

DISS.-NO. ETH 23515

**PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE LANTHANUM
TITANIUM OXYNITRIDES: AN INVESTIGATION OF
STRUCTURAL, ELECTRONIC AND
PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
MARKUS PICHLER

MSc Technical Physics, Vienna University of Technology
born on 27.09.1983
citizen of Italy

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Alexander Wokaun (examiner)
Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas Lippert (co-examiner)
Prof. Dr. Christophe Copéret (co-examiner)
Prof. Dr. Maria Dinescu (co-examiner)

2016

Summary

Our consumption of energy has drastically increased since the industrial revolution. Fossil fuels are a limited resource and will eventually be depleted. Furthermore, the combustion of fossil fuels has increased the atmospheric concentration of long-lived greenhouse gases (e.g. CO₂) and short-lived compounds (e.g. particulate matter, NO_x and SO₂). It is well noted that many of the combustion products are harmful towards health and the environment. Moreover, these emissions have led to the observation of global warming. To this end, sustainable energy resources must be developed and promoted in order to become independent of fossil fuels and preserve a sound environment.

Solar energy is one of the most promising sources of renewable and emission-free energy. While photovoltaic systems are already well established on the global energy market, they require adequate energy storage systems due to the intermittent nature of the sun. Thus, chemical fuels such as hydrogen offer an attractive alternative due to their transportability and accessibility. Hydrogen can be generated through so-called “artificial photosynthesis” whereby semiconducting materials act as photocatalysts that directly trigger the necessary water splitting reactions: namely hydrogen and oxygen evolution.

Since the 1970s, research into photocatalytic materials has been predominantly focused on oxide materials. The disadvantage of conventional oxide materials is the typically wide band gap, which requires photons with energies at least in the ultraviolet (UV) range to trigger water splitting reactions. The UV portion of the solar spectrum accounts for a small fraction of the solar spectrum (roughly 5 %). Thus, only a small amount of the total available energy is actually utilized.

Oxynitride materials offer high band gap tunability towards the visible light range, whereby oxygen may be partly substituted with nitrogen in the pristine oxide. In this thesis the lanthanum titanium oxynitride (LaTiO₂N) is investigated as a representative oxynitride material, where the nitrogen incorporation into the oxide (La₂Ti₂O₇) shifts the band gap energy from 3.8 eV to 2.1 eV. It is hypothesized that this is due to a hybridization of the oxygen and nitrogen or-

Summary

bitals forming energetically higher lying nitrogen states, thus shifting the valence band edge upwards in energy. It is widely accepted and confirmed with theoretical calculations that the nitrogen incorporation only affects the valence band, while the conduction band remains unchanged. However, experimental evidence to support this theoretical model remains elusive.

The first part of this thesis concentrates on determining how the incorporation of nitrogen into the oxide influences its electronic and optical properties. Samples with tunable nitrogen content were fabricated using a modified pulsed laser deposition technique, namely pulsed reactive crossed-beam laser ablation. To study the differences in electronic structure of the oxide and oxynitride, samples with the same crystalline structure were fabricated for X-ray absorption and emission spectroscopy measurements. In agreement with theoretical calculations, it was confirmed that additional states are formed at higher energy, which can be assigned to a hybridization of O 2p and N 2p orbitals resulting in an energetically upward shift of the valence band edge. However, an additional shift of the conduction band edge to lower energies was also observed, which was not predicted by theoretical calculations. This emphasizes the need to complement theoretical predictions with experimental observations.

An additional advantage of growing an oxynitride as a thin film is that both its nitrogen content and its crystalline properties may be controlled. Hitherto, investigating the relation between crystallographic surface orientation and photoelectrochemical activity has not been investigated in detail since this cannot be addressed by using conventional powder oxynitride samples.

However for photoelectrochemical investigations of oxynitride thin films to be possible a new sample design with stringent material properties has to be engineered. Lanthanum titanium oxynitrides, as with all oxynitride materials, are n-type semiconductors. Thus, they act as the photoanode and oxidize water by consuming photo-generated holes at the semiconductor surface. Therefore, this new model system requires a current collector that efficiently collects photo-generated electrons and transfers them to the counter electrode for the water reduction reactions. Besides being a good conductor, the current collector needs to be stable in a strongly reducing environment and at high temperatures ($> 800^{\circ}\text{C}$) required for the oxynitride deposition. Furthermore, in order to grow

thin films with high crystalline quality and to control the crystallographic surface orientation, the current collector needs to exhibit proper lattice matching with the oxynitride material. TiN-coated substrates fulfill all these requirements imposed for a suitable current collector.

Initial photoelectrochemical experiments revealed a decrease of the measured photocurrent with the number of measurements. To elucidate the origin of this initial degradation we studied the material and found that the bulk remains unchanged, indicating a good stability of this material in the operando chemical environment. However, we observed that the surface changed during operation which resulted in a stronger oxidation of the top surface layers as determined by XPS. It should be noted that this surface evolution influences the photoresponse with time of operation and therefore a stabilization of the photocurrent of each sample is required for a further investigation. Thus, through our photocurrent stabilized measurements a strong influence of both the crystalline quality and crystallographic surface orientation on the photoresponse could indeed be found. Samples with higher crystalline quality generate a higher photocurrent and the choice of out-of-plane orientation of the oxynitride thin film samples could alter the performance of the system.

The application of X-ray spectroscopy to elucidate electronic structure and the development of a new model system to enable photoelectrochemical investigations has advanced our current understanding of oxynitrides. These newly developed competencies and investigatory frameworks can be used to further examine other photocatalytic-active oxynitride compounds, which may lead to the development of better photocatalysts.

Zusammenfassung

Seit der industriellen Revolution hat der globale Energiekonsum drastisch zugenommen. Der grösste Teil der Energie wird immer noch aus fossilen Brennstoffen gewonnen, die jedoch nur begrenzt auf der Erde vorhanden sind und stark klimaschädlich sind. Ihre Verbrennung führt zu einem weiteren Anstieg von langlebigen Treibhausgasen (zB. CO₂) und kurzlebigen Verbindungen (z. B. Feinstaub, NO_x, SO₂), welche schädlich für Gesundheit und Umwelt sind. Zusätzlich tragen sie massgeblich zu der heute beobachteten globalen Erderwärmung bei. Um eine gesunde Umwelt zu erhalten und unabhängig von fossilen Brennstoffen zu werden ist es deshalb wichtig, erneuerbare Energien zu entwickeln und zu fördern.

Solarenergie ist eine der vielversprechendsten alternativen Energiequellen, die sowohl erneuerbar als auch emissionsfrei ist. Während Photovoltaikanlagen sich bereits gut auf dem globalen Energiemarkt etabliert haben, bedarf es zusätzlich noch angemessene Energiespeichersysteme, die die unregelmässige Verfügbarkeit der Sonne kompensieren. Chemische Brennstoffe wie Wasserstoff sind leicht transportierbar und allgemein zugänglich. Aufgrund dieser Vorteile, stellen sie eine attraktive Alternative zu fossilen Brennstoffen dar. Wasserstoff kann mittels der sogenannten “künstlichen Photosynthese” aus Wasser hergestellt werden. Ein Halbleitermaterial fungiert dabei als Fotokatalysator der die beiden benötigten Reaktionen zur Wasserspaltung - die Freisetzung von Wasserstoff und Sauerstoff - steuert.

Seit den 1970er Jahren befasst sich die Forschung mit Strategien zur Entwicklung von geeigneten fotokatalytischen Materialen, wobei der Fokus überwiegend auf Oxiden liegt. Der Nachteil von herkömmlichen Oxiden ist die üblicherweise grosse Bandlücke, die es nur Lichtenergien im ultravioletten (UV) Bereich erlaubt, die Wasserspaltung auszulösen. Der Anteil an UV Strahlung ist allerdings nur ein Bruchteil des gesamten zur Verfügung stehenden Sonnenspektrums (circa 5 %). Daher kann nur ein kleiner Teil der verfügbaren Sonnenenergie von Oxiden genutzt werden.

Die Gruppe der Oxynitride verfügt über eine besondere Eigenschaft: Ihre Bandlücke ist variabel und kann in Richtung sichtbaren Lichtbereich verschoben werden.

Zusammenfassung

ben werden. Dies kann durch die Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff erreicht werden. Diese Eigenschaft wird in der hier vorgelegten Dissertation an einem repräsentativen Oxynitrid, dem Lanthan Titan Oxynitrid mit der chemischen Formel LaTiO_2N , untersucht, dessen Bandlücke durch Einbau von Stickstoff von 3.8 eV zu 2.1 eV verringert wird. Es wird angenommen, dass durch die Hybridisierung der Sauerstoff- und neu eingebauten energetisch höher liegenden Stickstofforbitale zusätzliche elektronische Zustände gebildet werden, welche eine Verschiebung der Valenzbandgrenze hin zu höheren Energien bewirken. Es ist allgemein anerkannt, dass der Einbau von Stickstoff nur das Valenzband beeinflusst, während das Leitungsband unverändert bleibt. Diese Annahme wurden zudem durch theoretische Berechnungen untermauert. Allerdings steht eine experimentelle Bestätigung dieses theoretischen Models noch aus.

Im ersten Teil dieser Dissertation wird der Einfluss der Sauerstoffsubstitution durch Stickstoff auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von Oxynitriden untersucht. Mittels eines modifizierten Verfahren des Laserstrahlverdampfens (englische Bezeichnung: Pulsed Reactive Crossed-beam Laser Ablation) können Oxynitrid Dünnschichtfilme produziert werden, deren Stickstoffanteil genau eingestellt werden kann. Um die Unterschiede in der elektronischen Struktur der Oxide und Oxynitride zu untersuchen, wurden Proben mit derselben kristallinen Struktur für die Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopie hergestellt. Es konnte gezeigt werden dass durch die Hybridisierung von O 2p und N 2p Orbitalen tatsächlich zusätzliche elektronische Energiezustände oberhalb des Valenzbandes gebildet werden, die zu einer Verschiebung der Valenzbandkante hin zu höheren Energien führen. Durch diese Erkenntnis wurden die theoretischen Vorhersagen erfolgreich bestätigt. Jedoch wurde eine zusätzliche Verschiebung des Leitungsbandes zu niedrigeren Energien beobachtet, welche bisher noch nicht theoretisch vorausberechnet wurde. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, theoretische Prognosen mit experimentellen Beobachtungen zu ergänzen.

Ein weiterer Vorteil dieser Oxynitriddünnenschichtfilme besteht darin, dass sowohl der Stickstoffanteil als auch die kristallinen Eigenschaften einfach kontrolliert werden können. Bisher konnte die Beziehung zwischen Orientierung der Kristalloberfläche und der fotoelektrochemischen Aktivität nicht im Detail untersucht werden, da dies mit konventionellen Oxynitridpulverproben nicht möglich ist. Um diese Untersuchungen zu ermöglichen, musste ein neues Design für die

Oxynitridproben mit strikten Materialeigenschaften entwickelt werden. LaTiO_2N , wie alle Oxynitride, sind n-Typ-Halbleiter und können daher als Fotoanode fungieren, die das Wasser durch den Verbrauch von Löchern an der Halbleiteroberfläche oxidieren. Das neue Modellsystem benötigt daher einen Stromabnehmer, der die durch Lichtenergie erzeugten Elektronen effizient einsammelt und zur Gegenelektrode transferiert, damit diese dort die Reaktionen für die Reduktion von Wasser durchführen können. Neben der guten Leitfähigkeit, muss der Stromabnehmer in der stark reduzierenden Umgebung und bei den hohen Temperaturen ($> 800^\circ\text{C}$), die während der Abscheidung des Oxynitriddünnenschichtfilms herrschen, stabil sein. Außerdem, um Dünnenschichtfilme mit hoher kristalliner Qualität und bestimmter Orientierung der Kristalloberfläche herzustellen, müssen die Kristallgitter des Oxynitrid und des Stromabnehmers angepasst sein. TiN-beschichtete Substrate erfüllen alle vorher genannten Erfordernisse und eignen sich daher hervorragend als Stromabnehmer.

Erste fotoelektrochemische Experimente zeigten eine Abnahme des gemessenen Fotostroms mit zunehmender Anzahl von Messungen. Um den Ursprung dieser Verringerung zu erklären, wurden die Oxynitriddünnenschichtfilme genauer untersucht. Es wurde festgestellt, dass das Zusammensetzung der Gesamtprobe an sich unverändert blieb und damit das Material höchstwahrscheinlich stabil in der chemischen Umgebung ist. Mittels XPS wurde allerdings gezeigt, dass die oberen Materialschichten durch die fotoelektrochemischen Experimente oxidiert wurden, was wiederum den Fotostrom stark beeinflusst. Da sich dieser Einfluss aber mit Dauer der Messung minimalisiert, muss vor jeder Messung der Fotostrom stabilisiert werden. Durch die Messungen unter Verwendung des stabilisierten Fotostroms konnte sowohl ein starker Einfluss der kristallinen Qualität als auch der Oberflächenorientierung auf den Fotostrom festgestellt werden. Es wurde gezeigt, dass Proben mit hoher kristalliner Qualität einen höheren Fotostrom produzieren können. Ebenso konnte mit der Wahl der Oberflächenorientierung des Oxynitriddünnenschichtfilms die Aktivität des Materials positiv beeinflusst werden.

Unser gegenwärtiges Verständnis von Oxynitriden konnte durch die Kombination von Röntgenspektroskopie zur Aufklärung elektronischer Strukturen und der Entwicklung eines neuen Model Systems zur Messung fotoelektrochemischer Eigenschaften stark vorangebracht werden. Diese neu entwickelten Kompetenzen und Fähigkeiten ermöglichen weitergehende Untersuchungen von anderen Mate-

Zusammenfassung

rialen aus der Familie der Oxynitriden, welche fotokatalytisch aktiv sind, was wiederum zur Entwicklung und Entdeckung von besseren Fotokatalysatoren führen kann.