

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДА ТИТАНА,
ОСАЖДЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

Чжилэй Сунь, М. Е. Конищев

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 1609547236@qq.com

**OPTICAL PROPERTIES OF NITROGEN DOPED TITANIUM OXIDE FILMS, DEPOSITED USING
MAGNETRON SPUTTERING**

Zhilei Sun, M.E. Konishchev

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

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

E-mail: 1609547236@qq.com

***Abstract.** In this paper we present the results of investigation of optical properties of nitrogen doped titanium oxide thin films, deposited using magnetron sputtering. The influence of reactive atmosphere and post annealing on refractive index, transmittance and band gap energy has been analyzed. Regime with N_2/O_2 ratio of 1-1 was characterized by maximum of deposition rate and minimum of refractive index. N-induced band gap narrowing has been observed and the minimum band gap energy was found to be 2.87 eV for annealed TiON 1.5-1 film.*

Введение. На сегодняшний день свойства диоксид титана (TiO_2) широко известны: нетоксичность, уникальные физико-механические свойства, высокий показатель преломления, высокая фотокаталитическая активность, биосовместимость, исследованные в различных областях [1,2]. TiO_2 используемый в виде тонкой пленки для деградации солнечных элементов и загрязняющих веществ, основанный на его фотокаталитической активности, имеет большой потенциал.

Фотокаталитический процесс относится к разложению загрязняющих веществ активными формами кислорода (АФК), которые образуются на поверхности пленки после взаимодействия с облучаемым светом. Когда энергия света сравнима с шириной запрещенной зоны полупроводника, электроны могут возбуждаться и вводиться в зону проводимости, оставляя дыры в валентной зоне. Фотогенерированные электроны и дырки приводят к образованию АФК, в частности, гидроксильных радикалов ОН [3]. Несмотря на высокую активность фотокатализа диоксида титана, его применение ограничено относительно широкой щелью запрещенной зоны. Много попыток было посвящено решению данной проблемы и среди них легирование азотом является наиболее популярным. В результате введения азота образуются примесные уровни энергии и это приводит к сужению запрещенной зоны [4].

Экспериментальная часть. Осаждение пленки проведено на установке импульсного магнетронного распыления "УВН-200МИ". Режим осаждения: материал катода - Ti, материал подложки - предметное стекло, расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, рабочее давление в камере - 10^{-1} Па, мощность 1кВт, ток 3 А, соотношение объемных расходов O_2/N_2 - 1,5-1, 1-1, 1-2 и 1-3.

Результаты. В Таблице 1 и на рисунке 1 представлены результаты эллипсометрии. С увеличением соотношения N_2/O_2 скорость осаждения сначала увеличивается, а потом уменьшается, и это можно отнести к изменению коэффициента распыления катода в разных реактивных атмосферах. Зависимость показателя преломления от соотношения N_2/O_2 показывает обратную тенденцию. Значение n обычно определяется фазовым составом и плотностью пленки, в данной работе мы считаем, что поведение n связано с плотностью пленки, соответствующей разной скорости осаждения. В результате отжига неизбежно происходит уменьшение толщины вследствие испарения верхних слоев пленки с последующим изменением структуры пленки и повышение значения n пленок.

Таблица 1

Значения толщины d и показателя преломления n осажденных и нагретых пленок с разными соотношениями азота-кислорода

Соотношение N_2/O_2	d , nm		n	
	осажденные	нагретые	осажденные	нагретые
1,5-1	287,0	287,0	2,26	2,40
1-1	326,7	324,3	2,16	2,17
1-2	303,4	297,2	2,21	2,22
1-3	285,5	281,7	2,24	2,24

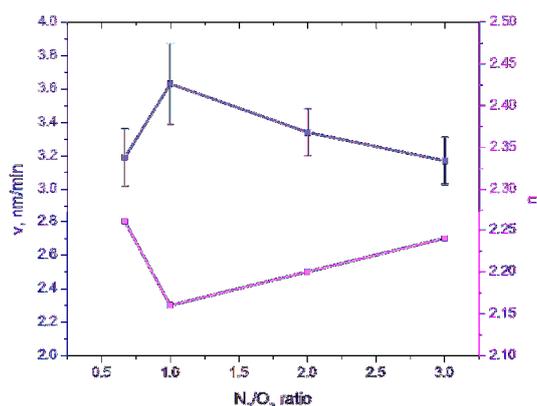


Рис. 1. Графики зависимости скорости осаждения пленки v и значения показателя преломления n осажденных пленок от соотношения азота-кислорода

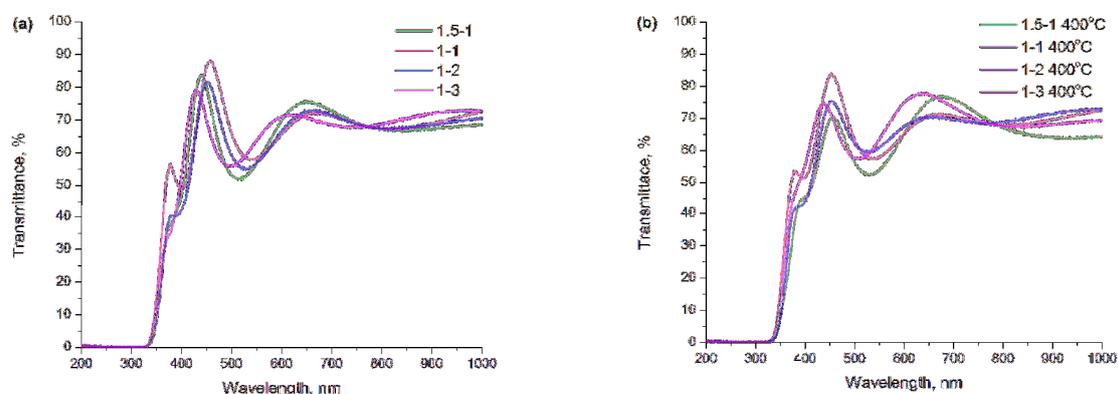


Рис.2. Спектры пропускания осажденных (a) и нагретых (b) пленок с разным соотношением азота-кислорода

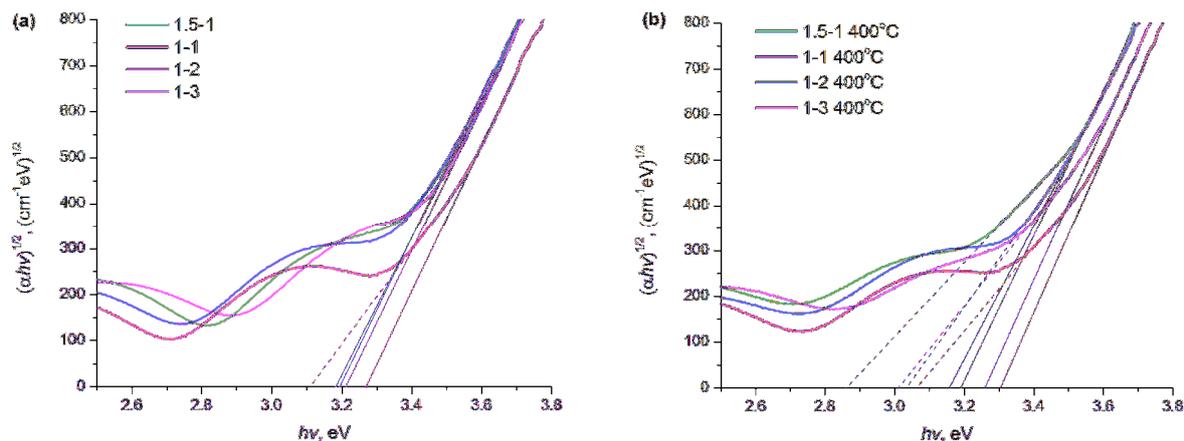


Рис.3. Кривые осажденных (а) и нагретых (б) пленок с разным соотношением азота-кислорода

На Рисунке 2 показаны спектры пропускания осажденных и нагретых пленок. Незначительное уменьшение прозрачности пленки после отжига, может быть, связано с увеличением рассеяния света из-за повышенной шероховатости. Щель запрещенной зоны определена по формуле Таус ($\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$), где α - коэффициент поглощения, E_g - щель запрещенной зоны и $n=1/2$) и результаты представлены на Рисунке 3. Пунктирные линии обозначают уменьшенное значение щели запрещенной зоны вследствие легирования азотом, исходя из полученных значений мы можем предположить, что нагрев образцов приводит к сужению запрещенной зоны.

Заключение. В данной работе исследовано скорости осаждения, показателя преломления, прозрачности и щели запрещенной зоны пленок оксида титана, осажденных с разными соотношениями N_2/O_2 . Изменение показателя преломления осажденных пленок соответствует скорости осаждения. Отжиг покрытий приводит к уменьшению толщины и увеличению показателя преломления. Уменьшение щели запрещенной зоны вследствие образования примесных уровней азота можно четко наблюдать в нагретых пленках, наименьшее значение запрещенной зоны обнаружено в пленках TiON 1,5-1 с значением 2,87 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Yang, Huiqing Fan, Yingxue Xi, Jin Chen, Zhuo Li. (2008). Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation. Applied Surface Science. V. 254, № 9, pp. 2685–2689.
2. T. Dhandayuthapani, R.Sivakumar, R.Ilangovan. (2016). Growth of micro flower rutile TiO₂ films by chemical bath deposition technique: Study on the properties of structural, surface morphological, vibrational, optical and compositional. Surfaces and Interfaces. V. 4, pp. 59–68.
3. L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, L. Fornasini, P.P. Lottici, F. Bondioli. (2017). Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage. Microchemical Journal. V. 133, pp. 1–12.
4. Donggen Huang, Shijun Liao, Shuiqing Quan, Lei Liu, Zongjian He, Jinbao Wan, Wenbin Zhou. (2008). Synthesis and characterization of visible light responsive N-TiO₂ mixed crystal by a modified hydrothermal process. Journal of Non-Crystalline Solids. V. 354, № 33, pp. 3965–3972.