

**ИССЛЕДОВАНИЕ 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](mailto:1609547236@qq.com)

**INVESTIGATION 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](mailto:1609547236@qq.com)

***Abstract.** In the present paper we investigated nitrogen-doped titanium oxide thin films, deposited using magnetron sputtering with different regimes. The influence of reactive atmosphere and substrate bias on film deposition rate, refractive index, phase structure and topography has been analyzed. Regime with  $N_2/O_2$  ratio of 1-1 was characterized with maximum deposition rate. Addition of argon into reactive atmosphere and substrate bias has led to the amorphous structure and flattened surface of  $TiO_xN_y$  films.*

**Введение.** На сегодняшний день тонкие пленки на основе диоксида титана ( $TiO_2$ ) широко применяются в разных областях благодаря свойствам: нетоксичность, уникальные физико-механические свойства, высокий показатель преломления, высокая фотокаталитическая активность, биосовместимость, исследованные в различных областях [1, 2]. Известно, что  $TiO_2$  имеет три основных кристаллических фазы: анатаз (А-тетрагональный), брукит (В-орторомбический) и рутил (R-тетрагональный) [3]. Брукит редко наблюдается в изготовленных пленках  $TiO_2$  из-за его низкой стабильности. Анатаз характеризуется высокой фотокаталитической активностью, а рутил обладает более высокой химической стабильностью. Кроме того, было отмечено, что двойная система анатаз-рутил показала многообещающие характеристики в гетерогенном фотокатализе из-за дефектов на границе кристаллитов. Следовательно, можно ожидать что пленка  $TiO_2$  с фазами анатаза и рутила будет иметь лучшие клинические свойства. Фазовый состав и топография пленок прямо влияют на их свойства.

В данной статье представлены результаты структурного анализа тонких пленок  $TiO_2$ , легированных N, нанесенных методом импульсного реактивного магнетронного распыления постоянного тока при разных режимах.

**Экспериментальная часть.** Пленки были подготовлены на установке импульсного магнетронного распыления "УВН-200МИ". Режим осаждения: материал катода - Ti, материал подложки - сталь 316L и Si (111), расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, рабочее давление в камере -  $10^{-1}$  Па, мощность 1кВт, ток 3 А, соотношение объемных расходов  $N_2/O_2$  - 0, 1, и 3, рабочие газы  $Ar+N_2+O_2$  и  $N_2+O_2$ , отрицательное смещение на подложку 0 В и -200 В.

**Результаты.** В Таблице 1 показаны значения скорости осаждения и показателя преломления пленок, полученные эллипсометрией. Несмотря на плазму и смещение, с увеличением соотношения  $N_2/O_2$  показатель преломления уменьшается, а скорость осаждения сначала увеличивается, потом уменьшается. Добавка аргона и смещения совместно приводят к увеличению скорости осаждения и уменьшению показателя преломления. Изменение скорости осаждения можно отнести к изменению коэффициента распыления катода в разных реактивных атмосферах и потока частиц, летающих на подложку. Показатель преломления обычно зависит от фазового состава, плотности пленки, пористости, шероховатости и др., и в данном случае, определяется кристаллической структурой и плотностью пленки, соответствующей разной скорости осаждения.

Таблица 1

Скорость осаждения  $v$  и показатель преломления  $n$  пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения, и с аргоном и смещением.

Соотношение $N_2/O_2$	$v$ , нм/мин		$n$	
	без аргона и смещения	с аргоном и смещением	без аргона и смещения	с аргоном и смещением
0	2,84	3,14	2,35	2,25
1-1	3,24	3,67	2,31	2,14
1-3	3,02	3,40	2,28	2,11

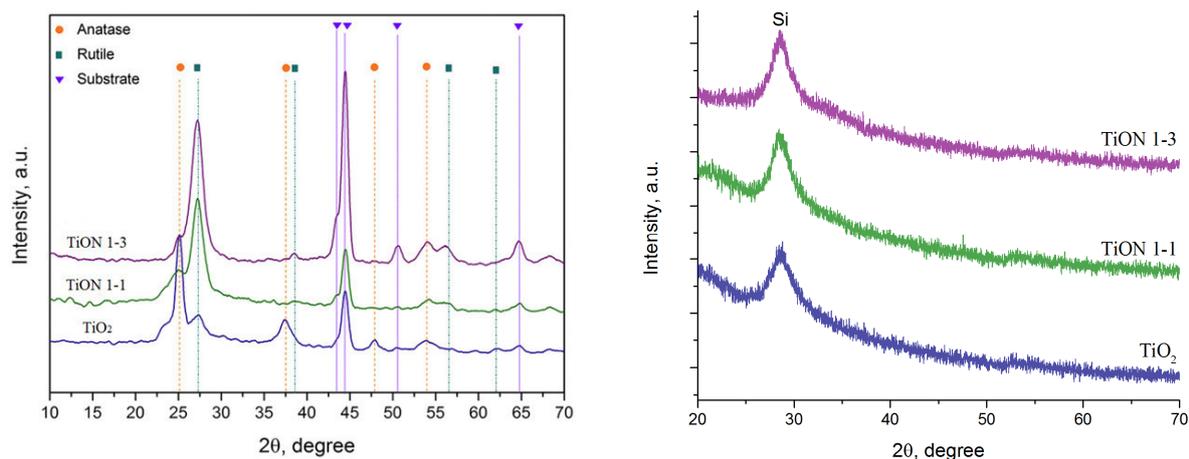


Рис. 1. Дифрактограммы пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (слева) [4], и из плазмы с аргоном и смещением (справа)

На Рис. 1 представлены дифрактограммы пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения, и с аргоном и смещением. Видно, что в случае без аргона и смещения в пленках присутствуют фазы анатаз и рутил с разными долями в зависимости от соотношения  $N_2/O_2$ , но отсутствуют пики нитрида титана. При этом можно полагать, что в пленках существуют кристаллиты  $TiO_2$  в виде анатаза и рутила, которые помещаются в азотосодержащей матрице. В случае напыления с аргоном и смещения были получены аморфные пленки. Совместное влияние аргона и смещения тоже отражается на СЭМ изображениях (Рис. 2). Добавка аргона и смещения приводит к исчезанию типичных сферических зерен и образованию гладкой поверхности без особых характеристик.

Образование аморфной пленки при добавке аргона и смещения по-нашему это из-за увеличения скорости осаждения пленки, при этом нету достаточного времени для диффузии частиц на

энерговыводные места и укрупнения зерен. Вторая причина это ионная бомбардировка пленки, в плазме с аргоном и высоким смещением на подложку частицы будут распылить и бомбардировать пленку, что приводит к нарушению ядра роста пленки, расщеплению образованных кристаллитов, и образованию аморфной структуры в межзеренном слое

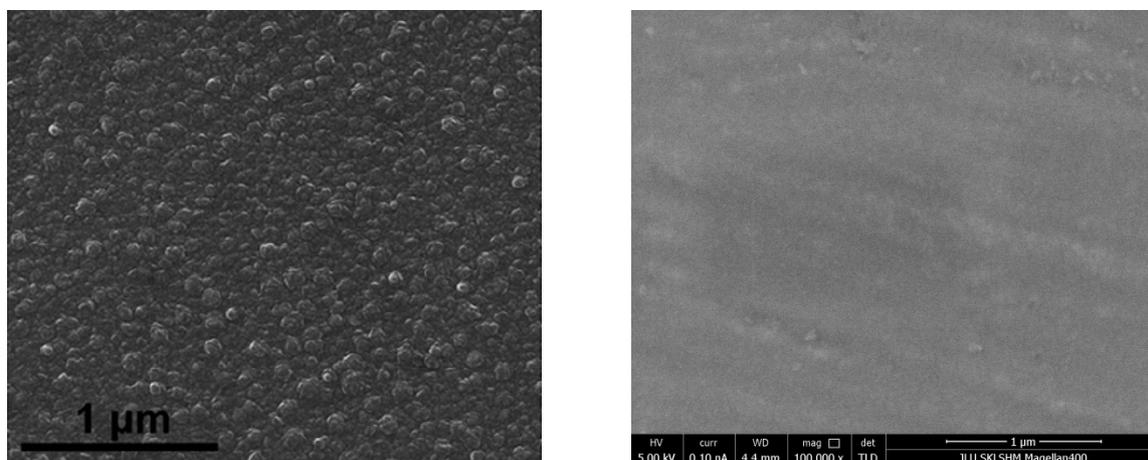


Рис. 2. СЭМ изображения  $TiON$  1-1 пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (слева) [4], и из плазмы с аргоном и смещением (справа)

**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. В конце сделан вывод: изготовлены пленки  $TiO_xN_y$ , с разными соотношениями  $N_2/O_2$ . Исследовано влияние режимов напыления на структуру покрытий  $TiO_xN_y$ . Сформирована модель роста пленки. С помощью метода реактивного магнетронного распыления можно получить пленки с разными структурой и фазовым составом путем изменения  $N_2/O_2$  соотношения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong-Sheng Wang, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima, Hironori Arakawa. Significant influence of  $TiO_2$  photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – V. 248, – P. 1381–1389.
2. Francisco López-Huerta, Blanca Cervantes, Octavio González, Julián Hernández-Torres, Leandro García-González, Rosario Vega. Biocompatibility and Surface Properties of  $TiO_2$  Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering // Materials. – 2014. – V. 7, – P. 4105–4117.
3. Prabitha B.Naira, V.B. Justinivictora, Georgi P. Daniela, K. Joya, V. Ramakrishnanb, P.V. Thomas. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of  $TiO_2$  thin films prepared by RF magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257, – P. 10869–10875.
4. Alla A. Pustovalova, Vladimir F. Pichugin, Nina M. Ivanova, Michael Bruns. Structural features of N-containing titanium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering // Thin solid films. – 2017. – V. 627, – P. 9–16.