

Синтез плівок TiO_2 методом хімічного газофазного осадження та їх властивості

П. М. Силенко, Д. Б. Данько, А. М. Шлапак, О. Г. Єршова,
Ю. М. Солонін

Проведено дослідження процесу синтезу тонких плівок TiO_2 методом хімічного газофазного осадження. Рентгенографічні дослідження показали, що плівки, синтезовані при температурах $500^\circ C$ і вище, є кристалічними і мають структуру рутилу. Встановлено, що зарядовий стан атомів титану у зразку $TiO-Ni$ ($T_{\text{синтезу}} = 600^\circ C$) такий же, як у чистому діоксиді титану, а у зразку, синтезованому при $500^\circ C$, енергія зв'язку $Ti2p$ -електронів децю менша. Отже, вказаний зразок містить суміш діоксиду титану та незначні домішки нестехіометричного оксиду титану. Встановлено, що температура синтезу впливає на структуру поверхні. Показано, що кращі фотоелектрохімічні властивості мають плівки зі структурою рутилу та з розвиненою поверхнею.

Вступ

В останні роки все більше уваги приділяється проблемі отримання водню, як екологічно чистого та енергетично ємного палива. Одним із способів одержання водню, який інтенсивно досліджується, є фотоелектрохімічне розкладання води під дією сонячного світла. Традиційно комірка для фотоелектролізу води складається з напівпровідникового фотоаноду та платинового катоду, з'єднаних між собою та вміщених у водний розчин електроліту. При освітленні фотоаноду сонячним світлом на його поверхні генеруються електронно-діркові пари та відбувається реакція окиснення води з виділенням кисню. На катоді при цьому відбувається відновлення води з виділенням водню. Сумарною є реакція розкладання води на водень та кисень



Важливою проблемою при розробці комірки є вибір матеріалу фотоаноду. Він має бути недорогим, простим у виготовленні, стійким у корозійних розчинах електролітів та повинен добре поглинати сонячне світло. Хоча діоксид титану задовольняє тільки першим трьома вимогам, а поглинає тільки ультрафіолетове світло, якого в сонячному спектрі небагато (ширина забороненої зони становить 3 eV для рутилу та 3,2 eV для анатазу [1]), він залишається найбільш досліджуваним та модельним фотоанодом [1—7]. Його основними перевагами є те, що, будучи вищим оксидом, він практично не піддається фотокорозії, а також має високий квантовий вихід фотоструму. Хоча найбільший квантовий вихід спостерігався на монокристалічних зразках, але можна виготовляти і полікристалічні зразки з високою фотоактивністю, користуючись простими методами. Для виготовлення полікристалічних плівок використовують такі методи, як хімічне газофазне осадження [7], термічне окиснення металічного титану [1], магнетронне розпилення [8], та інші. Відомо, що ефективність перетворення сонячної енергії у хімічну енергію водню при розкладанні

© П. М. Силенко, Д. Б. Данько, А. М. Шлапак, О. Г. Єршова,
Ю. М. Солонін, 2008

води є пропорційною величині фотоструму [1]. При інтенсивності сонячного випромінювання на зразку 100 мВт/см^2 ця залежність виглядає так:

$$\eta (\%) = 1,23 \gamma (\text{мА/см}^2), \quad (2)$$

де η — ефективність перетворення, а γ — густина фотоструму. З наведеної формули випливає, що при густині фотоструму 1 мА/см^2 ефективність перетворення складає близько 1%, що є невисоким показником. Для промислового застосування такого методу ефективність повинна становити 8—10% [7]. В цьому випадку ціна водню буде порівняльною з ціною водню, отриманого іншими методами. Для підвищення ефективності фотоанод намагаються зробити більш чутливим до видимої частини сонячного спектру, тобто сенсibilізувати. Одним з таких способів є введення до фотоаноду домішкових атомів, рівні іонізації яких лежать в середині забороненої зони. При цьому фотострум буде пов'язаний не тільки з міжзонним збудженням, а також і з іонізацією домішкових центрів. Проведено багато робіт по легуванню TiO_2 домішками Al, Cr, Mn та іншими металами [2]. Головний висновок, який можна зробити з цих робіт, це те, що, хоча в результаті сенсibilізації чутливість фотоаноду у видимій частині спектру зростає, фотопотенціал електроду при цьому завжди зменшується, а зростання анодного фотоструму з ростом потенціалу стає повільнішим. Недоліком є також те, що домішкові центри є одночасно і центрами рекомбінації, які погіршують фотовластивості фотоаноду. До подібних результатів призводить і легування азотом [8]. Чи не єдиним прикладом успішної сенсibilізації, яка привела до значного зростання фотоструму без зниження фотопотенціалу, є робота [7]. Її авторам вдалося синтезувати фотоанод складу $n\text{-TiO}_{2-x}\text{C}_x$, де $x = 0,15$. Це дозволило в кілька разів збільшити фотострум порівняно з немодифікованим зразком та досягти ефективності перетворення 8,35%.

В даній роботі наведено результати по дослідженню процесу виготовлення плівок TiO_2 методом хімічного газофазного осадження в широкому температурному інтервалі та вивчено взаємозв'язок між фазовим складом, структурою поверхні та фотоелектричними властивостями плівок. Метод хімічного газофазного осадження є одним з найбільш вдалих для формування таких плівок, оскільки дозволяє прецизійно контролювати їх склад та товщину.

Експериментальна частина

Формування плівок TiO_2 проводили методом хімічного газофазного осадження (CVD методом) у проточному кварцовому реакторі, розташованому в трубчатій печі, за реакцією

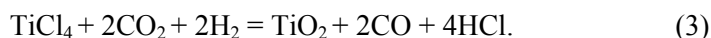
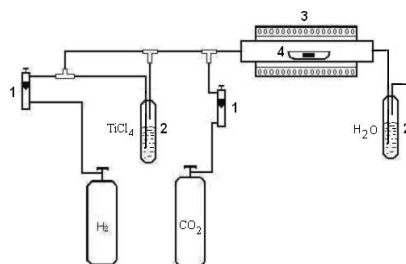


Схема експериментальної установки зображена на рис. 1. Для осадження плівок TiO_2 реактор з підкладкою попередньо продували воднем, потім температуру зони осадження плівки TiO_2 підвищували до необхідного значення і в реактор впускали парогазову суміш $\text{TiCl}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ для формування плівки. Відпрацьована суміш, пройшовши через барботер з водою, подається у витяжну систему.

Як підкладку використовували титанову фольгу товщиною 0,5 мм. Площа зразків становила близько $0,5 \text{ см}^2$. Осадження плівок проводили в

Рис. 1. Схема експериментальної установки для осадження плівок TiO_2 : 1 — ротаметр; 2 — барботер; 3 — трубчатий електропіч; 4 — фарфоровий човник з підкладкою.



температурному діапазоні 400—800 °С. Товщину плівок оцінювали за допомогою інтерферометру Лінніка,

і вона була в межах від субмікронних розмірів до кількох мікрон. Оскільки товщина плівки залежить не тільки від часу реакції, а і від її температури, то зі збільшенням температури реакції час реакції зменшували таким чином, щоб товщина плівки залишалася приблизно сталою.

Фотоелектрохімічні дослідження проводили в 6%-ному КОН електроліті у кварцовій трьохелектродній комірці з платиновим протиелектродом та хлорсрібним електродом порівняння. Потенціали фотоаноду задавали за допомогою джерела постійної напруги Б5-44. Зразки вміщували в комірку на скляних трубках та ізолювали парафіном таким чином, щоб з електролітом контактувала тільки плівка TiO_2 . До тильної поверхні зразка, застосовуючи срібну пасту, прикріплювали контакт з тонкого мідного дроту. Опромінювали електрод через кварцове вікно, прозоре у видимій та ультрафіолетовій частинах спектру. У якості джерела світла використовували ксенонову лампу, потужність якої становила 150 Вт. Лампа забезпечувала потік світла 75 мВт/см². Для запобігання перегріву зразка між лампою та коміркою вміщувався водяний тепловий фільтр.

Рентгенівські дифракційні спектри зразків вимірювалися на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М у монохроматичному CuK_α -випромінюванні в інтервалі кутів $2\theta = 20\text{—}90^\circ$.

Для визначення елементного складу та вивчення зарядового стану складових компонентів плівок TiO_2 використовували метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Для таких досліджень виготовили 2 зразки (зразок № 5 — $T_{\text{синтезу}} = 500^\circ\text{C}$, $t = 40$ хв; зразок № 6 — $T_{\text{синтезу}} = 600^\circ\text{C}$, $t = 30$ хв), в яких плівку осаджували на підкладку із фольги нікелю. РФ-спектри внутрішніх електронів у зразках досліджували за допомогою електронного спектрометра ЕС-2401, котрий був обладнаний немонахроматизованим рентгенівським джерелом MgK_α -випромінювання ($h\nu = 1253,6$ еВ). Дослідження проводили при залишковому тиску $\sim 10^{-7}$ Па в камері енергоаналізатора спектрометра ЕС-2401 за методикою, що детально викладена в роботі [9]. Спектри нормували по C1s -лінії вуглеводнів, адсорбованих на поверхні зразків. Енергію зв'язку вказаної лінії приймали рівною 285,0 еВ, як рекомендовано для такого типу зразків авторами монографії [10].

Структуру поверхні зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу Superprobe 737.

Залежність потенціалу Гіббса від температури для реакції (3) розраховували за методикою, детально описаною в роботі [11].

Результати та їх обговорення

Як показали розрахунки залежності потенціалу Гіббса від температури для реакції (3), термодинамічно реакція можлива при додатних температурах, починаючи з кімнатної (рис. 2).

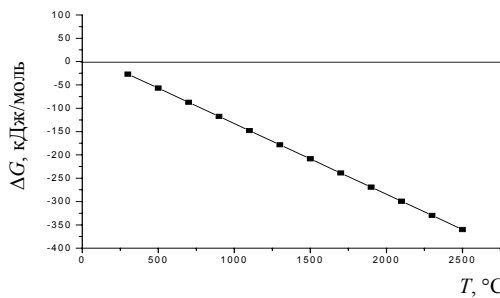


Рис. 2. Залежність потенціалу Гіббса від температури для реакції (3).

Оглядові РФ-спектри досліджуваного зразка представлені на рис. 3. Як видно, окрім ліній кисню та титану від зразка та нікелю від підкладки, реєструється також присутність на поверхні зразків сигналів від вуглецю (адсорбовані вуглеводні) та калію і, ймовірно, кальцію. На рис. 4 представлено РФ-спектри внутрішніх $Ti2p$ -електронів. Зарядовий стан атомів титану у зразку $TiO-Ni$ (зразок № 6) відповідає такому у чистому діоксиді титану. Енергія зв'язку $Ti2p$ -електронів у зразку $TiO-Ni$ (зразок № 5) близька до такої вказаних внутрішніх електронів у TiO_2 , але дещо менша. Отже, вказаний зразок містить суміш діоксиду титану та незначні домішки нестехіометричного оксиду титану.

На рис. 5 наведено РФ-спектри внутрішніх $O1s$ -електронів у досліджуваних зразках та TiO_2 . Видно, що РФ-спектри $O1s$ -електронів у обох зразках являють собою суперпозицію ліній кисню, котрий знаходиться у хімічному зв'язку (компонента спектрів з енергією зв'язку ~ 531 eV), та адсорбованого на поверхні зразків (компонента спектрів з енергією зв'язку $\sim 532,5$ eV). Причому, як видно із рис. 5, кількість кисню, адсорбованого на поверхні зразка $TiO-Ni$ —№ 1, суттєво більша у порівнянні зі зразком $TiO-Ni$ —№ 6.

На рис. 6 подано РФ-спектри внутрішніх $Ni2p$ -електронів, що зареєстровані від підкладок, на котрі було нанесено досліджувані зразки. Реєстрація РФ-спектрів $Ni2p$ -електронів свідчить про те, що зразки $TiO-Ni$ —№ 5 та $TiO-Ni$ —№ 6 формуються на нікелевій підкладці у вигляді острівкових плівок. В обох досліджуваних зразках енергія зв'язку максимумів $Ni2p$ -електронів становить $857,1 \pm 0,2$ eV, що відповідає енергії зв'язку нікелю в оксиді Ni_2O_3 [10]. Таке окиснення нікелевої підкладки пояснюється присутністю на її поверхні вищого оксиду титану TiO_2 , що призводить до формування між металевою підкладкою та зразком проміжного оксидного шару складу Ni_2O_3 .

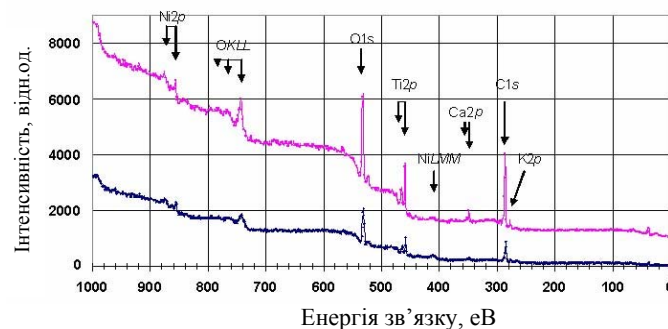


Рис. 3. Оглядові РФ-спектри досліджуваних зразків $TiO-Ni$ —№ 5 (нижня крива) та $TiO-Ni$ —№ 6 (верхня крива).

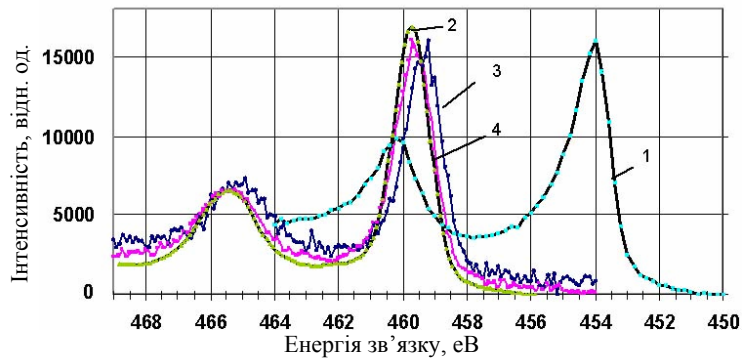


Рис. 4. РФ-спектри внутрішніх $Ti2p$ -електронів досліджуваних зразків $TiO-Ni$ —№ 5 (крива 1) та $TiO-Ni$ —№ 6 (крива 2) (для порівняння досліджені також $Ti2p$ -спектри чистого металічного титану (крива 3) та TiO_2 зі структурою рутилу (крива 4)).

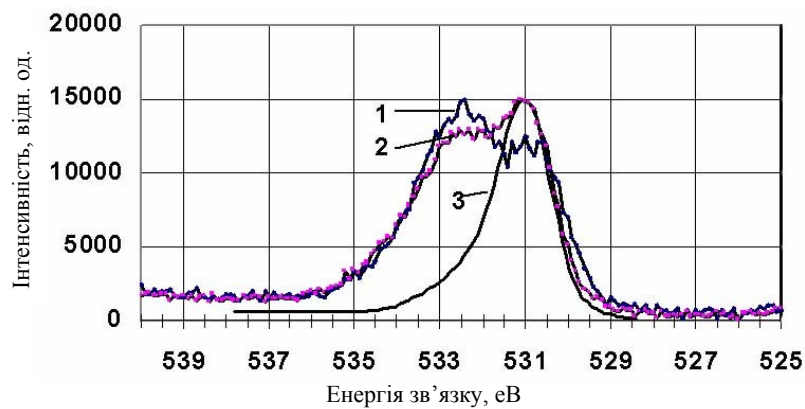


Рис. 5. РФ-спектри внутрішніх $O1s$ -електронів досліджуваних зразків $TiO-Ni$ —№ 5 (1) та $TiO-Ni$ —№ 6 (2) (для порівняння досліджено також $O1s$ -спектр TiO_2 зі структурою рутилу (3)).

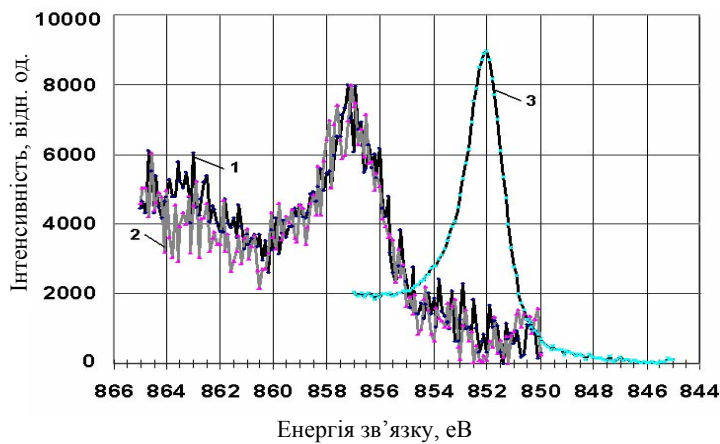


Рис. 6. РФ-спектри внутрішніх $Ni2p$ -електронів досліджуваних зразків $TiO-Ni$ —№ 5 (1) та $TiO-Ni$ —№ 6 (2) (для порівняння досліджено також $Ni2p$ -спектри чистого металічного нікелю (3)).

Результати рентгенографічних досліджень плівок TiO_2 , синтезованих в діапазоні температур 400—550 °С, представлені на рис. 7. Рентгенофазовий аналіз дифрактограми зразка, виготовленого при температурі 550 °С, показав, що на ній присутні дифракційні рефлекси двох фаз: TiO_2 зі структурою рутилу (просторова група $R4_2/mnm$) та гексагонального титану (просторова група $R6_3/mmc$). У зв'язку з малою товщиною покриття TiO_2 його дифракційні лінії мають суттєво меншу інтенсивність, ніж лінії підкладки титану. Дифрактограми зразків, синтезованих при 500 та 550 °С майже не відрізняються. На дифрактограмі зразка, виготовленого при температурі 450 °С, інтенсивність ліній TiO_2 помітно зменшилася відносно ліній підкладки, хоча ширина їх практично не змінилася. На дифрактограмі зразка, виготовленого при температурі 400 °С, спостерігається

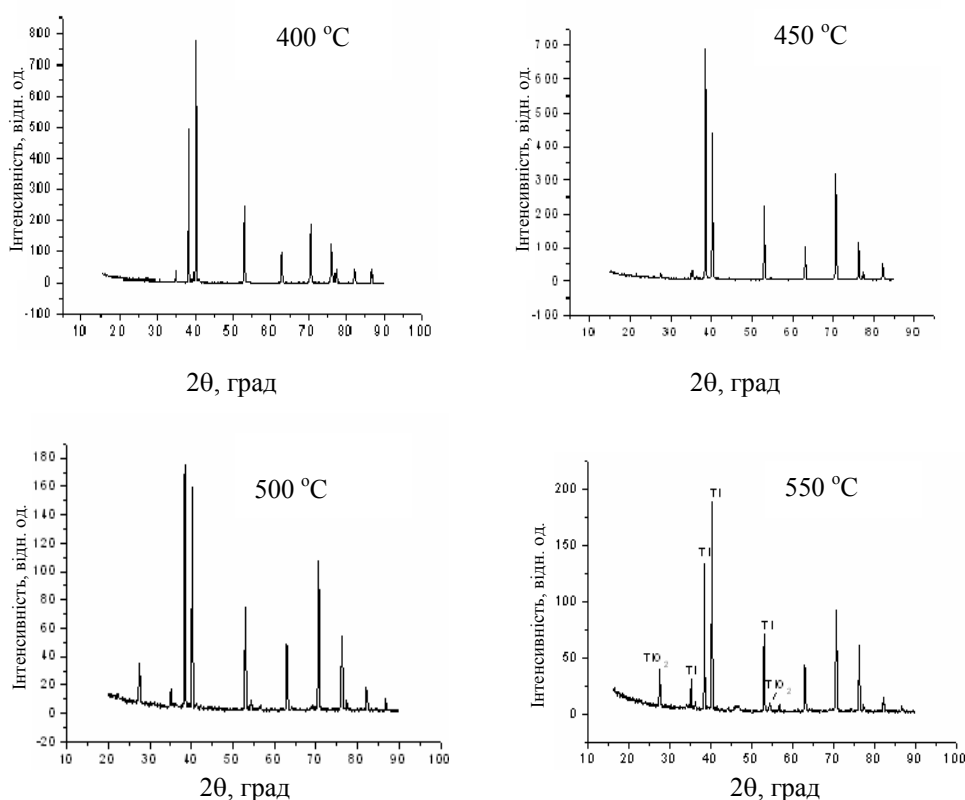


Рис. 7. Дифрактограми зразків TiO_2 на титанових підкладках для різних температур синтезу.

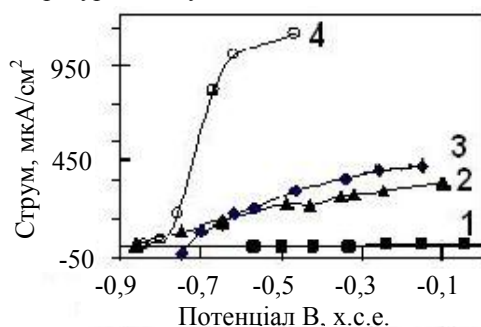


Рис. 8. Залежності анодного струму від потенціалу фотоаноду при освітленні ксеноновою лампою 75 мВт/см² у 6%-ному розчині КОН для температур синтезу 350—500 °С.

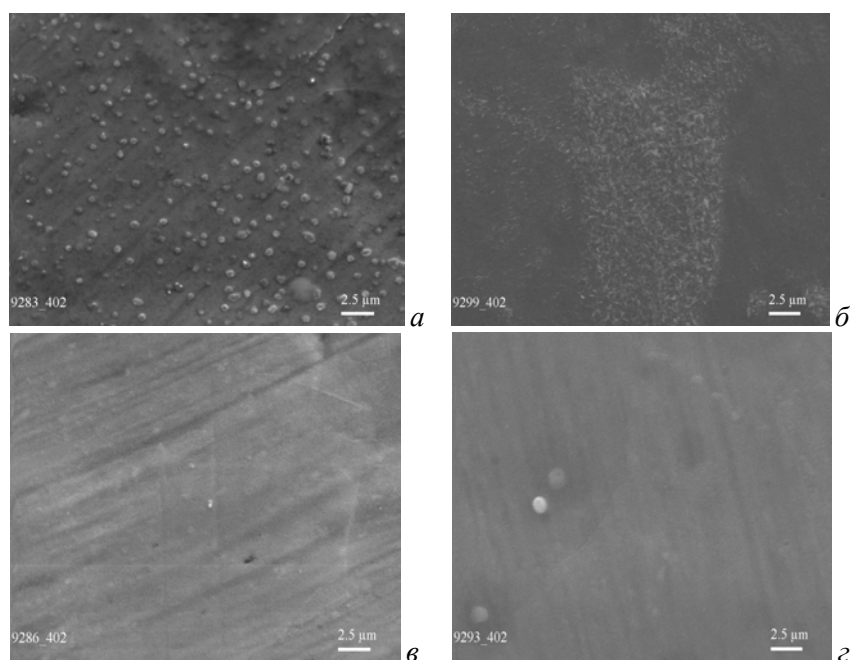


Рис. 9. Структура поверхні плівок TiO_2 , виготовлених при різних температурах ($^{\circ}\text{C}$): *a* — 500; *б* — 600; *в* — 700; *г* — 800.

подальше зменшення інтенсивності ліній TiO_2 з одночасним помітним їх уширенням. На дифрактограмі зразка 350°C дифракційні рефлекси від TiO_2 не виявлені. Тобто плівка має аморфну структуру.

Результати фотоелектрохімічних досліджень плівок TiO_2 , синтезованих при температурах $350\text{—}500^{\circ}\text{C}$, наведено на рис. 8. Видно, що найбільший фотострум одержали на плівках, синтезованих при температурі 500°C , а найменший — при 350°C . Порівнюючи анодні поляризаційні криві з дифракційними даними, можна зауважити, що більший анодний фотострум мають зразки з кристалічною структурою рутилу, а найменший струм — зразки з аморфною структурою.

Для з'ясування впливу структури поверхні на фотовластивості електродів нами було виготовлено серію зразків при температурах $500\text{—}800^{\circ}\text{C}$, при яких утворюється кристалічна структура рутилу. Результати досліджень таких зразків на растровому електронному мікроскопі представлені на рис. 9. Як можна бачити, при температурі 500°C поверхня зразка є найбільш розвиненою з неоднорідностями субмікронного розміру. Зі збільшенням температури синтезу поверхня стає більш гладкою.

Висновки

Як показали наші дослідження, плівки TiO_2 з кристалічною структурою рутилу та розвиненою поверхнею, які виготовлені методом хімічного газозного осадження, мають добрі фотоелектрохімічні властивості (анодний фотострум — $1\text{—}1,5\text{ mA/cm}^2$) та є перспективними матеріалами для фотоанодів фотоелектрохімічних комірок для перетворення енергії сонячного світла в хімічну енергію водню. Подальша оптимізація складу та структури плівок, а також конструкції фотоаноду дозволить значно збільшити ефективність таких фотоанодів.

Робота частково фінансувалася Українським науково-технологічним центром (УНТЦ), грант № 4123, та програмою НАН України „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”.

Автори вдячні доктору фізико-математичних наук О. Ю. Хижуну за проведені дослідження плівок TiO_2 методом РФС.

1. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. — М.: Химия, 1990. — 176 с.
2. Fujishima A. and Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor. electrode // Nature (London). — 1972. — **238**. — P. 37—38.
3. Пат. № 7037414 США. Photoelectrolysis of water using exchange membranes. — Оубл. 02.05.2006.
4. Li D. et al. Visible-light active nitrogen — containing TiO_2 photocatalysis prepared by spray pyrolysis // Res. on Chem. Intermediates. — 2005. — **31**, No. 4—6. — P. 331—341.
5. Radeka M. TiO_2 for photoelectrolytic decomposition of water // Thin Solid Films. — 2004. — **451—452**. — P. 98—104.
6. Tamura H., Yoneyama H., Iwakura C., Murai T. Photoelectrolysis of water with semiconductors // Bull. of the Chem. Soc. of Japan. — 1977. — **50**, No. 3. — P. 753—754.
7. Khan S. U. M., Al-Shahry M., Ingler E. R. Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified *n*- TiO_2 // Science. — 2002. — **297**. — P. 2243—2244.
8. Lindgen T., Lu J., Hoel A. et al. Photoelectrochemical study of sputtered nitrogen doped titanium dioxide thin films in aqueous electrolyte // Solar Energy Mat. and Solar Cell. — 2004. — **84**. — P. 145—147.
9. Khyzhun O. Yu., Solonin Yu. M., Dobrovolsky V. D. Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies // J. Alloys Compd. — 2001. — **320**. — P. 1—6.
10. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: (Справ.). — М.: Химия, 1984. — 256 с.
11. Силенко П. М., Шлапак А. Н., Афанасьева В. П. Осаждение пироуглерода CVD-методом на волокнах SiC // Неорган. материалы. — 2006. — **42**, № 3. — С. 1—4.