

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ ОКСИД ТИТАНА/КРЕМНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А.А. Курапцова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, anku21qwerty@gmail.com

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования электрофизических характеристик гетероструктуры пленка оксида титана на кремниевой подложке при облучении солнечным светом. Были исследованы распределение скоростей генерации и рекомбинации в структуре, зависимости концентрации носителей заряда (электронов и дырок), плотность электрического заряда на поверхности пленки, электрический потенциал на поверхности пленки, протекающие в структуре токи от длины волны падающего на пленку оксида титана излучения и типа проводимости кремниевой подложки, а также от энергии стехиометрического дефектного уровня  $Ti^{3+}$  в оксиде титана. Были построены энергетические диаграммы гетероструктуры для n- и p-типов проводимости кремниевой подложки. Было предложено объяснение отсутствия зависимости концентрации электронов и плотности электрического заряда на поверхности пленки в гетероструктуре с n-типом проводимости подложки от длины волны излучения.

**Ключевые слова:** оксид титан; кремний; гетероструктура; дефекты; фотокатализ.

## ELECTRONIC PROCESSES IN TITANIUM OXIDE/SILICON HETEROSTRUCTURE UNDER SUN RADIATION

Hanna Kuraptsova

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, anku21qwerty@gmail.com

This work presents the results of computer simulation of the electrophysical characteristics of the heterostructure of a titanium oxide film on a silicon substrate under sun radiation. The dependences of the concentration of charge carriers (electrons and holes), the generation and recombination rates distribution in the structure, the electric charge density on the film surface, the electric potential on the film surface, currents flowing in the structure on the wavelength of the radiation incident on the titanium oxide film and the type of silicon conductivity as well as on the energy of the stoichiometric defect level  $Ti^{3+}$  in titanium oxide were investigated. The energy diagrams of the heterostructure were plotted for the n- and p-types of conductivity of the silicon substrate. The dependence of the surface charge density on the energy of the  $Ti^{3+}$  defects level in titanium oxide was observed. An explanation was proposed for the absence of the dependence of the electron concentration and the electric charge density on the film surface in a heterostructure with an n-type substrate conductivity on the radiation wavelength.

**Keywords:** titanium oxide; silicon; heterostructure; defects; photocatalysis.

### Введение

Широкозонные полупроводниковые оксиды металлов, такие как  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$  и другие, находят широко применение в разных областях: в очистке воды и воздуха, в том числе от тяжелых металлов и органических соединений, в солнечных батареях, фотокаталитическом разложении воды, производстве защитных покрытий, композитных строительных материалах, прозрачных контактах в солнечных батареях и оптических дисплеях и во многих других сферах [1, 2].

Из всех широкозонных оксидов металлов оксид титана  $TiO_2$  отличается налаженной технологией производства, возможностью получения разных структурных модификаций (рутил, брукит и анатаз), контроля в широком диапазоне его стехиометрического состава [3]. Анатаз проявляет наибольшую каталитическую активность по сравнению с другими модификациями.

В оксиде титана могут возникать различные дефектные состояния: вакансии кислорода, титана, пространственные де-

фекты и так далее. Энергия уровня дефектов оказывает влияние на электрофизические и оптические свойства материала. Большой вклад в проводимость оксида титана вносят атомы  $Ti^{3+}$  вызванные нарушением стехиометрии  $TiO_2$  [4].

### Материалы и методы исследования

Исследуемая гетероструктура представляла собой пленку оксида титана в модификации анатаза на кремниевой подложке. Моделирование было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics. Энергетический уровень  $Ti^{3+}$  расположен ниже дна зоны проводимости на  $\Delta E_c = 0.2-0.8$  эВ.

Основные параметры материалов в данной структуре, использованные при моделировании, представлены в таблице (1) [5].

Табл. 1. Параметры материалов  
Tab. 1. Material parameters

| Параметры материалов         | Si    | $TiO_2$ |
|------------------------------|-------|---------|
| $E_g$ , эВ                   | 1.124 | 3.2     |
| $\chi_e$ , эВ                | 4.05  | 4.8     |
| $\epsilon$                   | 11.7  | 40      |
| $\tau_n$ , МКС               | 10    | 0.024   |
| $\tau_p$ , МКС               | 10    | 0.0023  |
| $\mu_n$ , $cm^2/(V \cdot s)$ | 1450  | 4       |
| $\mu_p$ , $cm^2/(V \cdot s)$ | 500   | 0.1     |

Оптические параметры материалов задавались таблично как действительная и мнимая части коэффициентов преломления [6, 7].

Степень легирования кремниевой подложки  $10^{17} cm^{-3}$  для п- и р-типов проводимости. Концентрация дефектов в объеме пленки оксида титана  $10^{16} cm^{-3}$ , на поверхности  $10^{12} cm^{-2}$ . Температура 300 К. Толщина пленки  $TiO_2$  100 нм.

### Результаты и их обсуждение

Были получены зависимости концентрации носителей заряда на поверхности пленки оксида титана от длины волны падающего излучения и глубины залегания уровней электронных ловушек для п- и р-типов проводимости кремниевой подлож-

ки (рис. 1). Концентрация дырок для длин волн излучения  $\lambda \geq 400$  нм незначительна и при любых длинах волн не зависит от энергии ловушечных состояний. Также концентрация электронов при п-типе проводимости подложки не зависит от  $\Delta E_c$  и длины волны излучения.

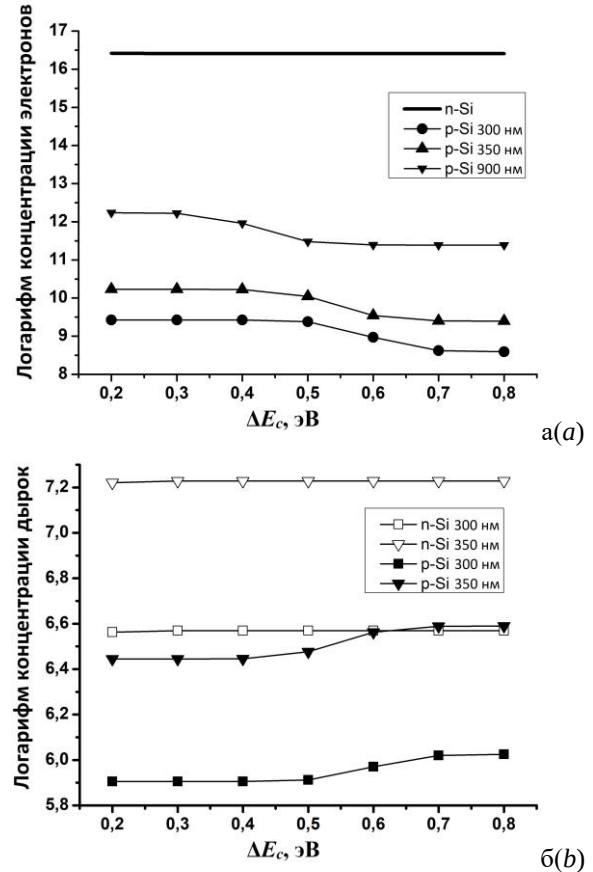


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов (а) и дырок (б) на поверхности пленки  $TiO_2$  от  $\Delta E_c$   
Fig. 1. Dependence of the logarithm of the concentration of electrons (a) and holes (b) on the surface of a  $TiO_2$  film on  $\Delta E_c$

Скорость генерации не зависит от энергии ловушечных состояний и типа проводимости кремниевой подложки, но в пленке  $TiO_2$  происходит при длине волны излучения  $\lambda < 400$  нм, а в кремниевой подложке при всех длинах волн. Рекомбинация сгенерированных излучением носителей заряда в структурах с п- и р-типами проводимости кремниевой подложки наблюдаются при длинах волн излучения  $\lambda < 400$  нм в пленке  $TiO_2$ , а при длинах волн  $\lambda \geq 400$  нм в кремниевой подложке. В то же время скорость рекомбинации в

пленке  $\text{TiO}_2$  на порядки меньше в структуре с подложкой р-типа, чем в структуре с подложкой n-типа.

Плотность электрического заряда на поверхности пленки оксида титана на кремниевой подложке р-типа проявляет определенную зависимость от длины волны излучения и энергии ловушек. Плотность поверхностного заряда при n-типе подложки положительная, не зависит от длины волны излучения, а ее величина составляет  $65 \text{ мКл/см}^2$ . Плотность заряда на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  на кремниевой подложке р-типа отрицательна и максимальна при энергии уровней дефектов в  $\text{TiO}_2$   $\Delta E_c = 0.2 - 0.5 \text{ эВ}$  ( $-85 \text{ мКл/см}^2$ ) и длине волны  $300 \text{ нм}$ . С ростом длины волны излучения область энергий ловушек, соответствующая максимальной величине поверхностного заряда, сокращается и при длине волны  $900 \text{ нм}$  составляет  $\Delta E_c = 0.2-0.3 \text{ эВ}$ . С увеличением  $\Delta E_c$  плотность поверхностного заряда снижается до значения  $-43 \text{ мКл/см}^2$  (рис. 2).

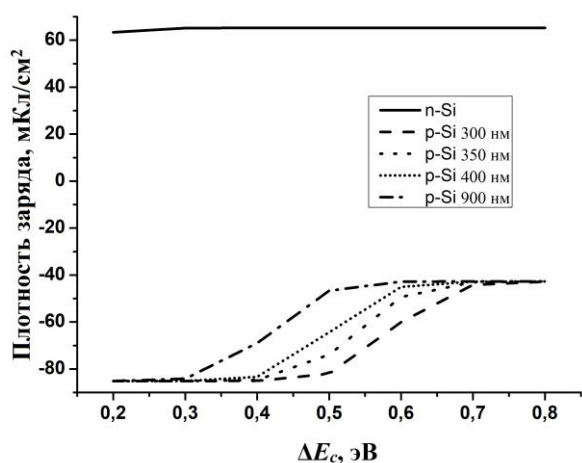


Рис. 2. Зависимость плотности поверхностного заряда от энергии дефектов в пленке  $\text{TiO}_2$  от  $\Delta E_c$   
Fig. 2. Dependence of the surface charge density on the defect energy in the  $\text{TiO}_2$  film on  $\Delta E_c$

Также от длины волны падающего излучения не зависит электрический потенциал поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  при n-типе проводимости кремниевой подложки. Отсутствие зависимости от длины волны можно объяснить потенциальным барьером конечной ширины и высотой  $0.17 \text{ эВ}$  для электронов при n-типе проводимости

кремниевой подложки (рис. 3а). Это препятствует электронам из кремниевой подложки n-типа переходить в область пленки  $\text{TiO}_2$ . Для случая кремния р- проводимости гетероструктура характеризуется наличием ступенчатого барьера (рис. 3б) высотой  $0.27 \text{ эВ}$ . В этом случае препятствия для перехода электронов, генерированных в кремнии в оксид титана, не возникает.

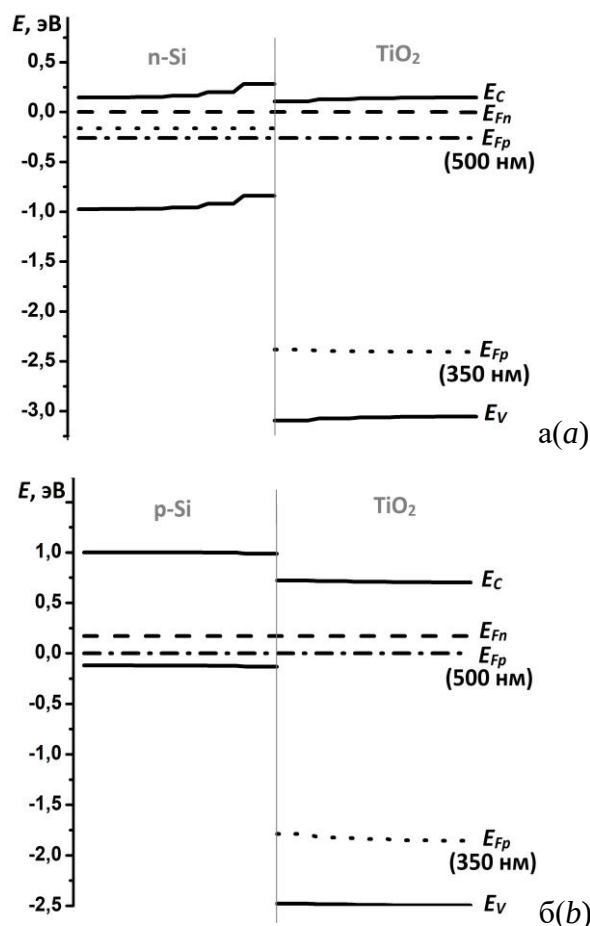


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ : а – n-Si; б – p-Si  
Fig. 3. Energy diagram of the  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  heterostructure: а – n-Si; б – p-Si

Таким образом, при р-типе проводимости кремниевой подложки электроны, генерированные в подложке при любой длине волны излучения, в отличие от структуры с n-типом кремниевой подложки влияют на плотность поверхностного заряда на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ . Наибольший ток наблюдается при  $\lambda=900 \text{ нм}$  и  $\Delta E_c=0.2 \text{ эВ}$  (рис. 4).

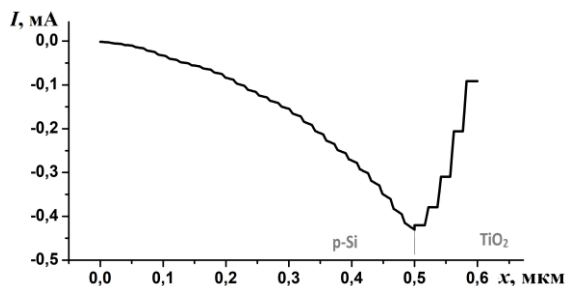


Рис. 4. Плотность электронного тока, протекающего в пленке  $\text{TiO}_2$  при  $\lambda=900$  нм и  $\Delta E_c=0.2$  эВ  
Fig. 4. Density of the electron current flowing in a  $\text{TiO}_2$  film at  $\lambda = 900$  nm and  $\Delta E_c=0.2$  eV

## Закключение

Результаты проведенного моделирования гетероструктуры  $\text{Si}/\text{TiO}_2$  продемонстрировали зависимость плотности заряда на поверхности пленки оксида титана от длины волны, падающего на пленку  $\text{TiO}_2$  излучения, типа проводимости кремниевой подложки и энергии уровней стехиометрических дефектов в  $\text{TiO}_2$ . Установленные закономерности показали, что в гетероструктуре  $\text{p-Si}/\text{TiO}_2$  возникает положительный заряд на поверхности пленки оксида титана, величина которого не зависит от длины волны излучения. В гетероструктуре  $\text{p-Si}/\text{TiO}_2$  возникает отрицательный заряд, величина которого зависит от длины волны излучения и глубины залегания ловушечных состояний в оксиде титана. Это позволяет управлять фотокаталитическими процессами на поверхности оксида титана в системах очистки от органических загрязнений.

## Библиографические ссылки

1. Иевлев В.М., Кушнев С.Б., Латышев А.Н., Леонова Л.Ю., Овчинников О.В., Смирнов М.С. и др. Спектры поглощения тонких пленок  $\text{TiO}_2$ , синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана. *Физика и техника полупроводников* 2014; 48(7):875-884.
2. Хела Р., Боднарлова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа  $\text{TiO}_2$  в бетоне. *Строительные материалы* 2015; 2: 77-81.
3. Новопашин В.В., Скворцов Л.А., Скворцова М.И. Влияние нестехиометрии состава на оптические свойства пленок диоксида титана. *Оптический журнал* 2018; 85(12): 77-82.

4. Смирнова О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Дефектные структуры диоксида титана как каталитические центры. *Поверхность* 2017; 9(24): 44-56.
5. Ola O. Review of material design and reactor engineering on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for  $\text{CO}_2$  reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014; 24: 16-42.
6. Sarkar S., Gupta V., Kumar M., Schubert J., P.T. Probst, J. Joseph et al. Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019; 11: 13752-13760.
7. Green M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2008; 92: 1305-1310.

## References

1. Ievlev V.M., Kushhev C.B., Latyshev A.N., Leonova L.Ju., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. i dr. Spektry pogloshheniya tonkih plenok  $\text{TiO}_2$ , sintezirovannyh reaktivnym vysokochastotnym magnetronnym raspyleniem titana [Absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  thin films synthesized by reactive high-frequency magnetron sputtering of titanium]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 2014; 48(7):875-884. (In Russian).
2. Hela R., Bodnarova L. Issledovanie vozmozhnosti testirovaniya jeffektivnosti fotokataliza  $\text{TiO}_2$  v betone [Study of the possibility of testing the efficiency of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis in concrete]. *Stroitel'nye materialy* 2015; 2: 77-81. (In Russian).
3. Novopashin V. V., Skvorcov L. A., Skvorcova M. I. Vliyanie nestehiometrii sostava na opticheskie svoystva pljonok dioksida titana [Influence of non-stoichiometry of the composition on the optical properties of titanium dioxide films]. *Opticheskij zhurnal* 2018; 85(12): 77-82. (In Russian).
4. Smirnova O.V., Grebenjuk A.G., Lobanov V.V. Defektnye struktury dioksida titana kak kataliticheskie centry [Defective structures of titanium dioxide as catalytic centers]. *Poverhnost'* 2017; 9(24): 44-56. (In Russian).
5. Ola O. Review of material design and reactor engineering on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for  $\text{CO}_2$  reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014; 24: 16-42.
6. Sarkar S., Gupta V., Kumar M., Schubert J., Probst P.T., Joseph J. et al. Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019; 11: 13752-13760.
7. Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2008; 92: 1305-1310.