

Синтез и исследование свойств тонких пленок TiO_2 , легированных наночастицами серебра, для просветляющих покрытий и прозрачных контактов фотопреобразователей

© Л.С. Лунин⁺, М.Л. Лунина⁺, А.А. Кравцов*, И.А. Сысоев*, А.В. Блинов*

⁺ Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

* Северо-Кавказский федеральный университет,
355000 Ставрополь, Россия

E-mail: lunin_ls@mail.ru

(Получена 25 февраля 2016 г. Принята к печати 10 марта 2016 г.)

Работа посвящена вопросам получения и исследования свойств тонких пленок диоксида титана, легированных наночастицами серебра, применимых в качестве просветляющих покрытий и прозрачных контактов при изготовлении солнечных элементов. Для синтеза использовался метод нанесения на вращающуюся подложку. В рамках работы были исследованы структурные, оптические свойства и морфология поверхности пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Показано, что концентрация наночастиц Ag в реакционной смеси влияет на толщину получаемых пленок, на их показатель преломления и на проводимость. Внесение наночастиц Ag в пленки диоксида титана приводит к появлению полосы поглощения в области 420–430 нм, связанной с плазмонным резонансом наносеребра. Прокаливание при 400°C приводит к уменьшению интенсивности данной полосы поглощения.

1. Введение

В последние годы объектами пристального внимания исследователей являются сенсорные, адсорбционные, оптические, электрические и каталитические свойства TiO_2 [1–7]. Наноразмерный диоксид титана, являясь широкозонным полупроводником, имеет высокий потенциал применения в электронике и в электрооптике за счет прозрачности в видимой области спектра и высокого коэффициента преломления [8–11]. Основным недостатком TiO_2 для оптики и фотокатализа является его активность под действием только ближнего ультрафиолетового (УФ) излучения, которое составляет лишь 5–8% от всего солнечного спектра, достигающего поверхности Земли. Одним из способов повышения эффективности фотокаталитических и оптических свойств TiO_2 является создание гетерофазных структур на его основе, в частности фотосенсибилизация наночастицами серебра [12–15].

Нанокompозитные материалы на основе диоксида титана, легированного наночастицами металлов, привлекают пристальное внимание исследователей по всему миру. Это обусловлено широким спектром применения данного материала в различных областях науки и техники [16–20]. В частности, перспективно использование тонких пленок TiO_2 , легированных наночастицами серебра, в качестве прозрачных контактов для изготовления солнечных элементов [18–22]. Авторами [18–22] сообщается, что за счет плазмонного эффекта на наночастицах Ag достигается увеличение коэффициента полезного действия (кпд) таких солнечных элементов на 2–5%. Кроме того, тонкие пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ обладают высокой проводимостью ($> 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), высокой прозрачностью и могут проявлять просветляющие свойства [23]. В связи с этим актуальной задачей является

разработка новых, более экономичных способов синтеза пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ и исследование их свойств.

2. Методика эксперимента

Для синтеза тонких пленок диоксида титана был использован золь–гель метод. В качестве прекурсора использовали тетраизопропилат титана. Исходный раствор для синтеза пленок готовили путем разбавления тетраизопропилата титана в изопропиловом спирте. Концентрация тетраизопропилата титана составляла ~ 0.1 моль/л. Далее в раствор добавлялся золь серебра, синтезированный также в среде изопропилового спирта по методике [24]. Средний гидродинамический радиус наночастиц в золе составил 2 нм.

Наличие в смеси воды недопустимо, поскольку это приводит к быстрому гидролизу тетраизопропилата титана и невозможности получения пленки TiO_2 . Для изучения влияния концентрации наночастиц серебра в исходном растворе на оптические свойства пленок была синтезирована серия образцов с различным содержанием серебра. К 20 мл раствора титансодержащего прекурсора прибавляли 1, 2, 5, 7 и 10 мл золя Ag. Концентрация серебра в растворе, таким образом, составляла от 0.008 до 0.08 моль/л. Также был синтезирован эталонный образец, не содержащий серебра.

Пленки наносили посредством центрифугирования на кремниевые (100) и стеклянные пластины при скорости вращения ~ 8000 об/мин. Количество раствора, нанесенного на подложки, было одинаковым во всех экспериментах. После нанесения пленок образцы просушивались при комнатной температуре и прокаливались при 400°C. Пленки, синтезированные на стеклянных пластинах, исследовались с помощью оптической спектроскопии, а пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ на кремнии исследовались методом инфракрасной (ИК) спектроскопии.

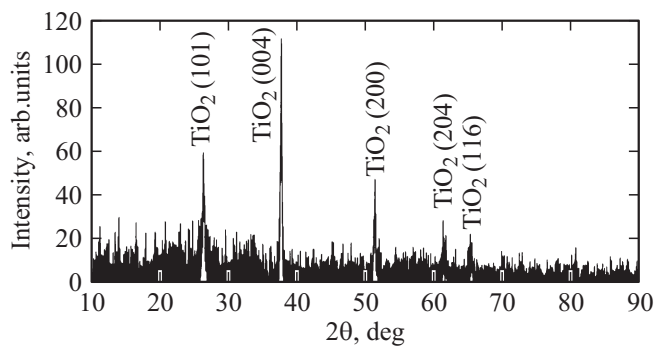


Рис. 1. Дифрактограмма пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, прокаленной при 400°C .

3. Обсуждение результатов

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, прокаленной при 400°C , представлена на рис. 1.

Расшифровка дифрактограмм всех полученных образцов показала наличие характеристических пиков, соответствующих диоксиду титана в форме анатаза. Отсутствие характеристических пиков серебра объясняется его низкими концентрациями в пленках.

Для определения толщины полученных пленок использовали метод эллисометрии. На рис. 2 представлены результаты измерений толщины слоев TiO_2 .

Толщина полученных пленок возрастает в пределах от 39 (для чистого TiO_2) до 207 нм с увеличением концентрации серебра в исходном растворе. Процесс роста пленок TiO_2 связан с кристаллизацией оксида титана на воздухе из тетраизопрпилата титана на поверхности подложки. В связи с этим толщина пленки будет зависеть от таких факторов, как шероховатость подложки, концентрация изопропилата титана в растворе, количество нанесенного раствора и скорость вращения подложки. Важным фактором при добавлении наночастиц серебра в раствор является их концентрация, поскольку они становятся дополнительными центрами кристаллизации и роста TiO_2 , что подтверждается зависимостью, представленной на рис. 2.

Измеренный показатель преломления пленок варьировался в пределах от 1.785 до 1.619. Зависимость, представленная на рис. 2, свидетельствует о том, что с увеличением концентрации наночастиц серебра в пленках TiO_2 уменьшается показатель преломления, а следовательно, уменьшается и оптическая плотность пленок. В соответствии с литературными данными, благодаря плазмонному резонансу металлодиэлектрические композитные среды, представляющие собой диэлектрик с хаотично распределенными по всему объему металлическими наночастицами, могут проявлять интерференционные просветляющие свойства в видимой области спектра [25], чем можно объяснить уменьшение показателя преломления пленок с увеличением концентрации наночастиц серебра.

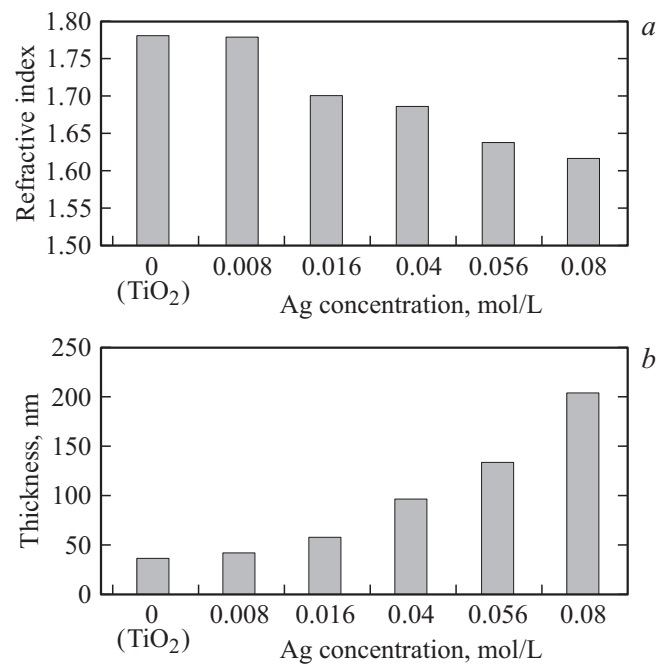


Рис. 2. Зависимость показателя преломления (а) и толщины (б) пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ от концентрации серебра в растворе.

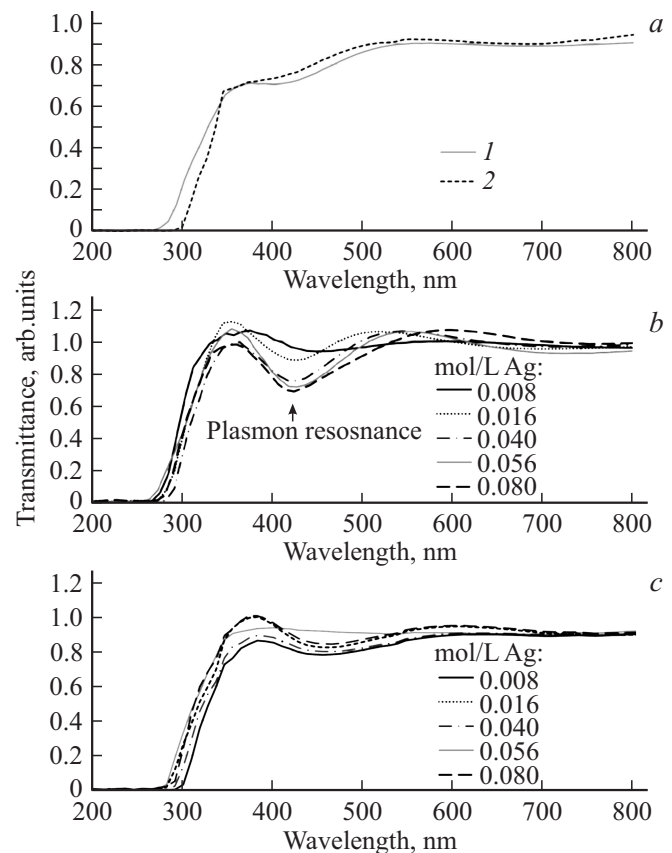


Рис. 3. Спектры пропускания пленок: а — пленки TiO_2 , просушенная при комнатной температуре (1) и отожженная при 400°C (2); б — пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, просушенные при комнатной температуре; в — пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, прокаленные при 400°C .

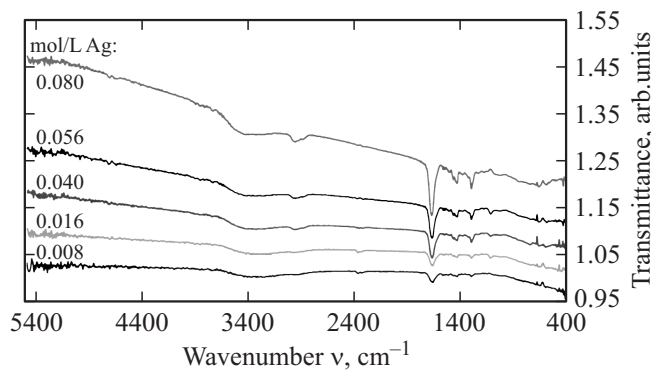


Рис. 4. ИК спектры пленок TiO_2-Ag , просушенных при комнатной температуре.

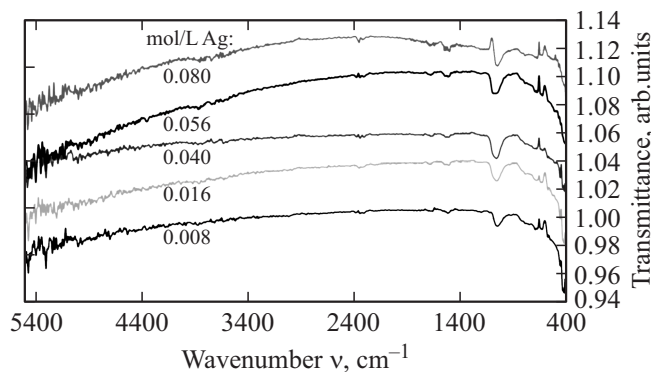


Рис. 5. ИК спектры пленок TiO_2-Ag , прокаленных при $400^\circ C$.

Для определения оптических характеристик пленок были сняты спектры пропускания образцов пленок TiO_2-Ag до и после прокаливания (рис. 3). Также на рис. 3 представлены спектры пропускания пленок диоксида титана без добавления серебра. С прокаливанием характеристический спектр пропускания TiO_2 не претерпел изменений.

В спектрах пропускания пленок TiO_2-Ag присутствует выраженная полоса поглощения при $420-430$ нм, связанная с плазмонным резонансом наночастиц серебра [24,26,27]. Интенсивность данной полосы пропорциональна содержанию серебра.

Расшифровка полос в ИК спектрах пленок TiO_2-Ag

Волновые числа, ν cm^{-1}	Характеристические колебания
697–554	$\nu(Ti-O)$
911–554	$\nu(Ti-O)$
1110	$\nu Me-(CO), \nu(CO)-(SiO)$
1290	$\nu Me-(CO), \delta(Ti-OH)$
1420	$\nu Me-(CO), \delta(Ti-O(H)-Ti)$
1660	$\delta Me-(HOH)$
2970	$\nu(-CH)$
3100–3900	$\nu(-OH)$

При прокаливании образцов при температуре $400^\circ C$ наблюдается снижение интенсивности полосы плазмонного резонанса, что может быть связано с агрегацией наночастиц серебра.

Для более точной характеристики структуры пленок использовали метод ИК спектроскопии [28]. На рис. 4 и 5 представлены ИК спектры пленок TiO_2-Ag , просушенных при комнатной температуре и прокаленных при $400^\circ C$ соответственно. Расшифровка полос колебаний представлена в таблице [20].

Как видно из рис. 4, б в представленных ИК спектрах пленок TiO_2-Ag до прокаливания присутствуют характеристические колебания $Me-(HOH)$, $Me-(CO)$, интенсивность которых возрастает с увеличением концентрации серебра. Эти полосы могут быть обусловлены связью наночастиц серебра с поливинил-*N*-пирролидоном, выступающим в качестве стабилизатора. Также присутствует полоса колебаний $Ti-OH$. Наличие в спектрах полос колебаний $(-CH)$ и $(-OH)$ свидетельствует о присутствии в порах пленок не испарившегося спирта.

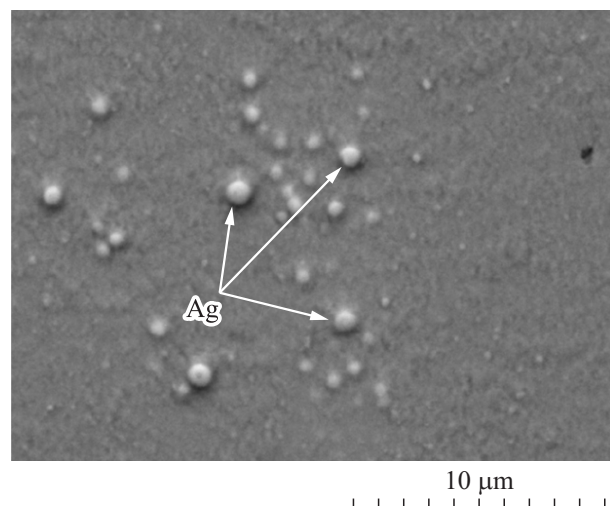
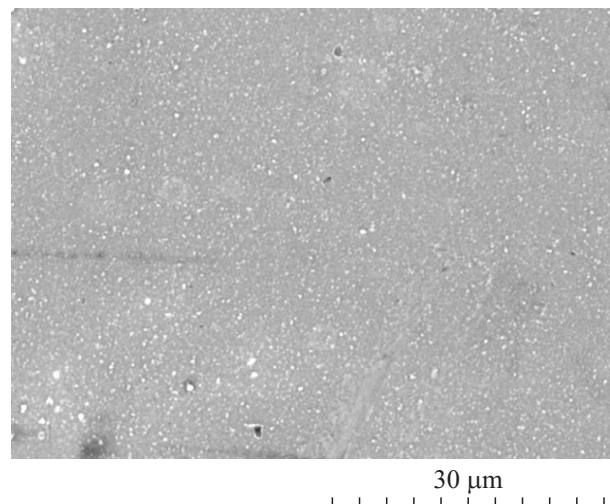


Рис. 6. РЭМ-фотографии образцов пленок TiO_2-Ag .

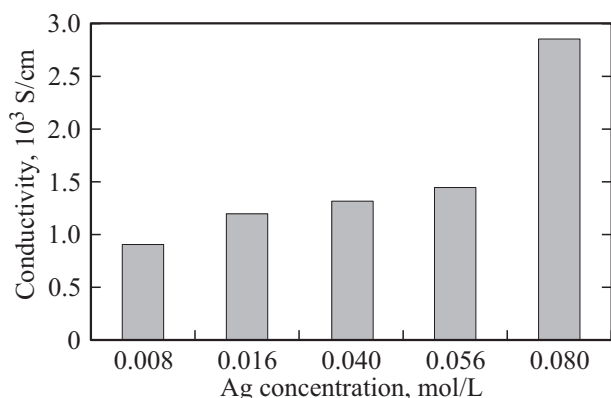


Рис. 7. Зависимость удельной проводимости пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ от концентрации серебра в растворе.

После прокаливания появляются полосы колебаний Ti-O , что связано с переходом гидроксида титана в оксид (рис. 5). Также в спектрах по-прежнему присутствуют колебания Me-(CO) и появляются колебания (CO)-(SiO) . Полосы (-CH) и колебаний (-OH) полностью отсутствуют в спектрах образцов после прокаливании, что обусловлено полной десорбцией спирта при температуре 400°C .

Для получения более полного представления о структуре полученных образцов пленки были исследованы при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ-фотографии образцов пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ представлены на рис. 6.

На микрофотографиях видно, что наночастицы серебра хаотически расположены в матрице диоксида титана и достаточно равномерно распределены. При большем увеличении можно также наблюдать, что частицы серебра имеют сферическую форму.

На рис. 7 приведена зависимость удельной проводимости от концентрации серебра. Видно, что тонкие пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ обладают достаточно высокой проводимостью, которая с увеличением концентрации серебра возрастает и превышает $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следовательно, такие пленки могут применяться в качестве прозрачных контактов, обладающих высокой проводимостью.

4. Заключение

Представленная методика получения пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ отличается экономичностью за счет отсутствия необходимости в специализированном дорогостоящем оборудовании. Проведенные исследования подтверждают, что данная методика синтеза позволяет получить тонкие пленки TiO_2 , легированные наночастицами серебра. Концентрация наночастиц серебра в растворе влияет на толщину получаемых пленок, на их показатель преломления и проводимость. Внесение наночастиц Ag в пленки диоксида титана приводит к появлению полосы поглощения на $420\text{--}430 \text{ нм}$, связанной с плазмонным резонансом наносеребра. При прокаливании при 400°C

интенсивность данной полосы поглощения уменьшается, что, вероятно, связано с укрупнением и спеканием наночастиц серебра. Результаты ИК спектроскопии свидетельствуют о полном удалении связанной воды и адсорбированного спирта из пленок при температуре 400°C , а также о переходе гидроксидных форм титана в TiO_2 .

Полученные тонкие пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ могут быть использованы в качестве прозрачных контактов для солнечных элементов. Использование пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ позволит не только увеличить КПД солнечных элементов, но и при правильном подборе параметров синтеза, толщины пленок, способны выступать в качестве просветляющих покрытий.

Исследования выполнены на базе научно-исследовательского оборудования ЦКП СКФУ и ЮНЦ РАН.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР, проект № 0256-2014-0001, и при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки России в рамках государственного задания по проекту № 2014/16, код проекта 2516.

Список литературы

- [1] А.Н. Морозов. Автореф. канд. дис. (М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014).
- [2] Ю.В. Герасименко, В.А. Логачева, А.М. Ховив. Конденсированные среды и межфазные границы, **2**, 113 (2010).
- [3] S. Mo, W. Ching. Phys. Rev. B., **19**, 13 023 (1995).
- [4] G.E. Jellison, jr., L.A. Boatner, J.D. Budai. J. Appl. Phys., **12**, 9537 (2003).
- [5] D.T. Cromer, K. Herrington. J. Am. Chem. Soc., **18**, 4708 (1955).
- [6] А.А. Дронов. Автореф. канд. дис. (М., МИЭТ, 2012).
- [7] B. O'regan, M. Gratzel. Nature, **24**, 737 (1991).
- [8] А.А. Гончаров, А.Н. Евсюков, Е.Г. Костин, Б.В. Стеценко, Е.К. Фролова, А.И. Щуренко. ЖТФ, **8**, 127 (2010).
- [9] A. Piegari, F. Flory. *Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications* (Cambridge, Woodhead Publishing Ltd, 2013).
- [10] R. Katoh, M. Murai, A. Furube. Chem. Phys. Lett., 4–6, 309 (2010).
- [11] R. Zallen, M.P. Moret. Sol. St. Commun., **137**, 154 (2006).
- [12] А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, А.А. Владимиров, А.В. Ханефт, Е.В. Просвиркина, Ф.В. Титов, Д.В. Дягилев. Ползуновский вест., **3**, 53 (2014).
- [13] С.П. Губин, Г.Ю. Юрков, Н.А. Катаева. *Наночастицы благородных материалов и материалы на их основе* (М., ИОНХ РАН, 2006).
- [14] А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Успехи химии, **80**, 635 (2011).
- [15] W. Sangchay, T. Rattanakun. *The 4th Rajamangala University of Technology Intern. Conf.* (Bangkok, Thailand, 2013).
- [16] B.S. Richards. Solar Energy Mater. and Solar Cells, **90**, 1189 (2006).
- [17] B.S. Richards. Prog. Photovolt., **12** (4), 253 (2004).
- [18] Chanu Photiphitak et al. Intern. J. Photoenergy, **2011**, 8 (2011).

- [19] Z.A. Garmaroudi, M.R. Mohammadi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** (1), 167 (2016).
- [20] V.V.S. Murty, V. Dashore. *J. Phys.: Conf. Series*, **534** (1), 12 030 (2014).
- [21] N. Palombo, K. Park. *Intern. Mechanical Engin. Congress and Exposition*, **4**, 1715 (2011).
- [22] W.G.J.H.M. van Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp. *Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles* (2012).
- [23] Jun Ho Kim, Dae-Hyun Kim, Tae-Yeon Seong. *Ceram. Intern.*, **41** (2), 3064 (2015).
- [24] А.А. Кравцов. *Тез. докл. 4-й Междунар. науч.-практич. конф. „Актуальные проблемы современной науки“* (Ставрополь, Россия, 2015).
- [25] С.Г. Моисеев, С.В. Виноградов. *Компьютерная оптика*, **4**, 538 (2010).
- [26] А.В. Блинов. *Тез. докл. 31 ежегодной науч.-практич. конф. „Университетская наука — региону“* (Ставрополь, Россия, 2015).
- [27] А.А. Блинова. *Вестн. Северо-Кавказского федерального ун-та*, **6**, 9 (2014).
- [28] К. Накамото. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (М., Мир, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Synthesis and investigation of properties of TiO_2 thin films doped with silver nanoparticles

L.S. Lunin⁺, M.L. Lunina⁺, A.A. Kravtsov*,
I.A. Sysoev*, A.V. Blinov*

⁺ Southern Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
344006 Rostov-on-Don, Russia

* North-Caucasian Federal University,
355000 Stavropol, Russia

Abstract This work is devoted to the issues of preparation and study of the properties of titanium dioxide thin films doped with silver nanoparticles useful as transparent electrodes for the production of dye-sensitized or quantum dots solar cells. For the synthesis we used the rotating substrate coating method. In the framework of the work, structural and optical properties and surface morphology of the TiO_2 -Ag films were studied. It was shown that the concentration of Ag nanoparticles in the reaction mixture affects the thickness of the resulting films and their refractive index. Adding Ag nanoparticles in the film of titanium dioxide gives rise to absorption bands at 420–430 nm, associated with plasmon resonance of nanosilver. Calcination at 400°C leads to decrease in the intensity of the absorption band of plasmon resonance.