

**ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРУ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА**

Н.М. Иванова, А.А. Пустовалова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [ivanovanina91@mail.ru](mailto:ivanovanina91@mail.ru)

**INFLUENCE OF BIAS VOLTAGE ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF  
NITROGEN-CONTAINING TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS**

N.M. Ivanova, A.A. Pustovalova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [ivanovanina91@mail.ru](mailto:ivanovanina91@mail.ru)

***Abstract.** Nitrogen-TiO<sub>2</sub> thin films have been deposited by the reactive magnetron sputtering by using different O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas ratios and negative bias voltage. This work reports on the study results of the changes in the surface morphology, structure and phase composition of the thin films depending on deposition modes. SEM analysis showed the reduction of grains with nitrogen introduction. XRD data demonstrated phase transition in the films through the nitrogen incorporation and bias voltage applying.*

Тонкие пленки диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) нашли широкое применение, благодаря своим отличным физико-химическим и электрическим свойствам, в качестве красителей, солнечных элементов, строительных материалов, фотокатализаторов, косметических средств, самоочищающихся покрытий и биоматериалов [1–3]. В последнее время ряд научных работ сфокусирован на исследовании процессов формирования TiO<sub>2</sub> пленок с использованием различных допантов, таких как Cl<sup>1-</sup>, N<sup>3-</sup>, F<sup>1-</sup> и др., для модернизации их структуры и свойств [2]. Наиболее подходящим методом формирования такого рода пленок является метод реактивного магнетронного распыления, позволяющий изменять параметры процесса нанесения и контролировать физико-химические свойства и структуру пленок [1].

Цель данной работы направлена на изучение влияния параметров напыления, таких как введение азота в газовую смесь и подачи отрицательного напряжения смещения к подложке, на морфологию поверхности и структуру тонких пленок диоксида титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления.

Азотсодержащие тонкие пленки диоксида титана (N-TiO<sub>2</sub>) были нанесены на подложки из нержавеющей стали (12X18H10T) с помощью установки «УВН-200МИ», ТПУ, г. Томск. N-TiO<sub>2</sub> пленки были получены при следующих режимах напыления [3]: катод – Ti, рабочее давление – 0,1 Па, мощность – 1 кВт, ток – 3 А, скорость натекания рабочего газа – 5 мл/мин, напряжение смещения  $U_{см}$  от 0 до -100 В. В качестве плазмообразующего и реактивного газов использовалась смесь кислорода и азота в

различных соотношениях:  $p(O_2)/p(N_2) = 1/1$ ,  $p(O_2)/p(N_2) = 1/3$ . Время осаждения составляло 90 минут для всех режимов напыления.

Влияние параметров процесса напыления на морфологию поверхности N-TiO<sub>2</sub> пленок исследовалось на сканирующем электронном микроскопе Philips XL30 ESEM FEG в Техническом университете Дрездена. Метод рентгеновской дифракции применялся для изучения структурных изменений и фазовых переходов в N-TiO<sub>2</sub> тонких пленках с использованием дифрактометра XRD-7000, Shimadzu, угол скольжения дифрагированного луча 1°. Шесть групп образцов, используемые для исследования, представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Группы исследуемых образцов и режимы процесса напыления N-TiO<sub>2</sub> пленок

Группы образцов	Смещение, $U_{см}$ (В)	Группы образцов	Смещение, $U_{см}$ (В)	Время напыления, $t$ (мин)
#I TiO <sub>2</sub>	0	#VI TiO <sub>2</sub>	-100	90
#II N-TiO <sub>2</sub>	0	#V N-TiO <sub>2</sub>	-100	90
#III N-TiO <sub>2</sub>	0	#VI N-TiO <sub>2</sub>	-100	90

Анализ СЭМ изображений показал измельчение зеренной структуры у N-TiO<sub>2</sub> образцов групп #II и #III по сравнению с #I TiO<sub>2</sub> (Рис. 1 а-в), что приводит к образованию более однородной текстуры поверхности, а, следовательно, к улучшению шероховатости. Пленки, полученные в режиме напряжения смещения  $U_{см} = -100$  В (Рис.1 г-е), демонстрируют квазиоднородную текстуру с менее выраженной зеренной структурой на поверхности, вследствие частичной аморфизации и разупорядоченного роста пленок.

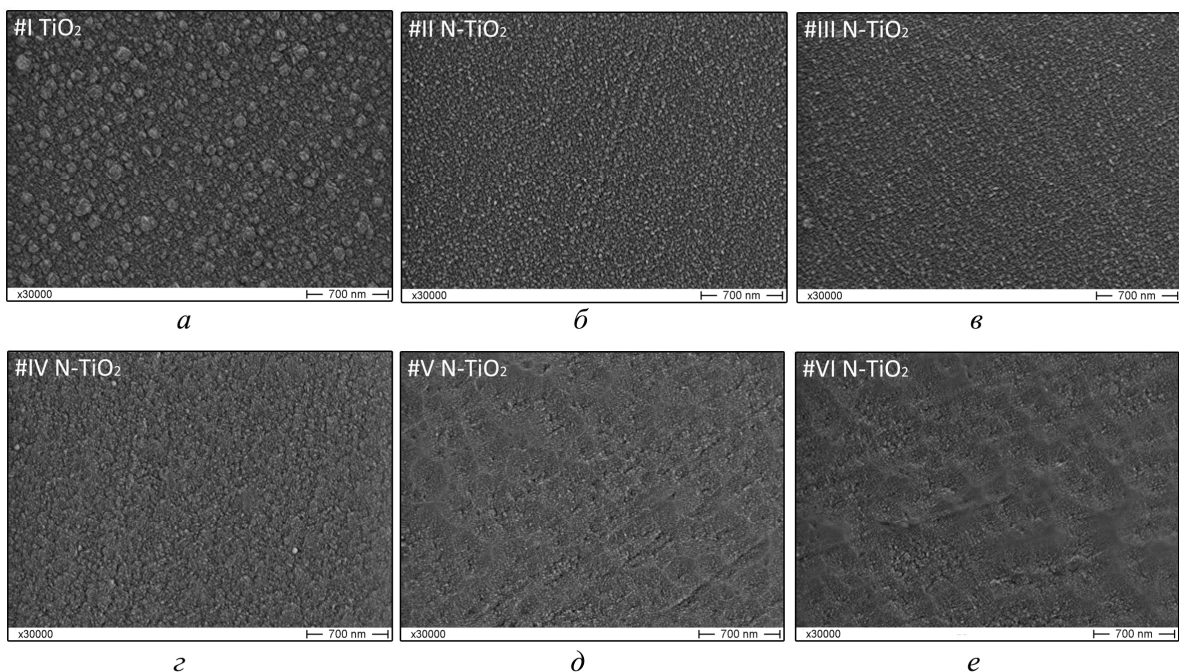


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности N-TiO<sub>2</sub> пленок, сформированных в режиме заземленной подложки (а-в) и в режиме подачи отрицательного напряжения смещения -100 В (г-е)

На Рис.2 представлены дифрактограммы N-TiO<sub>2</sub> пленок шести групп исследуемых образцов, полученных в режимах заземленной подложки  $U_{см} = 0$  В (#I–#III) и в режиме подачи отрицательного напряжения смещения  $U_{см} = -100$  В (#IV–#VI). Пленки состоят из двух фаз (анатаз и рутил) с различным содержанием объемных долей в зависимости от параметров напыления. Видно, что для образцов #I–#III происходит переход фазового состава от анатаза к рутилу. Согласно расчетным данным, уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) с увеличением концентрации азота в газовой смеси. При подаче отрицательного напряжения смещения наблюдается появление рентгеноаморфной фазы (#V–#VI), а также увеличение объемной доли анатаза для образцов #V группы. Данные, полученные с дифрактограмм, согласуются с СЭМ анализом поверхности пленок.

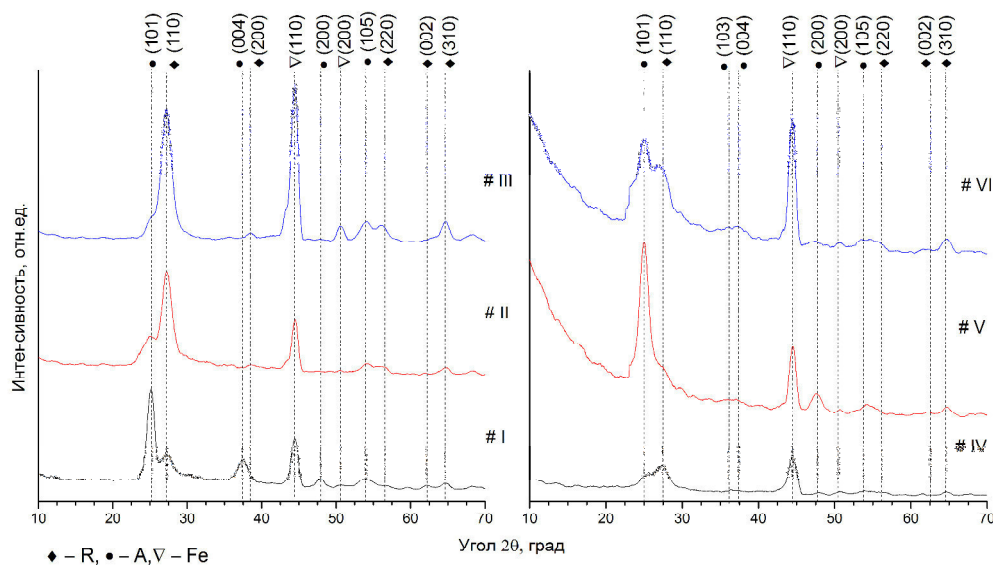


Рис. 2. Дифракционные картины, полученные с N-TiO<sub>2</sub> пленок, сформированных при разных режимах напыления (R – рутил, A – анатаз, Fe – железо)

Таким образом, введение азота в газовую смесь приводит к анатаз-рутил фазовому переходу и уменьшению размеров ОКР в режиме заземленной подложки. Подача напряжения смещения оказывает влияние на морфологию поверхности и фазовый состав пленок. Происходит разупорядочение структуры, а также появление рентгеноаморфной фазы с введением азота. Авторы выражают благодарность научному руководителю проф. Пичугину В.Ф., а также Конищеву М.Е. за подготовку образцов для исследования, д-ру Бесчастной Н. за помощь в проведении СЭМ исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarra-Bournet C., Haberl B., Charles C. and Boswel R. Characterization of nanocrystalline nitrogen-containing titanium oxide obtained by N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar low-field helicon plasma sputtering // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – V. 44. – P. 1–8.
2. Hanaor D.A., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46. – P. 855–874.
3. Pustovalova A., Ivanova N. Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 683. – P. 383–388.