

Жандильдаева Ш.Е., Алдабергенова С.Б., Байганатова Ш.Б., Диханбаев. К.К.,
Таурбаев Е.Т.

КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы
E-mail: zhandildaeva.sharbat@mail.ru

ПЛАЗМОСТИМУЛЛИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПАРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА (TiO₂)

Аннотация: В этой работе рассматривается получение пленки диоксида титана с использованием раствора TiCl₄ с помощью плазмостимуллированного паросоаждения на поверхности кварцевого стекла и изучение ее микроструктурного и оптического свойства TiO₂. В процессе эксперимента были измерены спектры пропускания, отражения и Раман спектр, кроме того рассмотрен сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) оптической пленки.

Ключевые слова: диоксид титан, химическое паросоаждение, СЭМ измерение, коэффициент пропускания света, спектр отражения света

Введение

В последнее время полупроводник TiO₂ рассматривается в качестве отличного фотокаталитического материала из за его долговременной термодинамической стабильности, сильной мощности окисления и нетоксичности соединения, что привлекает особое внимание ученых [1].

Но из за того, что окись титана (TiO₂) является широкозонным полупроводником, например для структуры анатаза 3,2 эВ, а для рутила 3,0 эВ, его диапазон поглощения света расположен только в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне длине волны. Исходя из этого, для эффективного использования солнечного света в видимой области образец TiO₂ вводят для легирования различных металлических и неметаллических [2] элементов, это улучшает фоточувствительность образца, а также повышает высокую фотокаталитическую активность пленки в видимой области [3].

В мире проводятся активные поиски конструирования высоко эффективного фотокатализатора научными обществами, из них одним из многообещающих подходов является формирование наноструктуры, зарядное разделение частиц TiO₂ в пространстве и поглощение солнечного света в широком диапазоне [4].

Здесь в качестве перспективного покрытия используется наноструктурный

смешанный диоксид титана, из за его сравнительной дешевизны, широкой поверхности и высокой степени окисления биологическими или органическими веществами [5].

Также из за повышения рекомбинационной скорости электронно-дырочной фотогенерации в легированных TiO₂ частицах уменьшается фотокаталитическая квантовая эффективность и прекращается выделение водорода [6]. Поэтому в данной работе чистая TiO₂ пленка формируется на поверхности стекла и обсуждается ее оптоэлектронные характеристики.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовались подложки из кварцевого стекла и кремния. Поверхности образцов предварительно очистили в ацетоне и в перекисно-аммиачном растворе затем тщательно промывались в дионизированной воде и высушивались. Таким образом приготовленные образцы были помещены в рабочую зону кварцевого реактора. Процесс проведения химического паросоаждения показаны на рисунке 1.

В качестве источника титана использовался жидкообразный TiCl₄.

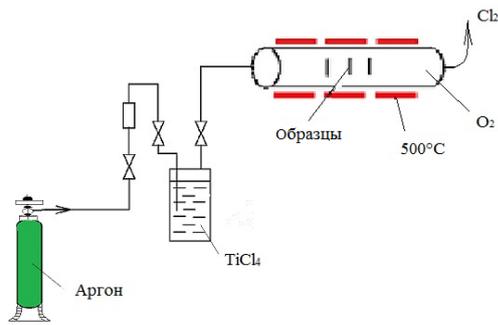


Рисунок 1— Процесс химического пароосаждения пленки TiO_2

Процесс осаждения диоксид титана реализовывался в термическом кварцевом реакторе. Его пары поставлялись в реактор с помощью потока аргона. Скорость потока $TiCl_4$ была функцией температуры жидкости и скорости потока аргона. Пары $TiCl_4$, приносимые аргоном, поступали в активную зону реактора и смешивались с кислородом. В результате осаждения на поверхности подложки были получены TiO_2 , о чем свидетельствуют результаты измерений оптических свойств пленок.

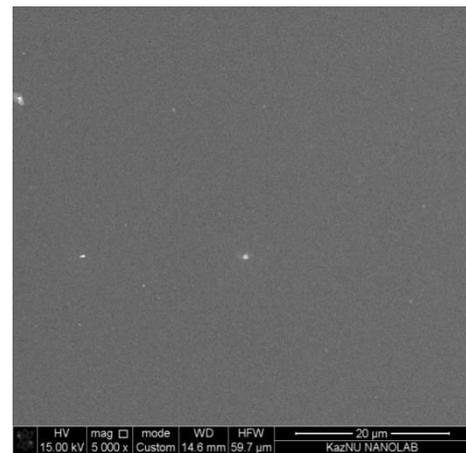
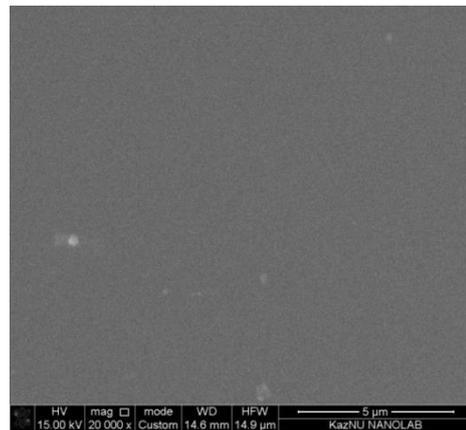
Пропускаем аргоновый газ через трубку, давление контролируется с помощью барбатера, заполненный глицерином, газ проходит через стеклянную посуду с $TiCl_4$ раствором и направляется на поверхность образца, расположенного в предварительно нагретом реакторе печи. Для синтеза пиролиза мы повысили температуру печи до $500^\circ C$. Режим проведения процесса 10 минут при $500^\circ C$. Раствор $TiCl_4$ испаряется при температуре $500^\circ C$ и осаждается на поверхность образца из кварцевого стекла, а раствор Cl выходит с помощью фильтра.

Исследование структуры диоксида титана

В проведенном эксперименте рассматривается структура анатаза окиси титана, мы показываем анатазную структуру покрытия в ходе исследований Рамановского спектра.

Морфологическая структура диоксида титана показана в следующих рисунках (рисунки 2, 3, 4, 5). Морфология покрытия исследована на сканирующем электронном микроскопе, из за низкого разрешения

микроскопа была снята микроструктура. На рисунке 2, окись титана была осаждена на поверхности монокристаллического кремния, из за того, что окись титана прозрачная (прозрачность определяем при исследовании спектра пропускания света) и толщина диоксида титана очень тонкая, мы видим только изображение поверхности кремния.



а – масштаб $5 \mu m$, б – $20 \mu m$

Рисунок 2- Структура окиси титана осажденного на поверхность кремния

Внизу на рисунке 3 показано поперечное сечение диоксида титана осажденного на поверхность кремния, ясно показана, что толщина диоксида титана на верхней поверхности кремния составляет $239,2 \text{ nm}$. Равномерно формированный слой изображен в виде пленки с белыми полосками.

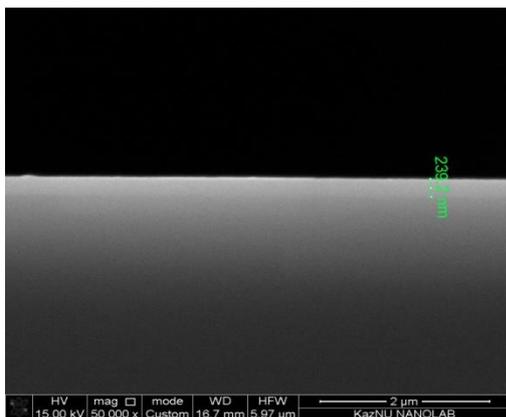
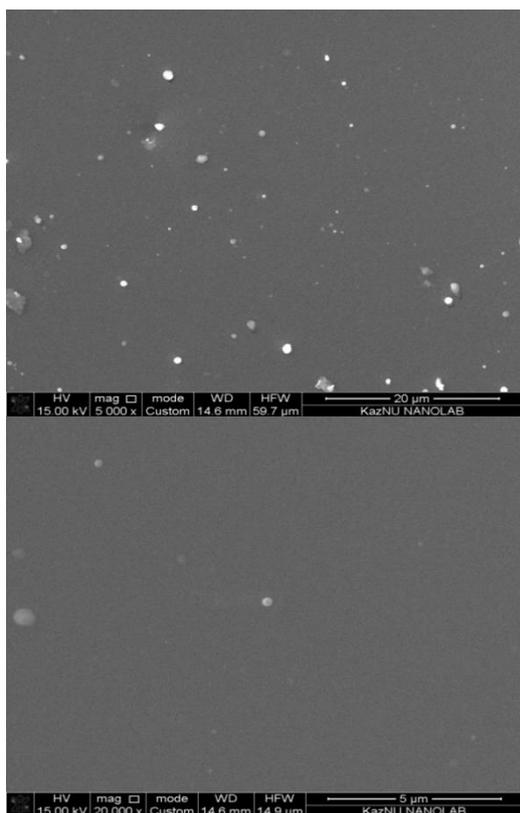


Рисунок 3 – Поперечное сечение диоксида титана

На рисунке 4 изображена морфология диоксида титана при высокой концентрации осаждения в двух увеличенных масштабах. Поэтому мы наблюдали скопление точек окиси титана на поверхностной структуре.



а – масштаб 20 μm, б – 5 μm

Рисунок 4 – Морфология диоксида титана при высокой концентрации

На рисунке 5 изображено поперечное сечение диоксида титана при уровне

высокой концентрации. Здесь толщина полученной пленки составляет 349,7 нм.

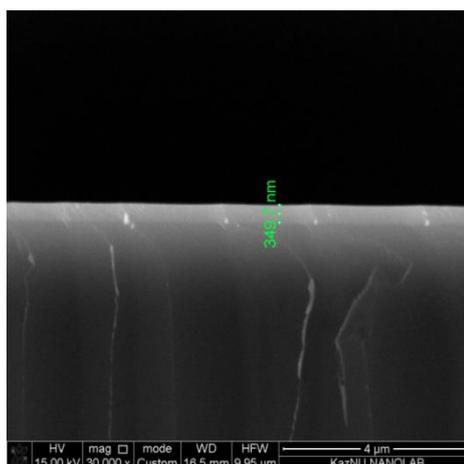


Рисунок 5- Поперечное сечение диоксида титана при уровне высокой концентрации

Рамановский спектр и коэффициент пропускания света полученных пленок TiO₂

В данной работе для определения спектров комбинационного рассеяния света приготовленных образцов была измерена Рамановская спектроскопия пленок диоксида титана. Рамановский спектр был снят в диапазоне волновых чисел 200 см⁻¹ - 3000 см⁻¹. При малых частотах числа волны диоксида титана мы видим два основных пика, первый расположен при числе волны 200 см⁻¹, а второй при 720 см⁻¹.

Эти пики показывают, что диоксид титана имеет анатазную фазу, а пики (маленькие пики) расположенные между ними изображают фазовые структуры окиси титана.

На рисунке 6 показан спектр комбинационного рассеяния диоксида титана при высокой концентрации. Здесь в среднем диапазоне числа волны возникают два пика, они расположены в числах волны 1200 см⁻¹ и 1530 см⁻¹.

Одним из основных спектров оптического покрытия диоксида титана является измерение его способности пропускания света. На следующем рисунке 7 изображен спектр пропускания света при длинах волн 250 нм и 1592 нм покрытия диоксида титана.

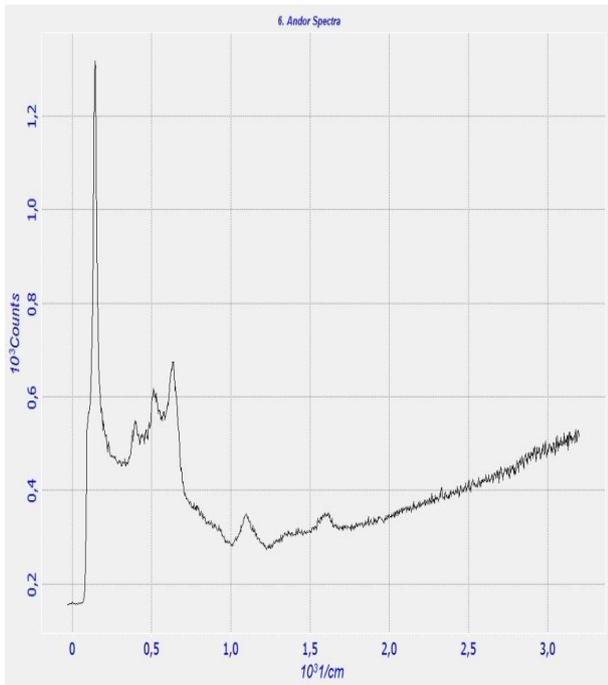


Рисунок 6- Анатазная структура диоксида титана при высокой концентрации

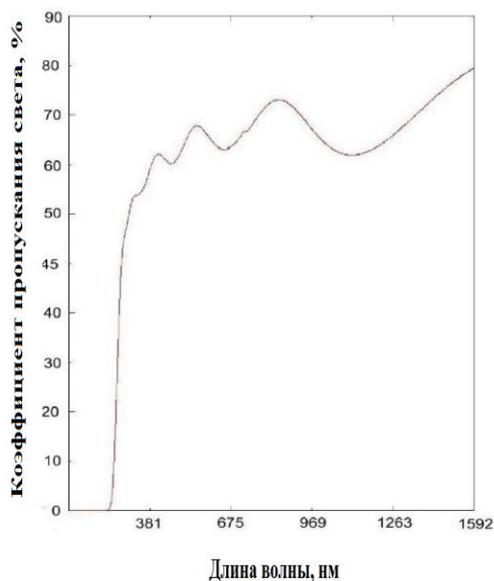


Рисунок 7– Спектр пропускания света в пленке TiO₂

В данном рисунке мы наблюдали интерференционную кривую спектра в видимой области длине волны, именно при интервале 300 нм – 800 нм, это показывает, что толщина пленки диоксида титана определяется оптической толщины пленки диоксида титана которая определяется из следующей формулы:

$$d = \frac{\lambda}{4n} \quad (1)$$

где, d – толщина TiO₂, λ – длина волны, n – показатель преломления

При увеличении концентрации TiCl₄ в потоке кислорода и с увеличением толщины пленок спектр пропускания света существенно уменьшается в видимой области спектра.

Коэффициент пропускания света диоксида титана в широком диапазоне длин волн от 360 нм до 1500 нм составляет около 70-75%. Этот показатель прозрачности диоксида титана. Такие оптические слои можно активно использовать в солнечных элементах в качестве антиотражающих слоев.

Определение коэффициента отражения в пленке TiO₂

Теперь рассмотрим спектр отражения покрытия диоксида титана осажденного на поверхность кремния. На рисунке 9 была снята зависимость коэффициента отражения окиси титана от длины волны в диапазоне от 200 нм до 1320 нм в широкой области спектра. Как было сказано в предыдущем разделе экспериментальной методики спектр отражения был измерен на спектрометре «Shimadzu».

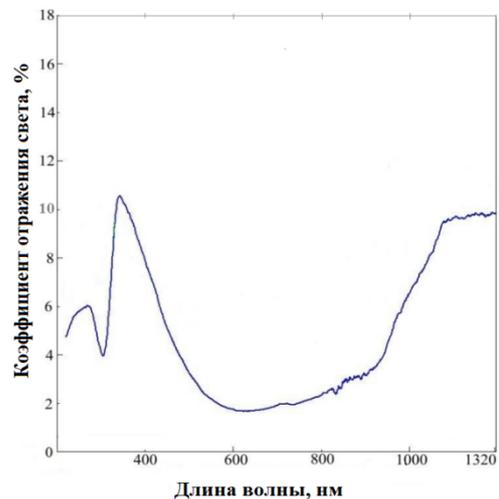


Рисунок 8- Спектр отражения диоксида титана (TiO₂)

Спектр отражения в видимой области, то есть при длинах волн от 470 нм до 900 нм коэффициент отражения уменьшается на 2%, а в коротковолновой области коэффициент отражения повышается на 9%,

затем при длинах волн меньше 300 нм резко уменьшается.

Причиной этого является то, что коротковолновые лучи могут активно отражаться на кристаллах оксида титана.

Резкое увеличение спектра отражения в длинноволновой области происходит в результате активного отражения на задней поверхности кремния длинноволновых лучей. В целом коэффициент отражения при всех длинах волн составляет около ~ 4,3%.

Заключение

1. Размер поперечного сечения диоксида титана осажденного на поверхность кремния составляет 239,2 нм. Размер поперечного сечения нанокристаллов диоксида титана, образованного в процессе проведения при высоком уровне концентрации $TiCl_4$ составляет 349,7 нм.

2. При маленьких частотах числа волны первый из основных пиков диоксида титана располагается при числе волны 150 см^{-1} , второй расположен в области 720 см^{-1} . Эти пики показывают, что диоксид титана соответствует анатазной фазе. Число волны диоксида титана, образованного в процессе проведения при высоком уровне концентрации $TiCl_4$ в среднем диапазоне появляется два пика, они расположены при числах волны 1200 см^{-1} и 1530 см^{-1} .

3. Коэффициент пропускания диоксида титана составляет около 70-75 %. Этот показатель определяет прозрачность диоксида титана. Такой оптический слой можно активно использовать в солнечных элементах в качестве антиотражающего слоя.

4. Спектр отражения в видимой области, то есть при длинах волн от 470 нм до 900 нм коэффициент отражения уменьшается на 2%, а в коротковолновой области коэффициент отражения повышается на 9%, затем при длинах волн

меньше 300 нм резко уменьшается. Причиной этого является то, что коротковолновые лучи могут активно отражаться на кристаллах оксида титана. Резкое увеличение спектра отражения в длинноволновой области происходит в результате активного отражения на задней поверхности кремния длинноволновых лучей. В целом коэффициент отражения при всех длинах волн составляет около ~ 4,3%.

Список литературы

1. Kharlamova M.V., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation and Characterization of Iron-doped Mesoporous Titania. E-MRS Spring Meeting, France, Strasbourg, May 2008, book of abstracts, P. 14-60
2. Gopal K. Mor, Karthik Shankar, Maggie Paulose, Oomman K. Varghese and Craig A. Grimes, "Use of Highly-Ordered TiO_2 Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells", Nano Letters 2006, Vol. 6, No. 2, P. 215-218.
3. The chemistry of metal CVD/ ed. by Toivo Kodas and Mark Hampden-Smith. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo:VCH, 1994.
4. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение, 2000. М., Наука.
5. Garshev A.V., Kolesnik I.V., Ovchinnikov A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. New gold precursors for Au/ TiO_2 catalysts. The 5-th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications GOLD-2009, 2009, book of abstracts, P. 248.
6. Xiaoli Cui, Xiaoyan Zhang, Mingxuan Sun. Novel TiO_2 and its Nanocomposites //Electrochemistry Communications, 2008, 10/3. P. 367-371.

Принято к печати 05.07.2016

Жандильдаева Ш.Е., Алдабергенова С.Б., Байганатова Ш.Б., Диханбаев. К.К.,
Таурбаев Е.Т.

КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы
E-mail: zhandildaeva.sharbat@mail.ru

ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПАРООСАЖДЕНИЕ ДИ- ОКСИДА ТИТАНА (TiO₂)

Аннотация: В этой работе рассматривается получение пленки диоксида титана с использованием раствора TiCl₄ с помощью плазмостимулированного паросоаждения на поверхности кварцевого стекла и изучение ее микроструктурного и оптического свойства TiO₂. В процессе эксперимента были измерены спектры пропускания, отражения и Раман спектр, кроме того рассмотрен сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) оптической пленки.

Ключевые слова: диоксид титан, химическое паросоаждение, СЭМ измерение, коэффициент пропускания света, спектр отражения света.

Zhandildayeva Sh.Zh., Aldabergenova S.B., Baiganatova Sh.B., Dikhanbayev K.K.,
Taurbayev Ye.T.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: zhandildaeva.sharbat@mail.ru

THE FORMATION OF TITANIUM DIOXIDE FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION FROM TiCl₄ SOLUTION

In this paper we consider obtaining a titanium oxide film with a solution of TiCl₄ by thermal pyrolysis on the surface of quartz glass and examine mikrotsrukturing and optical properties. During the experiment, spectra were measured by transmission, reflection, and Raman spectrum in addition considered a scanning electron microscope optical film.

Keywords: titanium dioxide, chemical vapor deposition, SEM measurement, light transmittance, the reflectance spectrum.

Жанділдаева Ш.Е., Алдабергенова С.Б., Байганатова Ш.Б., Диханбаев. К.К.,
Таурбаев Е.Т.

КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы
E-mail: zhandildaeva.sharbat@mail.ru

TiCl₄ ЕРІТІНДІСІНІҢ КӨМЕГІМЕН ХИМИЯЛЫҚ БУЛАНДЫРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ДИОКСИД ТИТАН ҚАБЫҚШАСЫН ҚАЛЫПТАСТЫРУ

Бұл жұмыста диоксид қабыршағын TiCl₄ ерітіндісін қолдану арқылы термиялық пиролиз әдісімен кварцтық шыны бетіне отырғызу тәсілі қарастырылды және оның микроқұрылымдық және оптикалық қасиеттері зерттелді. Тәжірибелік зерттеу барысында диоксид титан қабыршағының Раман, жарық өткізілу және шағылысу спектрлері өлшенді, сонымен қатар оптикалық қабаттың сканерлік электрондық микроскопиясы қаралды.

Кілтті сөздер: диоксид титан, химиялық буландыру, СЭМ өлшемі, жарық өткізу коэффициенті, шағылысу спетрі.