

IRENA MICKOVA
DRAGICA ČAMOVSKA
LJUBOMIR ARSOV

Originalni naučni rad
UDC:620.181:621.3.032.2

Fotoelektrohemska ispitivanja tankih filmova formiranih na Nb elektrodama u alkalnim rastvorima

Fotoelektrohemijska istraživanja tankih pasivnih i anodnih filmova izvodjena su na Nb elektrodi u rastvoru 2 M KOH. Pokazano je da formirani pasivni filmovi imaju poluprovodničke osobine čija širina zabranjene zone iznosi 3.26 eV. Sa povećanjem napona do 10 V povećava se debljina anodnih filmova a opada širina zabranjene zone. U području napona od 10 V do 30 V debljina anodnih filmova i dalje raste dok širina zabranjene zone poprima konstantnu vrednost od 3.06 eV.

Ključne reči: fotosinteza, pasivni i anodni filmovi, zabranjene zone, poluprovodnici

UVOD

Tanki filmovi formirani termičkom ili anodnom oksidacijom na površini ventilskih metala imaju poluprovodničke osobine i mogu se ispitivati pomoću fotoelektrohemijskih metoda. Poznato je da poluprovodničke elektrode efikasno absorbiraju sunčanu svetlost tako što se u njima oslobadjaju delokalizirani naboji koji se mogu međusobno separirati u zavisnosti od njihovog predznaka. Na taj način dolazi do pojave usmerenog toka električne struje što predstavlja konverzija sunčane energije u električnu. Sadašnja saznanja nauke predlažu 3 metode pomoću kojih se svetlost (sunčana energija) može pretvoriti u korisnu energiju:

1. Fotosinteza je prirodan proces pretvaranja sunčane energije u hemisku, što omogućava održljiv život na planeti zemlji. Ugljen dioksid i voda hemiskim putem oslobadjaju šećer i kiseonik, a manji deo sunčane energije je skladišten u vidu hemiske energije proizvedene tokom fotosinteznog ciklusa. Obično 3 – 5% sunčane energije je skladištena kao Gibsova slobodna energija u biljnom svetu, što je dovoljno za održavanje života na zemlji.

2. Fotovoltaične ćelije pretvaraju sunčanu u električnu energiju i sastoje se od 2 čvrste elektrode: metalne (M) i poluprovodničke (SC). Pod dejstvom sunčane svetlosti njihov međusobni kontakt omogućava direktan tok električne struje kroz spoljašnje kolo.

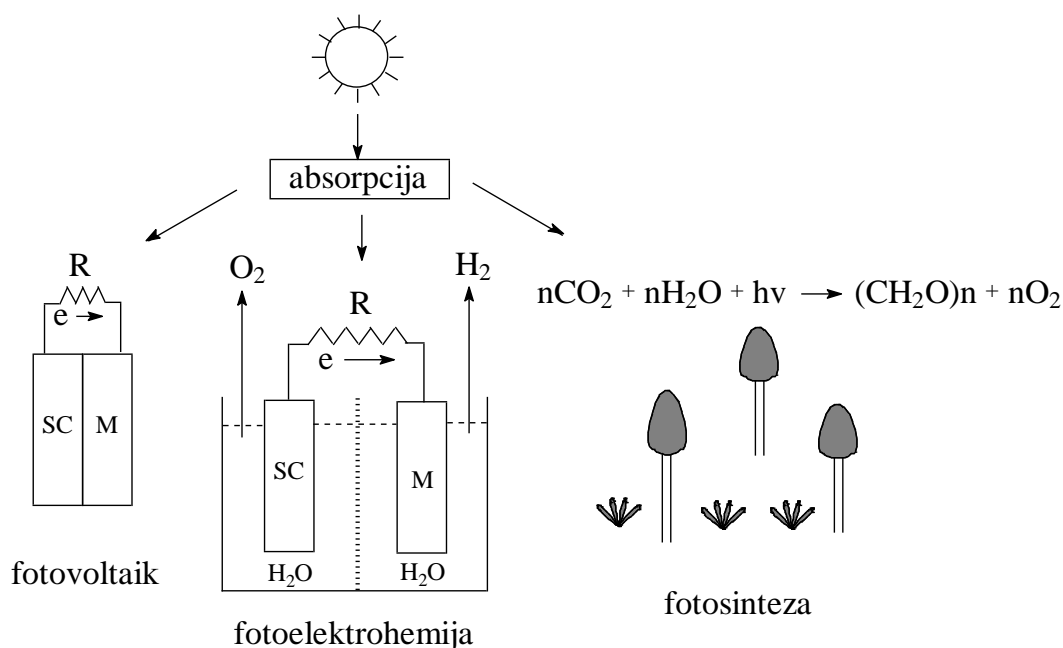
3. Fotoelektrohemske ćelije u kojima poluprovodnička elektroda absorbira svetlost, konverzija energije izvodi se preko hemijskih reakcija na granici kontakta poluprovodničke elektrode sa tečnom fazom. Ove ćelije mogu pretvoriti sunčanu energiju u hemisku, ili u električnu, ili u obe energije.

Poluprovodničke osobine tankih filmova formiranih termičkom ili anodnom oksidacijom na površinama ventilskih metala potiču od nestehiometričkog odnosa metala i kiseonika u metalnom oksidu i od prisutnosti raznih kontaminirajućih jona u elektrolitnom rastvoru, koji su se inkorporirali u kristalnoj rešetci oksida u toku anodne polarizacije. U literaturi može se naći veći broj podataka u vezi sa istraživanjem klasičnih poluprovodnika kao što su: Si, Ga, As, InP i t.d., nego u vezi sa istraživanjem poluprovodničkih osobina pasivnih filmova [1-3].

U istraživanju poluprovodničkih osobina tankih oksidnih filmova najčešće korišćene metode su merenja fotoefekta i fotostruje u kombinaciji sa klasičnim elektrohemskim metodama kao što su: potenciostatska, potenciodinamička, galvanostatska, impedančna spektroskopija, kapacitivna merenja itd. Fotoefekat, kao fenomen pojave dopunske struje tokom osvetljenja poluprovodničke elektrode, poznat je duži period vremena, međutim fotoelektrohemijska poluprovodničkih elektroda beleži veći uspon poslednjih 30 godina u cilju proizvodnje novih materijala koji se koriste u solarnim ćelijama. Dosadašnja istraživanja u glavnom su bila usmerena na: strukturu dvojnog sloja, apsorpciju pojedinih jona na graničnoj površini metalni oksid-elektrolit, distribuciju potencijala i naboj u prostornom sloju poluprovodnika, koncentraciju nosioca naelektrisanja, uticaju različitih redoks procesa na širinu zabranjene zone, energiju Fermijevg nivoa itd. [2].

Adresa autora: University St. Cyril and Methodius,
Faculty of Technology and Metallurgy, 1000 Skopje,
Republic of Macedonia

Rad primljen: 15. 07. 2011.



Slika 1 - Pretvaranje sunčane svetlosti u korisnu energiju korišćenjem triju navedenih metoda

Dosadašnja fotoelektrohemiska istraživanja niobijuma pretežno u slabijim koncentracijama H₂SO₄, pokazala su postojanje n-tipa poluprovodnika. Međutim ne postoje sistematičnija istraživanja pasivnih filmova u alkalnim rastvorima, kao i vrednosti poluprovodničkih parametara u zavisnosti od debljine filmova [3].

U ovom radu dati su preliminarni podatci naših istraživanja pasivnih i anodnih oksidnih filmova niobijuma u alkalnim sredinama sa ciljem da se ukaže na komparativne razlike poluprovodničkih osobina dobivenih u kiselim i alkalnim elektrolitima.

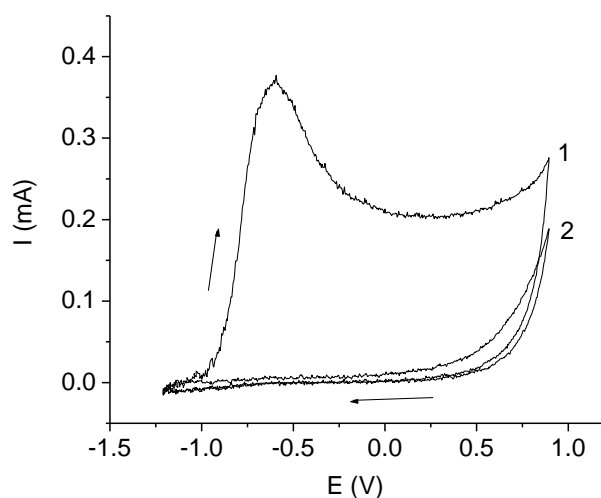
EKSPERIMENTALNI DEO

Kao radne elektrode bili su korišćeni Nb 99.8 % (Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company) cilindrični diskovi sa dijametrom od 6.35 mm i debljinom od oko 3 mm. Elektrode su najpre bile mehanički sukcesivno polirane sa abrazivnom hartijom gradacije 1000, 4000 i 5000, zatim fino polirane sa dijamantskim pastama do minimalne gradacije 0.1 μm i na kraju ultrazvučno čišćene u etanolu. Pre anodne oksidacije Nb uzorci su bili stavljeni u teflonskim nosačima u kojima je frontalna strana cilindra sa konstantnom površinom bila u dodiru sa elektrolitnim rastvorima. Fotostrujna merenja izvođena su odmah na istim uzorcima postavljenim u teflonskim nosačima nakon anodne oksidacije. Za ova merenja korišćena je specijalno prilagodjena elektrohemiska ćelija sa odeljcima za: radnu (Nb), pomoćnu (Pt) i referentnu (Hg/HgO, 1 M KOH) elektrodu kao i fotoelektro-

hemiski sistem sastavljen od: potenciostata/galvanostata, ksenon lampe, monohromatora, čopera, lock-in pojačivača i sistema za registriranje izlaznih signala. Posle svakog merenja elektrode su bile ponovo mehanički polirane i čišćene za naredni eksperiment.

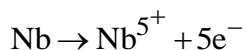
REZULTATI I DISKUSIJA

Fotostrujna merenja izvođena su na pasivnim i anodnim filmovima niobijuma dobivenih elektrohemiskim putem u rastvorima 2 M KOH. Na slici 2 date su potenciodinamičke krive pomoću kojih se može odrediti potencijalno područje stvaranja pasivnih filmova.

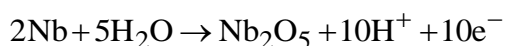


Slika 2 - Ciklični voltamogrami Nb elektrode snimljeni u 2 M KOH, 1 – prvi ciklus, 2 – drugi ciklus

U prvom polaznom ciklusu dolazi do aktivnog rastvaranja Nb površine prema reakciji:



pri čemu se pojavljuje dobro izražen aktivacijski pik. Kritična struja ovog pika drastično raste povećanjem koncentracije rastvora KOH, dok se primarni pasivacioni potencijal pomera u katodnom pravcu /1/. U pasivnom području stvara se poluprovodnički Nb₂O₅ film čija debljina raste sa povećanjem anodnog potencijala prema jednačini:



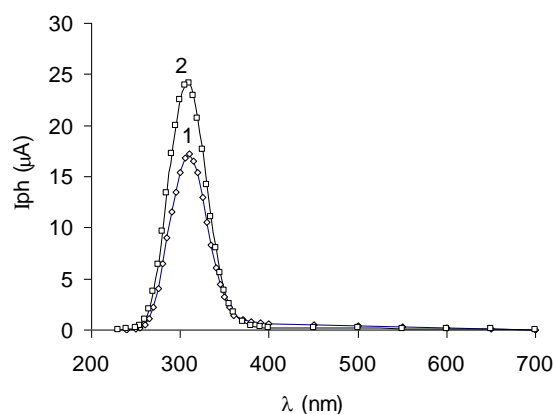
U prvom povratnom ciklusu anodna struja u celom mernom području ima niske vrednosti koje se približavaju 0, tako što elektrodna površina postaje potpuno pasivirana. U drugom polaznom i povratnom ciklusu pojavljuje se samo mala, skoro konstantna anodna struja čije vrednosti su bliske 0. Evidentno je da posle prvog ciklusa stvoreni pasivni film blokira sve moguće redoks reakcije na graničnoj površini Nb/pasivni film/elektrolit. U alkalnim rastvorima pasivno područje nalazi se u negativnijem potencijalnom području nego u kiselim rastvorima /1,2/. Prema tome naša fotostrujna merenja u pasivnom području izvodjena su na potencijalu od 0.2 V i u anodnom području na 1.5 V.

Na slici 3. dati su fotostrujna merenja u zavisnosti od talasne dužine incidentne svetlosti. Kao što se vidi sa slike 3. fotostrujni maksimumi nalaze se na talasnoj dužini od oko 310 nm i oni su za oko 18 nm pomešteni ka višim talasnim dužinama u odnos na spektre snimljene u kiselim rastvorima /3/. U preseku linearnih delova fotostrujnih krivulja sa apscisnom osom slika 3. (b) očitava se energija zabranjene zone od oko 3.26 eV, što je veoma blizu vrednosti od 3.25 eV dobivene u H₂SO₄ i teoretske vrednosti za Nb₂O₅ od 3.3 eV. Ovo nam pokazuje da nema bitnih razlika u polu-provodničkim osobinama pasivnih filmova formiranih u 1 M H₂SO₄ i 2M KOH.

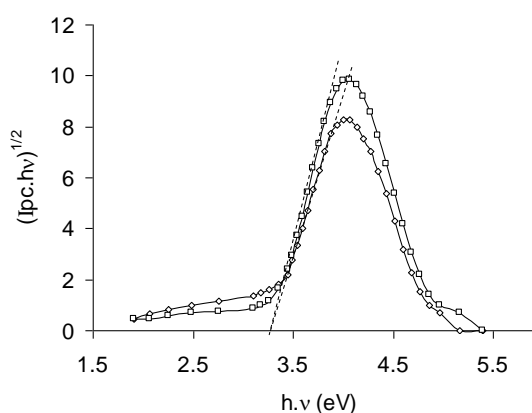
Fotostrujni parametri za anodne oksidne filmove dobivene za napne do 30 V dati su u tabeli 1.

Tabela 1 - Fotostrujni parametri anodnih oksidnih filmova dobiveni na Nb elektrodi u 2 M KOH

E (V)	λ (nm)	I _{ph} (□A)	E _{bg} (eV)
5	309	27.2	3.15
10	310	25.0	3.06
15	311	23.5	3.06
20	311	22.0	3.06
25	312	20.5	3.06
30	312	19.0	3.06



(a)



(b)

Slika 3 - (a) Fotostrujni spektri Nb elektrode snimljeni u 2 M KOH, (b) Oodredjivanje širine zabranjene zone na osnovu spektra sa Sl (a)

ZAKLJUČAK

Od izvedenih fotoelektrohemiskih merenja može se zaključiti da pasivni filmovi formirani na Nb elektrodi u 2M KOH imaju skoro iste poluprovodničke osobine kao i filmovi formirani u 1 M H₂SO₄. Kod viših napona polarizacije, sa povećanjem debljine anodnih filmova raste njihova provodljivost sve do početka pojave rušenje filma još za vreme njihovog formiranja na naponu od 10 V. Od 10 pa sve do 30 V na mestima razrušenog filma nadograđuje se novi film koji održava približno konstantnu vrednost provodljivosti filma.

LITERATURA

- [1] I.Mickova, A.Prusi, T.Grchev, Lj.Arsov, *Portug. Electrochim.Acta* **24** (2006) 377
- [2] I. Mickova, A.Prusi, T.Grchev, Lj.Arsov, *Croat. Chim.Acta*, **79** (2006), 527
- [3] I.Mickova, *Macedonian J.Chem.and Chem.Eng.*, **23** (2010) 234

ABSTRACT**PHOTOELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THIN FILMS
FORMED ON Nb ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTIONS**

Photo electrochemical investigations of thin passive and anodic films on Nb electrodes in 2 M KOH have been performed. It was shown that the formed passive films have semi-conducting properties with band gap energy of 3.26 eV. By increasing the film thickness of anodic films decrease the value of band gap energy and for films formed from 10 V to 30 V this energy has a constant value of 3.06 eV.

Key words: *Photosynthesis, the anodic passive films, band gap, semiconductors*

Paper received: 15.07.2011.

Scientific paper