

ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК TiO₂ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАЗИЗАМКНУТОГО ПРОСТРАНСТВА

Д.Е. Шашин
А.Д. Дьячков

shashinde@volgatech.net
addyachkov@gmail.com

ФГБОУ ВО «ПГТУ», г. Йошкар-Ола, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрено влияние квазизамкнутого пространства на кристаллическое строение и фотокаталитическую активность пленок диоксида титана, получаемых по технологии реактивного импульсного магнетронного распыления. Проведен анализ современных достижений в области технологий формирования активных фотокаталитических слоев, выявлены преимущества и недостатки существующих технологий. Описаны оборудование, последовательность и принципы создания квазизамкнутого пространства в вакуумной рабочей камере. Показаны этапы и основные технологические параметры для формирования фотокаталитических пленок методом реактивного импульсного магнетронного распыления с применением квазизамкнутого пространства и без его применения. Приведены результаты исследования полученных пленок спектрофотометрическим методом, построены спектры пропускания. Показаны результаты исследований кристаллического строения полученных пленок диоксида титана с помощью дифрактометрического метода. Изучено влияние применения квазизамкнутого пространства в технологии импульсного реактивного магнетронного распыления на кристаллическую структуру и фотокаталитическую активность диоксида титана. Описана методика исследования фотокаталитической активности пленок, основанная на разложении метиленового синего раствора. Доказано, что применение квазизамкнутого пространства при формировании пленок диоксида титана методом реактивного импульсного магнетронного распыления увеличивает их фотокаталитическую активность

Ключевые слова

Диоксид титана, тонкие пленки, фотокатализ, квазизамкнутое пространство, магнетронное распыление

Поступила 20.09.2023

Принята 19.01.2024

© Автор(ы), 2024

Введение. Пленки из диоксида титана TiO_2 получили широкое распространение в качестве изолирующих, преломляющих, фотокаталитических слоев при производстве современных оптических и информационно-измерительных приборов из-за химической инертности, нетоксичности, высокой фотокаталитической активности и возможности получения различными технологиями [1–3]. Диоксид титана TiO_2 — это оксидный полупроводник, в нем электроны присутствуют в двух состояниях: свободном и связанном [4, 5]. В свободном состоянии электроны дрейфуют по всему объему полупроводника, в связанном — принадлежат какому-либо атому кристалла и образуют химическую связь. Для перевода электрона из связанного состояния в свободное ему необходимо передать энергию. Энергия может быть сообщена электромагнитным излучением ($\lambda < 390$ нм), при воздействии которого (с такими длинами волн) в объеме диоксида титана формируется пара дырка–электрон (могут быть связаны веществом-адсорбером) [6, 7]. Частицы вещества-адсорбера при поглощении электрона преобразуются в свободные радикалы и образуют окислительную среду, которая разлагает и окисляет органические соединения. Таким образом, диоксид титана вследствие воздействия излучения с длиной волны менее 390 нм проявляет сильные окислительные свойства. Материал, на котором сформирована пленка TiO_2 , способен самоочищаться от органических загрязнений под действием электромагнитного УФ-излучения вследствие окислительных фотокаталитических процессов [8–10]. Существуют три основные кристаллические модификации диоксида титана: 1) анатаз; 2) рутил; 3) брукит. Анатаз известен как наиболее эффективный минерал для фотокаталитической реакции [11, 12]. Кроме того, в результате термодинамического и структурного анализа выявлено, что анатаз является наиболее стабильной фазой диоксида титана из-за его относительно более низкой поверхностной энергии.

Тонкие пленки TiO_2 могут быть получены физическим осаждением из газовой фазы (PVD-метод) (включая термическое испарение, реактивное распыление, ионное или электронно-лучевое испарение), химическим осаждением из газовой фазы (CVD-метод), и золь-гель методом [13–15]. Обычно методы осаждения из газовой фазы обеспечивают такие преимущества, как хорошо контролируемые однородность, толщина и адгезия получаемых пленок. В основном при CVD-методе процессы протекают при гораздо более высоких температурах (400...900 °C) по сравнению с PVD-методами. Этот чрезмерный нагрев ограничивает использование CVD-метода там, где материал подложки не предназначен для воздействия

таких температур. В последние годы применение PVD-методов для получения тонких пленок TiO₂ вызывает огромный интерес из-за возможности более гибкого варьирования технологических параметров во время реализации. В настоящее время исследуются такие PVD-методы осаждения тонких пленок TiO₂, как дуговое испарение, магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение и термическое испарение. Интересен метод импульсного реактивного магнетронного распыления, поскольку при его применении получают высококачественные пленки TiO₂ даже при низких температурах подложки [16, 17]. Импульсное реактивное магнетронное распыление характеризуется катодным распылением материала мишени в плазме магнетронного разряда, образованной смесью кислорода с аргоном. Применение импульсных блоков питания позволяет исключить рост на поверхности мишени оксидной диэлектрической пленки, что положительно влияет на стабильность протекания разряда. Технология изготовления фотокаталитических пленок TiO₂ по методу импульсного реактивного магнетронного распыления постоянно совершенствуется в целях получения пленок более высокой степени кристалличности и повышенной фотокаталитической активности. Одним из путей такого совершенствования является применение квазизамкнутого пространства при реализации метода импульсного реактивного магнетронного распыления.

Цель настоящей работы — изучение влияния квазизамкнутого пространства на кристаллическое строение и фотокаталитическую активность тонких пленок TiO₂. Для достижения цели решены следующие задачи.

1. Формирование серии фотокаталитических пленок TiO₂ по методу импульсного реактивного магнетронного распыления при одинаковых технологических параметрах с применением квазизамкнутого пространства и без его применения.
2. Изучение кристаллического строения полученных пленок TiO₂ с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.
3. Определение степени фотокаталитической активности пленок TiO₂, сформированных с применением квазизамкнутого пространства и без его применения.

Оборудование для формирования пленок. Фотокаталитические пленки TiO₂ формируются методом импульсного реактивного магнетронного распыления на модернизированной вакуумной установке, оснащенной сбалансированной магнетронной распылительной системой, состоящей

из трех магнетронов [18]. Магнетроны подключены к импульсным блокам питания (мощностью до 1,5 кВт), работающим на частоте 20 кГц. Откачная система установки включает в себя механический пластинчато-роторный насос для получения предварительного вакуума и диффузионный паромасляный насос для достижения высокого вакуума (не менее $5 \cdot 10^{-3}$ Па). Установка оборудована цифровой системой контроля давления и напуска газа, а также управляющей программой, объединяющей управление всеми механическими, электротехническими, электронными и пневматическими компонентами установки. Температура процесса контролируется термопарой, которая устанавливается с тыльной стороны подложки.

Квазизамкнутое пространство в процессе формирования реализовано по схеме, приведенной на рис. 1.

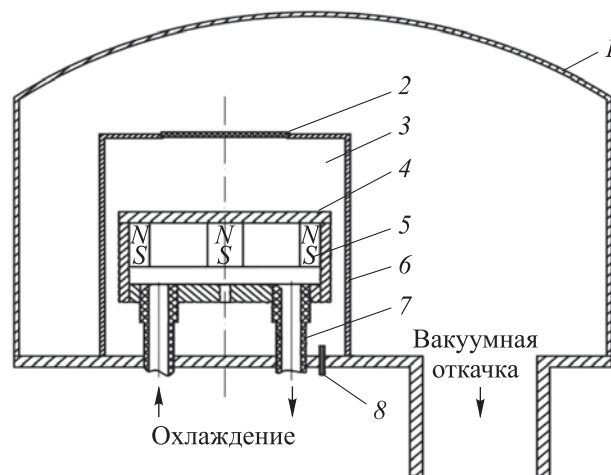


Рис. 1. Схема вакуумной технологической камеры:

- 1 — вакуумная камера; 2 — подложка; 3 — квазизамкнутый объем;
4 — распыляемая мишень; 5 — магнитная система магнетрона; 6 — полый цилиндр;
7 — штуцеры охлаждения; 8 — штуцер подачи газа

В вакуумной камере 1 установлен полый цилиндр 6, прикрепленный боковыми стенками нижнего основания к внутренней поверхности камеры, внутренняя полость цилиндра образует квазизамкнутый объем 3 с зоной распыления, в верхнем основании полого цилиндра установлена подложка 2 из стекла. Пластинчато-роторный насос через байпасный клапан откачивает атмосферу из камеры до значения 10 Па, после этого байпасный клапан закрывают, открывают форвакуумный клапан и проводят откачку из паромасляного насоса до давления 2 Па одновременно с его прогревом. После прогрева паромасляного насоса открывают пово-

ротный вакуумный затвор и откачивают остаточную атмосферу из камеры через азотную ловушку до давления не менее $5 \cdot 10^{-3}$ Па. После этого в квазизамкнутый объем через штуцер подачи газа 8 подается рабочая смесь аргона с кислородом. Распыляемая мишень 4 из титана установлена на магнитной системе магнетрона 5, которая крепится через штуцеры охлаждения 7 к вакуумной камере. После завершения процесса формирования пленок в камеру напускают атмосферный воздух через натекаТЕЛЬ. При подаче рабочей смеси в квазизамкнутый объем давление в нем составляет 1 Па, а в остальной камере — 0,7...0,8 Па. Такое различие давления позволяет стабилизировать протекание магнетронного разряда и в силу более высокой концентрации рабочей смеси газов способствует увеличению интенсивности реакции кислорода и титана, а также исключает возможность попадания в структуру пленки включений паров масла из диффузионного паромасляного насоса, служащего для получения высокого вакуума в камере.

В ходе проведения эксперимента сформировано три образца пленок диоксида титана с применением квазизамкнутого пространства и три без применения, т. е. подложка находилась на стандартном держателе подложек в камере. Технологические параметры процесса реактивного магнетронного распыления приведены в табл. 1, в качестве подложек использовалось стекло размером $60 \times 48 \times 2$ мм, время формирования каждой пленки 10 мин.

Таблица 1

Технологические параметры процесса реактивного магнетронного распыления

Номер образца	Состав газовой смеси	Давление в камере, Па	Температура подложки, °С (± 3)	Ток на мишени, А	Толщина пленки, нм
С применением квазизамкнутого пространства					
1	30 % Ar/70 % O ₂	1	300	1,2	712
2	40 % Ar/60 % O ₂	1	300	1,2	708
3	50 % Ar/50 % O ₂	1	300	1,2	706
Без применения квазизамкнутого пространства					
4	30 % Ar/70 % O ₂	1	300	1,2	681
5	40 % Ar/60 % O ₂	1	300	1,2	695
6	50 % Ar/50 % O ₂	1	300	1,2	690

В качестве выходного контроля полученных пленок TiO_2 использовался метод спектрофотометрии в диапазоне длин волн 390...1100 нм. Результаты исследований пленок на спектрофотометре приведены на рис. 2. По спектрам пропускания определена толщина каждой пленки по методике [19, 20].

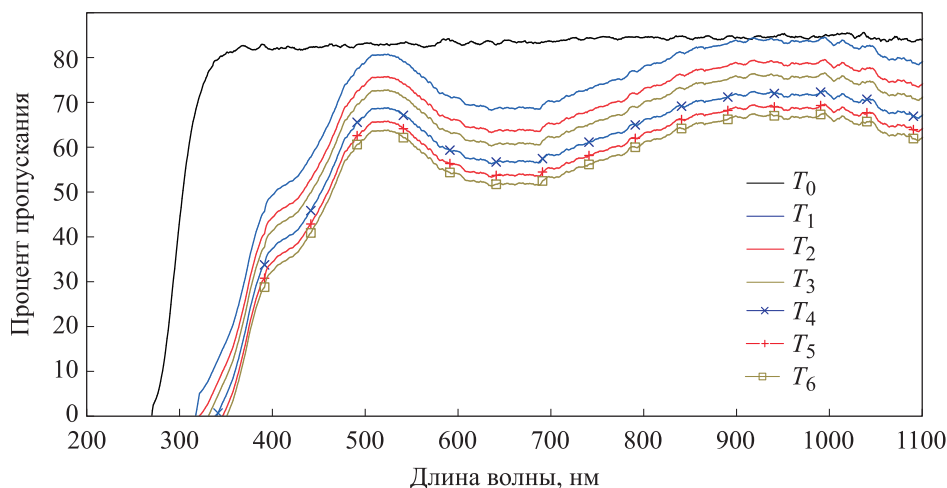


Рис. 2. Спектры пропускания подложки и полученных пленок TiO_2 , сформированные с применением квазизамкнутого пространства:

T_0 — стеклянная подложка без пленки; T_1 — пленка 30 % Ar/70 % O_2 ;
 T_2 — пленка 40 % Ar/60 % O_2 ; T_3 — пленка 50 % Ar/50 % O_2 ;
 без применения квазизамкнутого пространства: T_4 — пленка 30 % Ar/70 % O_2 ;
 T_5 — пленка 40 % Ar/60 % O_2 ; T_6 — пленка 50 % Ar/50 % O_2

В ходе анализа данных спектрофотометрического исследования выявлено, что по мере уменьшения концентрации кислорода в смеси процент пропускания пленок падает, что предположительно связано с тем, что при достаточном количестве кислорода в смеси реакция идет более интенсивно и в пленке становится меньше включений непрореагировавшего титана. Кроме того, необходимо отметить, что пленки TiO_2 , полученные с применением квазизамкнутого пространства, демонстрируют более высокий процент пропускания длин волн в исследуемом диапазоне, что косвенно свидетельствует о более высокой степени кристаллического совершенства.

Исследование кристаллического строения пленок TiO_2 . Исследование кристаллического строения тонких пленок TiO_2 проводилось на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab. Исследованы образцы пленок, полученные при соотношении 50 % Ar /50 % O_2 , сформированные с применением квазизамкнутого пространства и без его применения. Полученные дифрактограммы образцов пленок TiO_2 приведены на рис. 3–5.

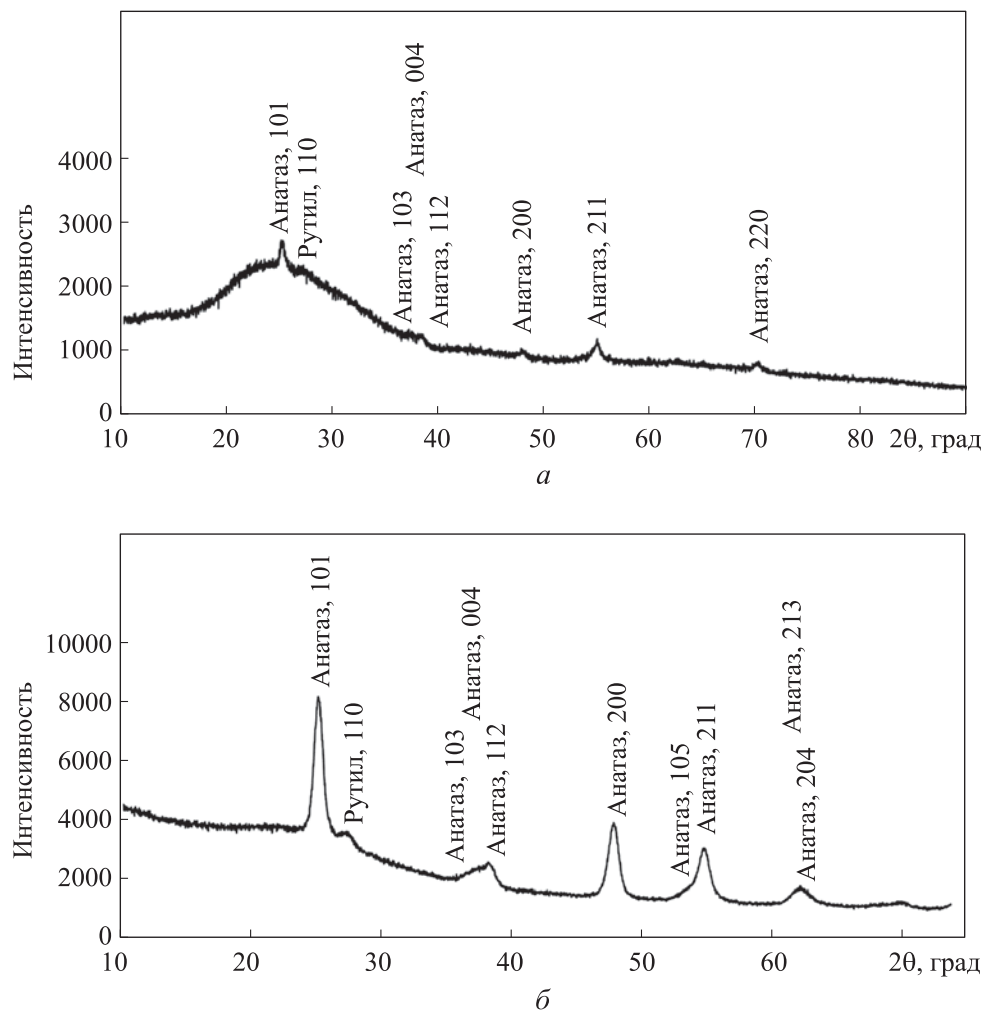


Рис. 3. Дифрактограммы (геометрия Брегга — Брентано) образца пленки TiO_2 , полученной с применением квазизамкнутого пространства:

- а* — с отмеченными на ней дифракционными максимумами анатаза и рутила;
- б* — с отмеченными на ней дифракционными максимумами анатаза и рутила при скользящем падении параллельного рентгеновского пучка (угол падения 1°)

Фазовый состав пленки TiO_2 , полученной методом реактивного магнетронного распыления с применением квазизамкнутого пространства, представлен преимущественно анатазом с небольшим содержанием рутила (рис. 3, *а*). Отметим, что наличие рутила обнаружено только при исследовании образца в малых углах падения параллельного рентгеновского пучка (рис. 3, *б*). Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Шеррера ($K = 1$) с учетом инструментальной функции дифрактометра по пику анатаза 101, равен 16 нм.

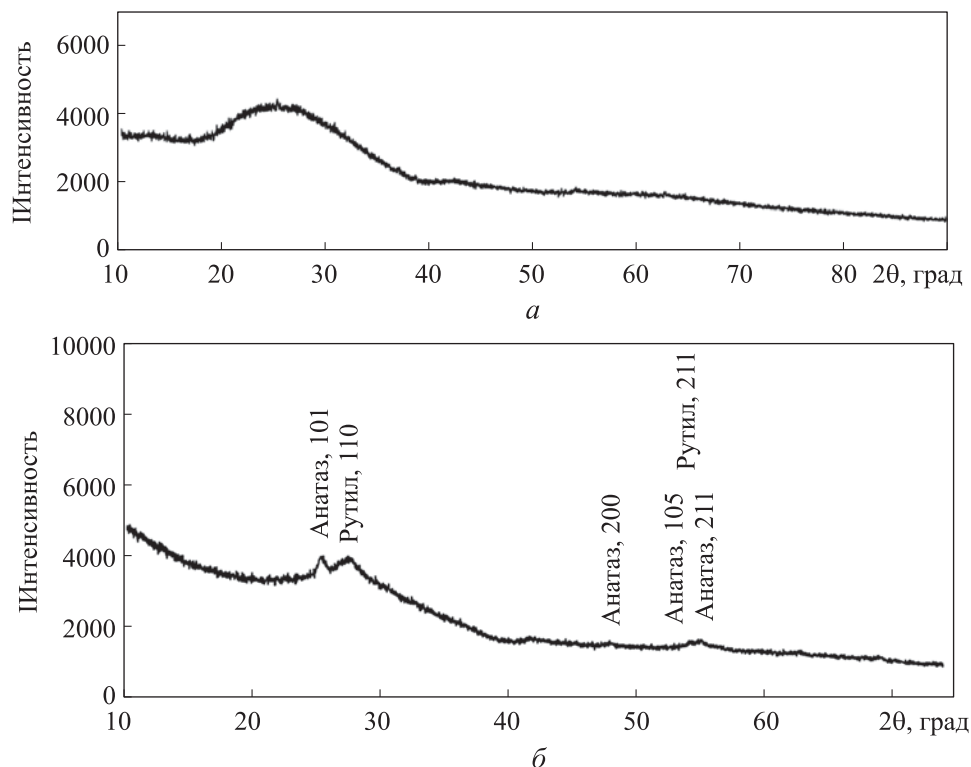


Рис. 4. Дифрактограммы образца пленки TiO_2 , полученной методом реактивного магнетронного распыления без применения квазизамкнутого пространства: *а* — классическая геометрия Брегга — Брентано; *б* — с отмеченными на ней дифракционными максимумами анатаза и рутила при скользящем падении параллельного рентгеновского пучка (угол падения 1°)

Фазовый состав пленки, полученной методом реактивного магнетронного распыления без применения квазизамкнутого пространства, также представлен анатазом и рутилом. Однако содержание указанных фаз оказалось мало для их регистрации в классической геометрии Брегга — Брентано (рис. 4, *а*), фазы обнаружены только в геометрии скользящего падения (рис. 4, *б*). По профилю данной дифрактограммы (см. рис. 4, *б*) можно утверждать, что дифракционный пик рутила имеет заметно большую ширину по сравнению с пиком анатаза и расположен на более широком пике. Предположительно данный эффект вызван тем, что в пленке также присутствует некоторая доля аморфного рутила и размер области когерентного рассеяния рутила заметно меньше области когерентного рассеяния анатаза.

Дифрактограмма образца пленки TiO_2 , полученной методом реактивного магнетронного распыления без применения квазизамкнутого пространства с обратной стороны образца (сигнал от стеклянной подложки)

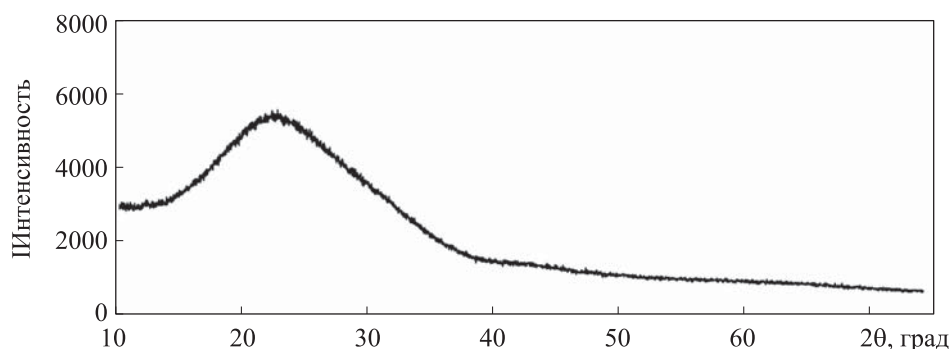


Рис. 5. Дифрактограмма образца пленки TiO₂ (с обратной стороны образца) при скользющем падении параллельного рентгеновского пучка (угол падения 1°)

(см. рис. 5), позволяет исключить существенное влияние сигнала подложки на дифрактограмму пленки, полученной при скользющем падении рентгеновского луча: максимум широкого пика стеклянной подложки расположен в области 23°, в то время как максимум широкого пика пленки расположен в области 27...28° (см. рис. 4, б). Таким образом, широкий пик под пиком рутила 110 связан именно с фазовым составом пленки.

Исследование фотокаталитических свойств. В целях изучения изменения фотокаталитических свойств использован метод, в основе которого лежит увеличение коэффициента пропускания органического красителя после его разложения фотокатализатором. В роли красителя применен метиленовый синий раствор (C₁₆H₁₈ClN₃S). Каждый образец пленки TiO₂ погружался в одинаковую кювету с 1%-ным метиленовым синим раствором. Затем кюветы облучались излучателем ОРК-21М1 ($\lambda = 240...320$ нм), установленным в специальной камере на расстоянии 50 см до кюветы, при таком расстоянии плотность потока излучения составляла не менее 2,5 Вт/м² [21].

Изменение коэффициента пропускания органического красителя определяли с помощью спектрофотометра путем снятия спектров пропускания образцов пленок до и после воздействия электромагнитного УФ-излучения (рис. 6).

Из рис. 6 следует, что минимумы процента пропускания образцов красителей сосредоточены в диапазоне 500...700 нм. Минимумы процента пропускания органических красителей приведены в табл. 2. Видно, что минимум процента пропускания метиленового синего раствора, не подвергавшегося воздействию УФ-излучения, составляет ~9,8 %, а раствора без фотокаталитической пленки TiO₂, но подвергавшегося воздействию

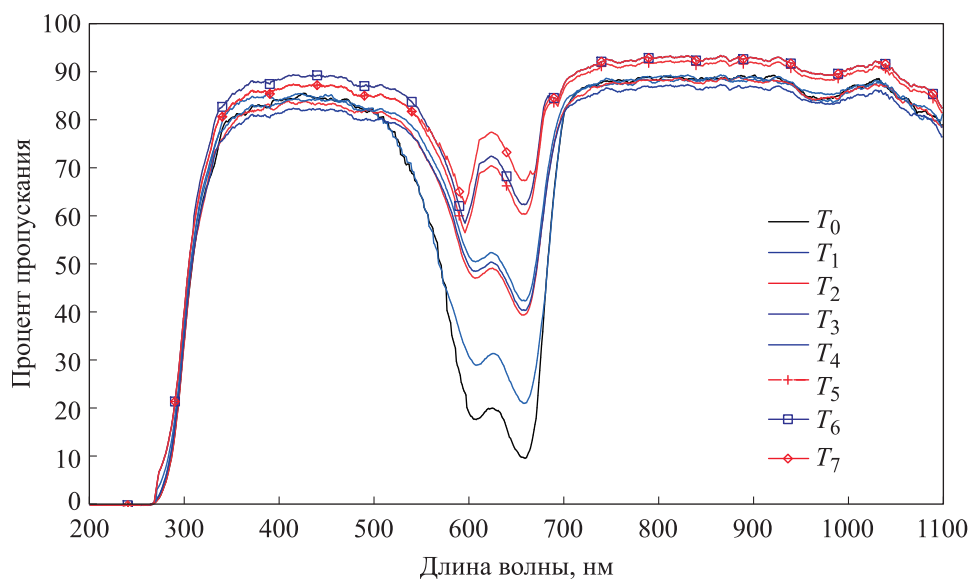


Рис. 6. Спектры пропускания образцов красителей:

T_0 — до УФ-излучения; T_1 — после УФ-излучения, без фотокаталитической пленки;
 T_2, T_3, T_4 — с образцами пленок TiO_2 (50 % Ag/50 % O_2 ; 40 % Ag/60 % O_2 ;
 30 % Ag/70 % O_2 соответственно), полученных с применением квазизамкнутого
 пространства; T_5, T_6, T_7 — с образцами пленок TiO_2 (50 % Ag/50 % O_2 ;
 40 % Ag/60 % O_2 ; 30 % Ag/70 % O_2 соответственно), полученных без применения
 квазизамкнутого пространства

УФ-излучения, составляет $\sim 21,1$ %. Органические красители T_2, T_3, T_4 с образцами пленок, полученных без применения квазизамкнутого пространства, имеют минимумы пропускания $\sim 39,5\dots 42,4$ %. Наиболее высокие значения минимума процента пропускания у красителей T_5, T_6, T_7 .

Таблица 2

**Минимумы процента пропускания органических красителей
 в диапазоне 500...700 нм**

Спектры пропускания	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7
Минимум процента пропускания, %	9,8	21,1	39,5	40,5	42,4	56,6	58,7	63,9

Выводы. Методом реактивного магнетронного распыления сформированы образцы фотокаталитических пленок диоксида титана с применением квазизамкнутого пространства и без его применения. Пленки

TiO₂ демонстрируют высокое пропускание в видимой области оптического излучения.

В ходе проведения структурного анализа выявлено, что фазовый состав пленки TiO₂, полученной методом реактивного магнетронного распыления с применением квазизамкнутого пространства, представлен преимущественно анатазом с небольшим содержанием рутила, а в пленке, сформированной при тех же технологических параметрах, но без применения квазизамкнутого пространства, число этих фаз заметно меньше. Данный эффект объясняется меньшим числом включений в пленке непрореагировавшего кислорода, который мешает образованию более совершенной фазы анатаза в формируемой пленке.

В результате анализа спектров пропускания образцов метиленового синего раствора выявлено, что поглощение сосредоточено в диапазоне длин волн 500...700 нм. Сравнение минимумов процента пропускания в этом диапазоне указывает на то, что минимум процента пропускания метиленового синего раствора, не подвергавшегося воздействию УФ-излучения, лежит на уровне 9,8 %, а образец раствора без фотокаталитической пленки TiO₂, подвергавшийся воздействию УФ-излучения, имеет минимум поглощения на уровне 21,1 %, что указывает на протекание реакции разложения в растворе без фотокатализатора. Минимумы процента пропускания образцов красителей T₂, T₃, T₄, в которых были помещены пленки TiO₂, полученные без применения квазизамкнутого пространства, составляют 39,5...42,4 %, что означает увеличение интенсивности реакции разложения, при этом прослеживается некоторое увеличение пропускания с ростом концентрации кислорода в рабочей смеси газов в процессе формирования пленок TiO₂. Образцы красителей T₅, T₆, T₇ имеют наиболее высокие значения минимумов процента пропускания (56,6...63,9 %), что свидетельствует о более высокой фотокаталитической активности, связанной с более высокой степенью кристаллического совершенства пленок TiO₂, полученных с применением квазизамкнутого пространства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Manias S.N. Fully controlled semiconductor devices. In: *Power electronics and motor drive systems*. New York, Academic Press, 2017, pp. 695–805. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811798-9.00010-X>
- [2] Mousset E., Loh W.H., Lim W.S., et al. Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria. *Water Res.*, 2021, vol. 200, art. 117234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117234>

- [3] Sun S., Song P., Cui J., et al. Amorphous TiO₂ nanostructures: Synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications. *Catal. Sc. Technol.*, 2019, vol. 9, no. 16, pp. 4198–4215. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CY01020C>
- [4] Nguyen V.H., Vo D.V.N., Nanda S. Nanostructured photocatalysts. Amsterdam, Elsevier, 2021.
- [5] Zhang J., Tian B., Wang L., et al. Photocatalysis. Fundamentals, materials and applications. Singapore, Springer, 2018.
- [6] Ameta R., Solanki M.S., Benjamin S., et al. Photocatalysis. In: *Advanced oxidation processes for wastewater treatment*. New York, Academic Press, 2018, pp. 135–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- [7] Hubbard S. Recombination. In: *Photovoltaic solar energy*. New York, Wiley, 2017, pp. 39–46.
- [8] Reynolds S., Brinza M., Benkhedir M.L., et al. Photoconductivity in materials research. In: *Springer handbook of electronic and photonic materials*, 2017, pp. 151–174. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_7
- [9] Szabó M., Bellér G., Kalmár J., et al. The kinetics and mechanism of complex redox reactions in aqueous solution: the tools of the trade. *Adv. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 70, pp. 1–61. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2017.02.004>
- [10] Athanasekou C.P., Likodimos V., Falaras P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, no. 6, pp. 7386–7394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.026>
- [11] Hong N.H. Introduction to nanomaterials: basic properties, synthesis, and characterization. In: *Nano-sized multifunctional materials*. Amsterdam, Elsevier, 2019, pp. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813934-9.00001-3>
- [12] Khan M.M. Principles and mechanisms of photocatalysis. In: *Photocatalytic systems by design*. Amsterdam, Elsevier, 2021, pp. 1–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820532-7.00008-4>
- [13] Niemelä J.P., Marin G., Karppinen M. Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review. *Semicond. Sc. Technol.*, 2017, vol. 32, no. 9, art. 093005. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce>
- [14] Ullattil S.G., Periyat P. Sol-gel synthesis of titanium dioxide. In: *Advances in sol-gel derived materials and technologies*. New York, Springer, 2017, pp. 271–283. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_9
- [15] Shashin D.E., Sushentsov N.I. Obtaining thin metal films and their compounds using magnetron sputtering and arc evaporation in a single technological cycle. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 2059, art. 012022. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2059/1/012022>
- [16] Jilani A., Abdel-Wahab M.S., Hammad A.H. Advance deposition techniques for thin film and coating. In: *Modern technologies for creating the thin-film systems and coatings*. IntechOpen, 2017, pp. 953–978. DOI: <https://doi.org/10.5772/65702>

[17] Sidaraviciute R., Kavaliunas V., Puodziukynas L., et al. Enhancement of photocatalytic pollutant decomposition efficiency of surface mounted TiO₂ via lithographic surface patterning. *Environ. Technol. Innov.*, 2020, vol. 19, art. 100983.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100983>

[18] Shashin D.E., Sushentsov N.I. Development of manufacturing technology of photo-dielectric sensitive element of ultraviolet range on the basis of thin films of zinc oxide. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Instrument Engineering*, 2019, № 6 (129), с. 99–109.

DOI: <https://doi.org/10.18698/0236-3933-2019-6-99-109>

[19] Ye W., Fang K. Comparative study on structure and properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering using pure metallic Zn target and ZnO ceramic target. *Surf. Eng.*, 2020, vol. 36, no. 1, pp. 49–54.

DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1555214>

[20] Zhang P., Wang L. Enhancing efficiency in transparent thin-film ZnO/P₃HT solar cells by the improved crystalline quality of ZnO. *Physica Status Solidi (A)*, 2021, vol. 218, no. 2, art. 2000535. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.202000535>

[21] Шашин Д.Е., Сушенцов Н.И., Будкина И.М. Способ получения фотокаталитических пленок оксида титана и установка для его осуществления. Патент РФ 2794659. Заявл. 23.01.2023, опубл. 24.04.2023.

Шашин Дмитрий Евгеньевич — канд. техн. наук, доцент кафедры «Конструирование и производство радиоаппаратуры» ФГБОУ ВО «ПГТУ» (Российская Федерация, 424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 3).

Дьячков Алексей Дмитриевич — аспирант кафедры «Конструирование и производство радиоаппаратуры» ФГБОУ ВО «ПГТУ» (Российская Федерация, 424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 3).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шашин Д.Е., Дьячков А.Д. Формирование фотокаталитических пленок TiO₂ методом реактивного магнетронного распыления с применением квазизамкнутого пространства. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*, 2024, № 3 (148), с. 75–90. EDN: LILUCB

**TiO₂ PHOTOCATALYTIC FILM FORMATION
BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING
USING THE QUASI-CLOSED SPACE**

D.E. Shashin

shashinde@volgatech.net

A.D. Dyachkov

addyachkov@gmail.com

VSUT, Yoshkar-Ola, Russian Federation

Abstract

The paper considers the influence of quasi-closed space in the technology of reactive pulse magnetron sputtering on the crystalline structure and photocatalytic activity of the obtained TiO₂ films. It provides analysis of modern achievements in the active photocatalytic layer formation technologies and reveals advantages and disadvantages in the existing technologies. The paper describes equipment, sequence and principles of creating the quasi-closed space in a vacuum working chamber. Stages and main process parameters are presented for formation of the photocatalytic films by the reactive pulse magnetron sputtering method with and without introduction of the quasi-closed space. Results of studying the obtained films by the spectrophotometric method are provided, and the transmission spectra are constructed. Results of studying the crystalline structure of the obtained TiO₂ films using the diffractometric method are shown. The paper studies influence of using quasi-closed space in the technology of pulsed reactive magnetron sputtering on the TiO₂ crystalline structure and photocatalytic activity. It describes the technique and equipment to study the films photocatalytic activity based on decomposition of the methylene blue solution. Introducing the quasi-closed space in formation of the TiO₂ films by reactive pulse magnetron sputtering proves an increase in the resulting film photocatalytic activity

Keywords

Titanium dioxide, thin films, photocatalysis, quasi-closed space, magnetron sputtering

Received 20.09.2023

Accepted 19.01.2024

© Author(s), 2024

REFERENCES

- [1] Manias S.N. Fully controlled semiconductor devices. In: *Power electronics and motor drive systems*. New York, Academic Press, 2017, pp. 695–805. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811798-9.00010-X>
- [2] Mousset E., Loh W.H., Lim W.S., et al. Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria. *Water Res.*, 2021, vol. 200, art. 117234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117234>
- [3] Sun S., Song P., Cui J., et al. Amorphous TiO₂ nanostructures: Synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications. *Catal. Sc. Technol.*, 2019, vol. 9, no. 16, pp. 4198–4215. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CY01020C>
- [4] Nguyen V.H., Vo D.V.N., Nanda S. Nanostructured photocatalysts. Amsterdam, Elsevier, 2021.
- [5] Zhang J., Tian B., Wang L., et al. Photocatalysis. Fundamentals, materials and applications. Singapore, Springer, 2018.

- [6] Ameta R., Solanki M.S., Benjamin S., et al. Photocatalysis. In: *Advanced oxidation processes for wastewater treatment*. New York, Academic Press, 2018, pp. 135–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- [7] Hubbard S. Recombination. In: *Photovoltaic solar energy*. New York, Wiley, 2017, pp. 39–46.
- [8] Reynolds S., Brinza M., Benkhedir M.L., et al. Photoconductivity in materials research. In: *Springer handbook of electronic and photonic materials*, 2017, pp. 151–174. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_7
- [9] Szabó M., Bellér G., Kalmár J., et al. The kinetics and mechanism of complex redox reactions in aqueous solution: the tools of the trade. *Adv. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 70, pp. 1–61. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2017.02.004>
- [10] Athanasekou C.P., Likodimos V., Falaras P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, no. 6, pp. 7386–7394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.026>
- [11] Hong N.H. Introduction to nanomaterials: basic properties, synthesis, and characterization. In: *Nano-sized multifunctional materials*. Amsterdam, Elsevier, 2019, pp. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813934-9.00001-3>
- [12] Khan M.M. Principles and mechanisms of photocatalysis. In: *Photocatalytic systems by design*. Amsterdam, Elsevier, 2021, pp. 1–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820532-7.00008-4>
- [13] Niemelä J.P., Marin G., Karppinen M. Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review. *Semicond. Sc. Technol.*, 2017, vol. 32, no. 9, art. 093005. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce>
- [14] Ullattil S.G., Periyat P. Sol-gel synthesis of titanium dioxide. In: *Advances in sol-gel derived materials and technologies*. New York, Springer, 2017, pp. 271–283. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_9
- [15] Shashin D.E., Sushentsov N.I. Obtaining thin metal films and their compounds using magnetron sputtering and arc evaporation in a single technological cycle. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 2059, art. 012022. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2059/1/012022>
- [16] Jilani A., Abdel-Wahab M.S., Hammad A.H. Advance deposition techniques for thin film and coating. In: *Modern technologies for creating the thin-film systems and coatings*. IntechOpen, 2017, pp. 953–978. DOI: <https://doi.org/10.5772/65702>
- [17] Sidaraviciute R., Kavaliunas V., Puodziukynas L., et al. Enhancement of photocatalytic pollutant decomposition efficiency of surface mounted TiO₂ via lithographic surface patterning. *Environ. Technol. Innov.*, 2020, vol. 19, art. 100983. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100983>
- [18] Shashin D.E., Sushentsov N.I. Development of manufacturing technology of photo-dielectric sensitive element of ultraviolet range on the basis of thin films of zinc oxide. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Instrument Engineering*, 2019, no. 6 (129), pp. 99–109. DOI: <https://doi.org/10.18698/0236-3933-2019-6-99-109>

[19] Ye W., Fang K. Comparative study on structure and properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering using pure metallic Zn target and ZnO ceramic target. *Surf. Eng.*, 2020, vol. 36, no. 1, pp. 49–54.

DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1555214>

[20] Zhang P., Wang L. Enhancing efficiency in transparent thin-film ZnO/P₃HT solar cells by the improved crystalline quality of ZnO. *Physica Status Solidi (A)*, 2021, vol. 218, no. 2, art. 2000535. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.202000535>

[21] Shashin D.E., Sushentsov N.I., Budkina I.M. Sposob polucheniya fotokataliticheskikh plenok oksida titana i ustanovka dlya ego osushchestvleniya [Method for producing photocatalytic titanium oxide films and device for its implementation]. Patent RU 2794659. Appl. 23.01.2023, publ. 24.04.2023 (in Russ.).

Shashin D.E. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Design and Production of Radio Equipment, VSUT (Lenina ploshchad 3, Yoshkar-Ola, 424000 Russian Federation).

Dyachkov A.D. — Post-Graduate Student, Department of Design and Production of Radio Equipment, VSUT (Lenina ploshchad 3, Yoshkar-Ola, 424000 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Shashin D.E., Dyachkov A.D. TiO₂ photocatalytic film formation by reactive magnetron sputtering using the quasi-closed space. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Instrument Engineering*, 2024, no. 3 (148), pp. 75–90 (in Russ.). EDN: LILUCB