

слоя, расслоения слоев в ультразвуке и создания пор в структуре [2] материала возможно контролирование дефектности структуры, размеров слоев, расстояния между слоями. В работе описываются технологии травления А-слоя различными методами (с помощью HF, LiF+HCl). Материал подвергался данной обработке с целью получения слоистых структурированных порошков карбида титана, которые имеют высокую удельную поверхность. Методом вакуумной фильтрации были получены пленки, которые исследовались с помощью Рамановской спектроскопии, энерго-дисперсионного анализа, сканирующего электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа. Был произведен анализ полученных результатов. Были получены различные пленки $Ti_3C_2T_x$, различными методами травления (HF, HCl+LiF). Также была получена пленка путем травления в $CuSO_4$ пористого $Ti_3C_2T_x$. В зависимости от метода вытравливания Рамановские спектры одинаковых материалов отличаются друг от друга. Это объясняется дефектностью структуры, расстоянием между слоями и пористостью материала.

Полученные материалы благодаря таким свойствам, как высокая удельная поверхность, могут найти применение в создании суперконденсаторов.

1. M. W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, John Wiley & Sons, 2013.
2. C. E. Ren, M. Zhao, T. Makaryan, J. Halim, M. Boota, S. Kota, B. Anasori, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, ChemElectroChem, Volume 3, Issue 5, Pages 689–693.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКОГО ПАРООСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА $TiCl_4$

Ш. Жанаділдаева, С.Б. Алдабергенова, Г.К. Мусабек
К.К. Диханбаев, Е.Т. Таурбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Введение

В последнее время полупроводник TiO_2 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 (TiO_2) 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 длины волны. Исходя из этого, для эффективного использования солнечного света в видимой области образец TiO_2 вводят для легирования различными металлическими и неметаллическими [2] элементами, это улучшает fotocувствительность 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 TiO_2 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 TiO_2 частицах уменьшается фотокатализная квантовая

эффективность и прекращается выделение водорода [6]. Поэтому в данной работе чистая TiO_2 пленка формируется на поверхности стекла и обсуждается ее оптоэлектронные характеристики.

Методика проведения эксперимента

В качестве образцов использовались подложки из кварцевого стекла и кремния. Вначале поверхности кварцевого стекла и кремни очистили в этиловом спирте и в ацетоне. Затем образцы были погружены в перекисно-аммиачном растворе с последующей промывкой в дионизированной воде и высушили. Предварительно муфельный печь с кварцевым реактором была разогрета до $500^\circ C$, после этого образцы поместили в рабочую зону кварцевого реактора. Процесс проведения химического испарения показан на рисунке 1.

Пропускаем аргоновый газ через трубку, давление контролируется с помощью барбatera, 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. Данным способом мы получили диоксид титана на поверхности подложки методом осаждения химическим испарением.

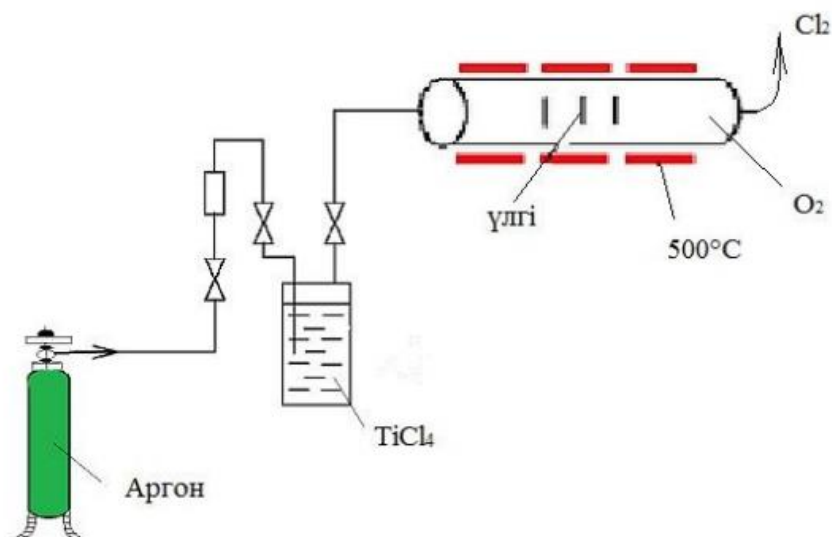
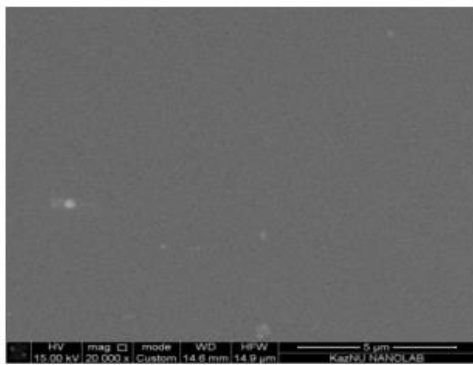


Рисунок 1– Процесс осаждения химическим испарением

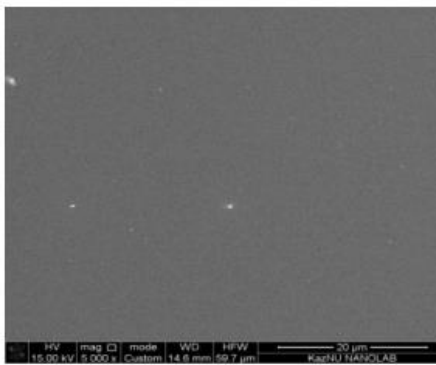
Исследование структуры диоксида титана

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 был осажден на поверхность монокристаллического кремния, из за того, что окись титана прозрачная (прозрачность определяем при исследований спектра пропускания света) и толщина диоксида титана очень тонкая, мы видим только изображение поверхности кремния.



а – масштаб 5 μm,



б – 20 μm

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 нм. Равномерно сформированный слой изображен в виде пленки с белыми полосками.

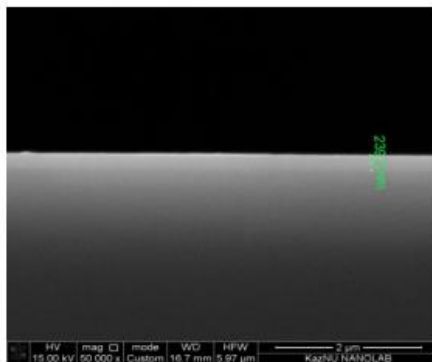
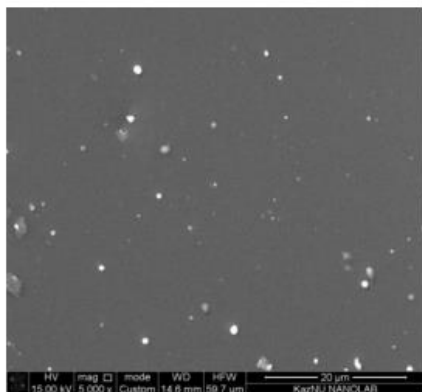
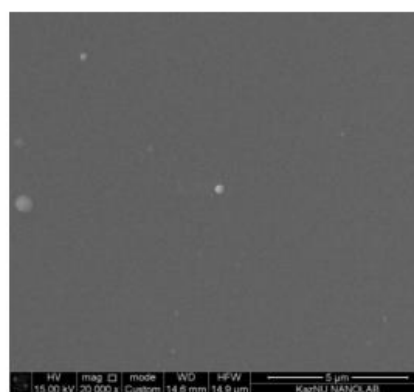


Рисунок 3 – Поперечное сечение диоксида титана

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 суретте изображено поперечное сечение диоксида титана при уровне высокой концентрации. Здесь толщина полученной пленки составляет 349,7 нм.

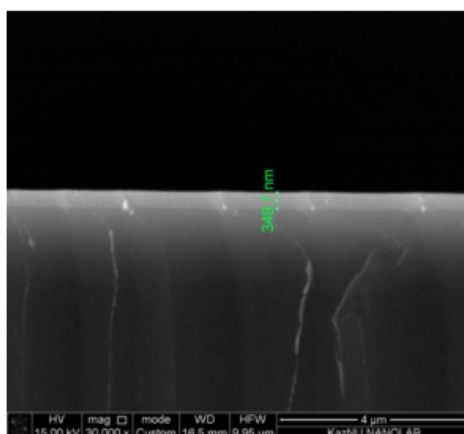


Рисунок 5- Поперечное сечение диоксида титана при уровне высокой концентрации

Рамановский спектр и коэффициент пропускания света полученных пленок TiO_2

В данной работе для определения спектров комбинационного рассеяния света приготовленных образцов была измерена Рамановская спектроскопия пленок диоксида титана. Рамановский спектр был снят в диапазоне чисел волны 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 следующем 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} .

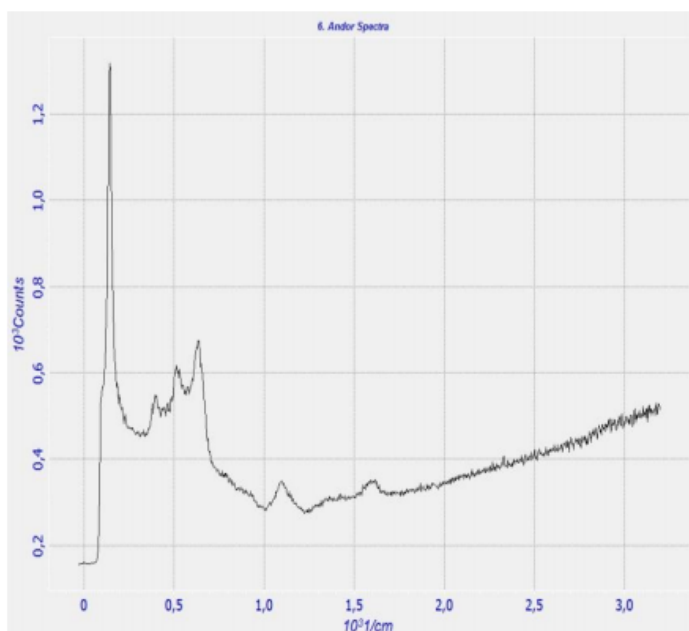


Рисунок 6- Анатазная структура диоксида титана при уровне высокой концентрации

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.

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

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

где, d – толщина TiO_2 , λ – длина волны, n – показатель преломления.

Коэффициент пропускания света диоксида титана составляет около 70-75 %. Этот показатель определяет прозрачность диоксида титана. Такие оптические слои можно активно использовать в солнечных элементах в качестве антиотражающих слоев.

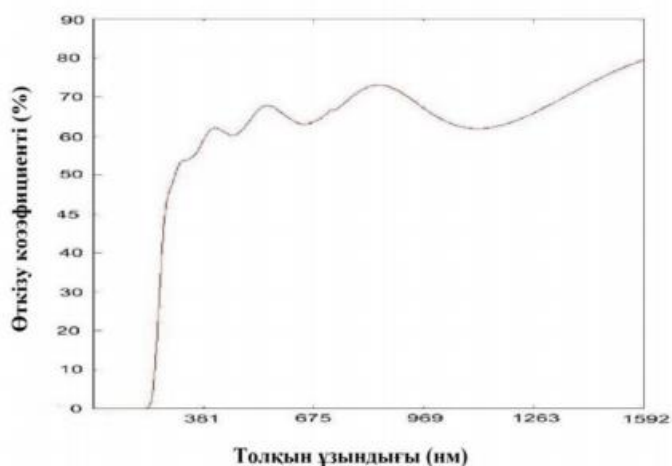


Рисунок 7– Спектр пропускания света

Определение коэффициента отражения

Теперь рассмотрим спектр отражения покрытия диоксида титана осажденного на поверхность кремния. На следующем 9 рисунке 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».

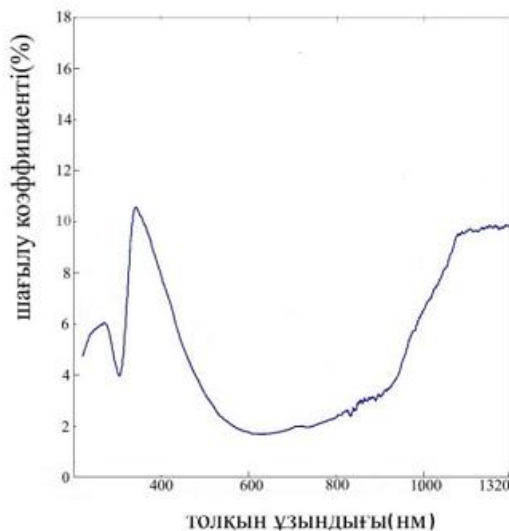


Рисунок 8- Спектр отражения покрытия диоксида титана (TiO_2)

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%.

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 26 – 29 July 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.