова заверяю  
Ученый секретарь ИТПМ СО РАН  
к.ф.-м.н., Кратова Юлия Владимировна

27.11.2018



Ю.В. Кратова