

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.9.9>

УДК: 537.312.53

ОЦЕНКА ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НИТЕВИДНОГО ОКСИДА ТИТАНА С РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

Ю.О. Василевская^{1,2}, М.А. Сауров^{1,2}, А.П. Орлов^{3,4}, М.Д. Кружалина¹, Р.Т. Сибатов^{1,2}

¹ НИУ «МИЭТ» 124498, Москва, Зеленоград, Площадь Шокина, д. 1

² НПК «Технологический центр» 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1 стр.7

³ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН 125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп. 7

⁴ ИНМЭ РАН 119334, Москва, ул. Нагатинская, 16а, корп. 11

Статья поступила в редакцию 3 октября 2024 г.

Аннотация. Работа посвящена изучению оптоэлектронных свойств нитевидного оксида титана с различным фазовым составом. Экспериментальные образцы представляют собой двухтерминальные планарные структуры, на базе термически окисленной кремниевой подложки с золотыми электродами, зазор между которыми равен ~ 20 мкм, и нанесенным нитевидным оксидом титана разного фазового состава (с различным содержанием анатаза, рутила и В-фазы). Измерены оптические спектры оксида титана в широком диапазоне длин волн 200-1100 нм. Определены значения ширины запрещенной зоны для изучаемых образцов оксида титана. Изучены фотоотклики полученных структур при освещении ультрафиолетовым излучением. Закон растянутой экспоненты (функция Кольрауша) успешно описывает кинетику релаксации фототока, возникающего после облучения, для всех изученных образцов. Закон Кольрауша типичен для систем с высокой степенью энергетического беспорядка, характеризующихся множеством локализованных состояний с различными энергиями активации. Определены

параметры закона релаксации фотопроводимости для образцов различного фазового состава.

Ключевые слова: оксид титана, гидротермальный синтез, фотоотклик, функция Кольрауша.

Финансирование: Работа выполнена в рамках реализации программы развития НИУ МИЭТ при поддержке программы государственной поддержки университетов РФ «Приоритет-2030» национального проекта «Наука и университеты».

Автор для переписки: Василевская Юлия Олеговна, fedorovauo@mail.ru

Введение

Оксид титана (TiO_2) представляет собой один из наиболее изучаемых полупроводников благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру приложений в области фотокатализа, создания солнечных элементов, в медицине и фармакологии [1-3]. В последние годы внимание исследователей привлекает использование TiO_2 в качестве активного материала в оптоэлектронных мемристорах, которые являются ключевыми компонентами для разработки новых поколений вычислительных устройств, обладающих способностью к хранению и обработке информации [4, 5].

Фазовый состав оксида титана, включая его анатазную, рутиловую (кристаллы с тетрагональной сингонией) и $\text{TiO}_2(\text{B})$ (моноклинная сингония), играет критическую роль в определении его оптоэлектронных свойств [6, 7]. Каждая из этих фаз обладает различной структурой и энергетическими уровнями, что непосредственно влияет на эффективность фотогенерации носителей заряда и определяет оптимальные условия эксплуатации устройств на его основе.

Изучение влияния фазового состава TiO_2 на фотогенерацию носителей является важным шагом для оптимизации оптоэлектронных мемристивных систем. Эффективная генерация и рекомбинация носителей заряда определяют динамику переключения состояний мемристора, что в свою очередь влияет на

его функциональные характеристики [8]. Понимание механизмов взаимодействия между структурными свойствами TiO_2 и его оптоэлектронными характеристиками открывает новые горизонты для разработки высокоэффективных мемристивных устройств.

Оксид титана имеет потенциал для применения в качестве активного материала (также и в интеграции с другими материалами) в мемристивных системах, например, для имитации синаптических соединений, а фазовый состав определяет область применения и условия использования в зависимости от поставленных задач. Данная работа посвящена исследованию оптоэлектронных свойств нитевидного оксида титана с различным фазовым составом.

Материалы и методы

Порошок TiO_2 был получен гидротермальным методом синтеза. Сначала во фторопластовом контейнере объемом 100 мл для автоклава готовился 10 М раствор гидроксида натрия (NaOH). Контейнер устанавливался на магнитную мешалку HJ-3, после чего к раствору добавлялся коммерческий порошок TiO_2 P25 (Evonik) – (далее – «P25») – и перемешивался в течение 30 минут. Далее контейнер с полученной смесью отправляли в автоклав из нержавеющей стали, который затем погружался в муфельную печь Project 30/1250. Синтез производился при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 9 часов, далее печь выключалась и естественным путем охлаждалась вместе с автоклавом до комнатной температуры.

После охлаждения автоклав вынимался из печи, контейнер изымался, и содержимое промывали от остатков NaOH в разбавленном водном растворе соляной кислоты (HCl). Затем содержимое перемешивалось в течение 20 минут при нагреве в $60\text{ }^\circ\text{C}$. В результате такой промывки получали титанат водорода ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Далее производилась вакуумная фильтрация с помощью фильтровальной воронки Шотта ПОР 16 и колбы Бунзена с использованием мембранного насоса GM-0,20. Следующим шагом производилась многократная

промывка образца в 400 мл деионизованной воды до достижения $\text{pH} = 7$ (pH контролировался лакмусовой бумажкой). По завершении последней фильтрации, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ отправляли сушить на чашку Петри в муфельную печь в течение 2 часов при температуре 90°C . После сушки порошок делили на равные части и производилась температурная обработка в течение 4 часов при температурах 500 , 700 и 900°C в муфельной печи (далее именуются соответственно «500», «700» и «900»).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов TiO_2 осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Malverin PanAnalytical Empyrean с фокусирующей схемой по Бреггу-Брентано.

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) TiO_2 была исследована с помощью спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения образцов « $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ », «500», «700» и «900» измеряли на спектрофотометре Cary 5000 UV-VIS-NIR с интегрирующей сферой в диапазоне длин волн $200\text{-}800$ нм. Спектры отражения записывали со спектральным разрешением 1 нм. Дополнительно исследованы спектры поглощения для образцов «P25», «500», «700» и «900» на спектрофотометре (Thermo Fisher Scientific Genesys) в диапазоне $200\text{-}1100$ нм с разрешением 1 нм.

Электрофизические свойства экспериментальных образцов исследовались с помощью анализатора характеристик полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Для подключения исследуемого образца к анализатору полупроводниковых приборов использовалась зондовая станция с вакуумной камерой Cascade Microtech PAV200. Процесс измерения полностью автоматизирован и управляется анализатором полупроводниковых приборов. Программное обеспечение позволяет производить измерение вольтамперных характеристик в заданном диапазоне напряжений с заданным шагом, а также проводить несколько измерений в точке и усреднять результат для частичного сглаживания шумов. Отклонения температуры образца в процессе измерения не превышали $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Экспериментальные образцы представляют собой двухтерминальные планарные структуры, на базе термически окисленной кремниевой подложки (толщина изолирующего слоя $\text{SiO}_2 \sim 100$ нм). Сверху формировались два золотых электрода методом электронно-лучевого испарения с применением технологий фотолитографии. Между электродами предусмотрен зазор шириной ~ 20 мкм. Спиртовая суспензия TiO_2 («P25», «500», «700», «900») наносилась в зазор между электродами спрей-методом (образцы дополнительно фиксировались на нагревательном столике, разогретом до температуры 120 °C). Объем расходуемой суспензии на каждый образец составлял порядка 5 мл. Дополнительно использовалась металлическая маска с зазором 0,3 мм, располагающаяся над зазором между электродами. Кратко, методика получения спиртовой суспензии заключается в следующем: сначала навеска порошка TiO_2 массой 12 мг разбавлялась изопропиловым спиртом высокой степени очистки до общей массы дисперсии в 15 г; далее смесь диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 50 минут с контролем температуры (в ходе обработки температура не превышала 34 °C).

Результаты и обсуждение

Схематичное изображение структуры экспериментального образца представлено на рисунке 1.

Используемый метод подготовки и нанесения спиртовых суспензий TiO_2 позволяет добиться плотного и равномерного покрытия в рабочей области, ориентация нитевидных кристаллов произвольна.

Дифрактограммы были получены в режиме сканирования по углу 2θ - ω в диапазоне углов 2θ от 10° до 75° . На рисунке 2 приведены рентгеновские дифрактограммы порошков TiO_2 , полученных после отжига $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при температурах 500, 700 и 900 °C в течение 4 часов. Из рисунка видно, как изменяются пики с увеличением температуры обработки, что свидетельствует о фазовых превращениях.

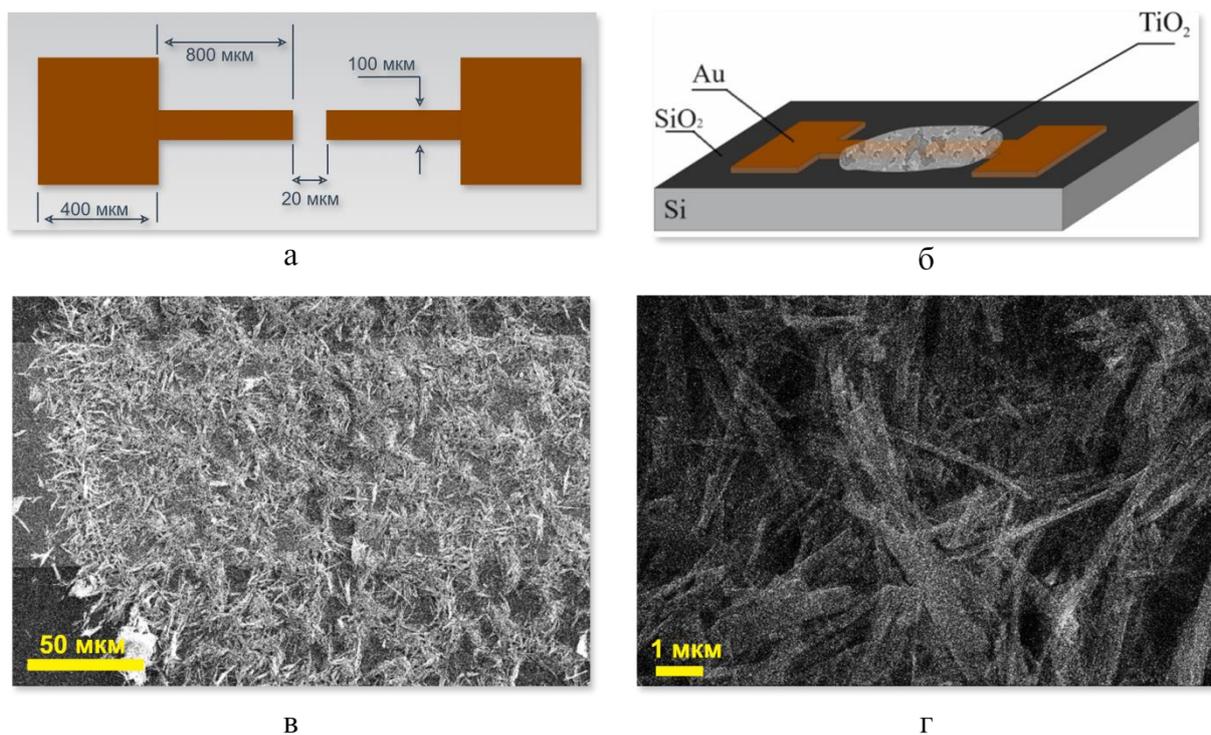


Рис. 1. Схематичное изображение планарной двухтерминальной структуры (а) с образцом TiO_2 (б), и РЭМ-изображение нитевидного TiO_2 «700» (в) с увеличенным фрагментом (г).

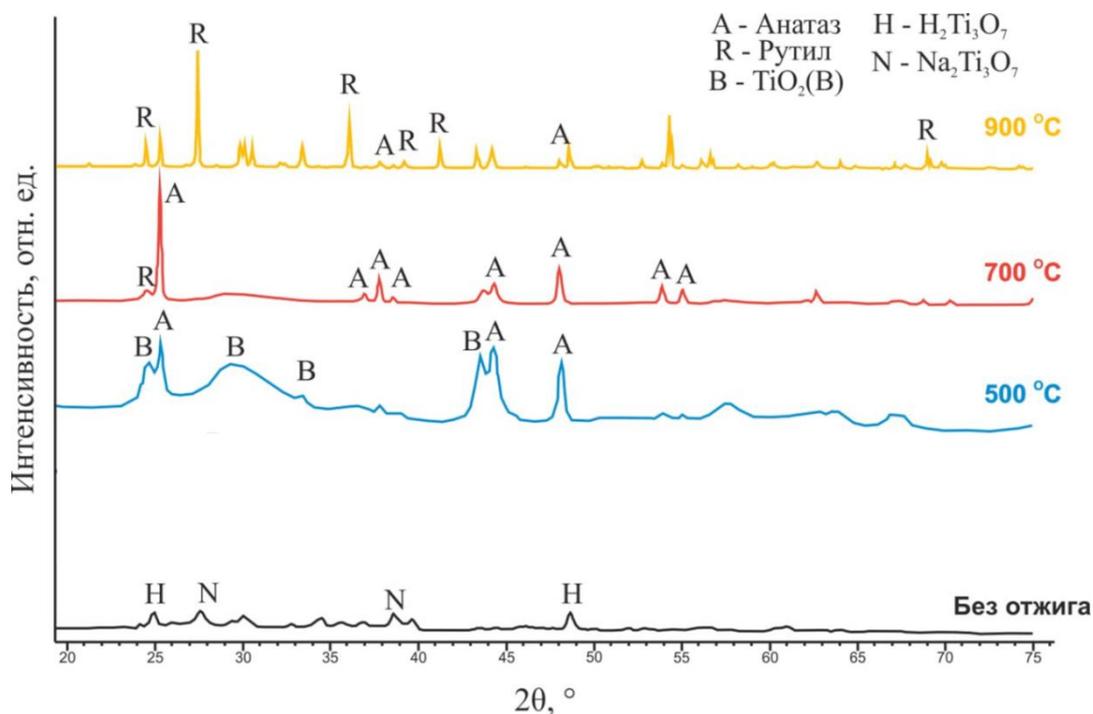


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков TiO_2 , полученных после отжига $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при температурах 500, 700 и 900 °С в течение 4 часов, а также необработанный $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Например, при температуре отжига 500 °С на дифрактограмме появляются пики, относящиеся к фазе $\text{TiO}_2(\text{B})$, в то время как пропадают пики фазы $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Также при температуре отжига, равной 700 °С, видно преимущественное содержание фазы анатаза, а с увеличением температуры до 900 °С преимущественной уже является фаза рутила. Выводы по изменению фазового состава сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Фазовый состав TiO_2 в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °С	Фазовый состав
-	Аморфный ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)
500	$\text{TiO}_2(\text{B})$ + анатаз
700	Анатаз (70%) + рутил (30%)
900	Анатаз (25%) + рутил (75%)

Необработанный образец « $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ » обладает наибольшей шириной запрещенной зоны, что может говорить об отсутствии кристаллической фазы. Рост температуры отжига сопровождается уменьшением значения ширины запрещенной зоны. Это можно связать с появлением новых кристаллических фаз, таких как $\text{TiO}_2(\text{B})$, анатаз и рутил, а также их смеси.

Исследование оптических свойств образцов происходило путем измерения коэффициента диффузного отражения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области. Из полученных результатов были построены спектры поглощения образцов с использованием функции Кубелки-Мунка, а E_g была рассчитана по формуле Тауца. Значения E_g для каждого образца представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения ширины запрещенной зоны TiO_2 при различной температуре отжига.

Температура отжига, °С	Ширина запрещенной зоны, эВ
-	3,77
500	3,33
700	3,28
900	3,02

Не обработанный образец $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ обладает наибольшей шириной запрещенной зоны, что может говорить об отсутствии кристаллической фазы. Рост температуры отжига сопровождается уменьшением значения ширины запрещенной зоны. Это можно связать с появлением новых кристаллических фаз, таких как $\text{TiO}_2(\text{B})$, анатаз и рутил, а также их смеси.

Также были получены оптические спектры TiO_2 в УФ-ближнем ИК диапазоне (рисунок 3). В рамках изучения оптических свойств готовилось по 3 идентичных образца (нанесение суспензий на кварцевые стекла) для статистической достоверности результатов; представленные зависимости являются усреднением данных для каждого исследуемого типа TiO_2 .

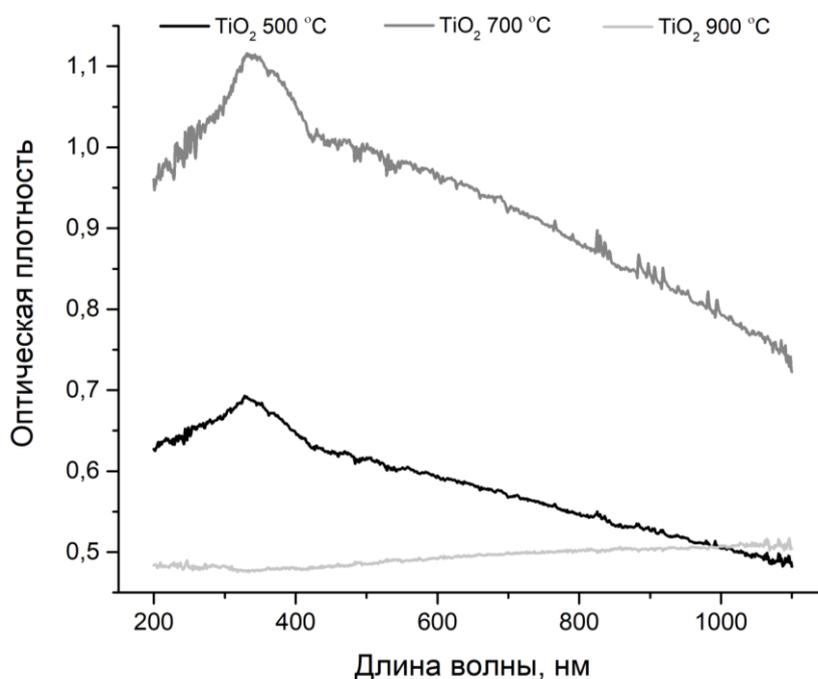


Рис. 3. Оптическая плотность образцов TiO_2 при разной температуре отжига.

Для образцов TiO_2 с отжигом при 500 и 700 °C характерно наличие выраженного пика поглощения около ~ 330 нм. Этот параметр важен с точки зрения реализации оптических свойств мемристивной системы, поскольку излучение с длиной волны, близкой к данной, будет наиболее активно взаимодействовать с материалом, и вносить вклад в отклик по току. Для образца TiO_2 с отжигом 900 °C на полученных спектрах наблюдалось практически одинаковое пропускание падающего излучения во всем диапазоне.

Поскольку измерения для образца «P25» показали различия в получаемых оптических кривых поглощения, ниже представлена полученная серия зависимостей оптической плотности от длины волны (рисунок 4). Результаты демонстрируют, что: (1) наблюдалось перекрытие пиков на длинах волн около $\sim 450, 545, 700$ и 754 нм; подобное изменение наклона кривой связано с наличием наноструктур TiO_2 в различных фазах; (2) характерно наличие выраженного минимума пропускания в области от 200 до 300 нм, порядка 1-5 % при порядке 20 % (в среднем) пропускания для других образцов TiO_2 на кварцевом стекле.

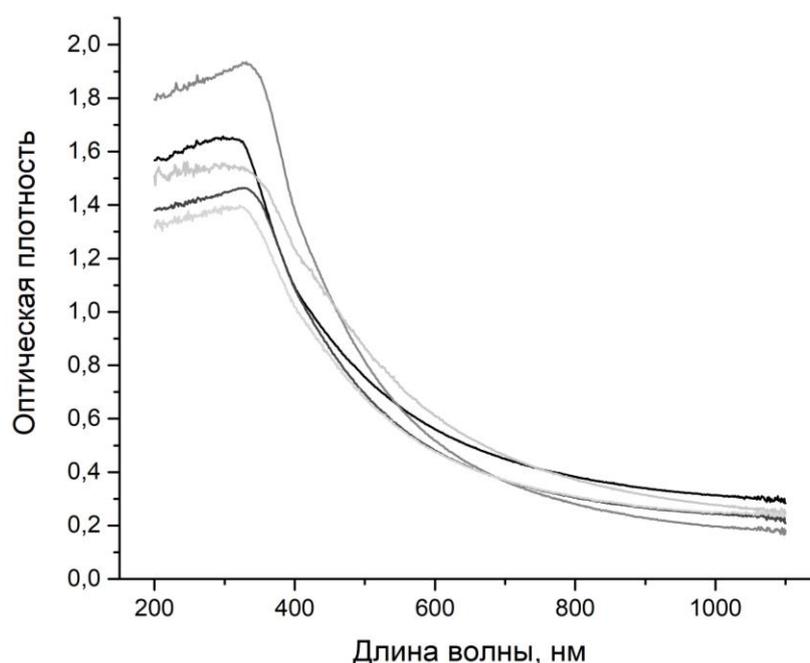


Рис. 4. Оптическая плотность образца TiO_2 «P25».

Широкая запрещенная зона TiO_2 позволяет поглощать фотоны с энергией выше 3.2 эВ, что соответствует УФ-диапазону. Высокая удельная поверхность наночастиц и пор увеличивает площадь взаимодействия с УФ-светом. Пористая структура также способствует многократному рассеянию света внутри материала, увеличивая эффективный путь фотонов и вероятность их поглощения. Изменение пористости, размера частиц и кристаллической структуры TiO_2 позволяет оптимизировать поглощение на определенных длинах волн в УФ-диапазоне.

Далее изучались фотоотклики полученных структур при освещении ультрафиолетовым излучением. Экспериментальные образцы помещались в вакуумную камеру с кварцевым окном для подвода лазерного излучения. В качестве источника излучения был использован диодный лазер с длиной волны 405 нм. Мощность излучения составляла 15 мВт/см^2 . На каждый образец подавалось смещение величиной 10 В. На рисунке 5 показано изменение тока через образец «P25» и «700» после подачи лазерного излучения. Можно заметить, что образцы реагируют на лазерное излучение практически одинаково, отличие есть только в величине тока и характере его нарастания.

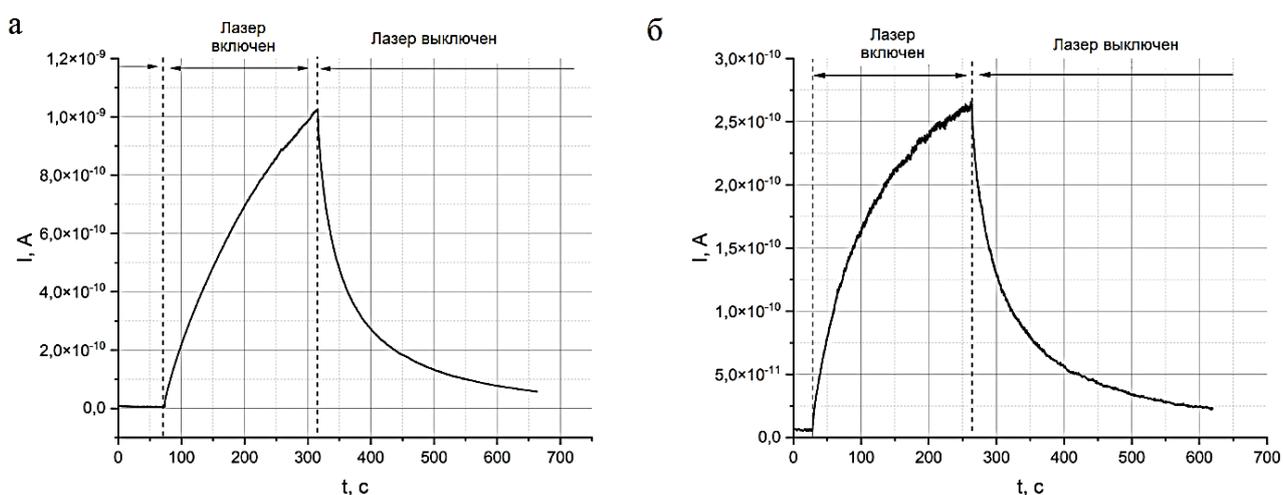


Рис. 5. Ток через образцы P25(а) и «700» (б) после подачи лазерного излучения с длиной волны 405 нм.

На рисунке 6 показана реакция образца «500» на лазерное излучение с длиной волны 405 нм. Имеется существенное отличие в реакции данного образца, как и по величине, так и по длительности релаксации тока.

Образец оксида титана «900», с преобладающей фазой рутила в составе, оказался наименее эффективным в создании электронно-дырочных пар под действием лазерного излучения, показав незначительный фотоотклик: разница значений тока с выключенным и включенным лазером составила порядка 20 пА, что значительно меньше по сравнению с образцами «P25», «500» и «700».

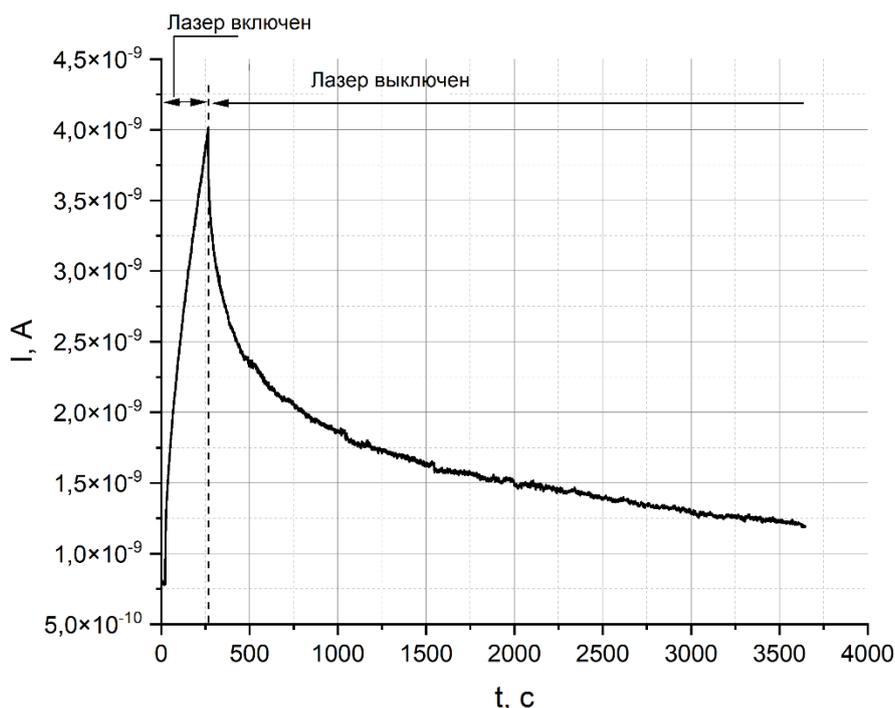


Рис. 6. Ток через образец «500» после подачи лазерного излучения с длиной волны 405 нм.

На рисунках 7-9 изображены кривые релаксации фототока после воздействия импульса УФ-излучения. Начальный момент времени соответствует времени прекращения облучения. Кривые представлены в двойном логарифмическом масштабе. Во всех трех случаях релаксация фототока не описывается экспоненциальной функцией, и успешно аппроксимируется функцией растянутой экспоненты (закон Кольрауша). Прямые соответствуют степенной зависимости с показателем, указанным на рисунках.

Закон Кольрауша выражается формулой:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t / \tau)^\beta\right]$$

где $I(t)$ – величина фототока в момент времени t , I_0 – начальное значение фототока, τ – характерное время релаксации, β – параметр растяжения ($0 < \beta \leq 1$). Растянутая экспонента отражает неэкспоненциальный характер спада фототока, что обусловлено наличием широкого распределения времен захвата и освобождения носителей заряда в материале с неупорядоченной структурой. Параметр β характеризует степень отклонения от простого

экспоненциального закона: чем меньше β , тем сильнее растянут процесс релаксации во времени. Такое поведение типично для систем с энергетическим беспорядком, где присутствует множество локализованных состояний с различными энергиями активации.

Закон Кольрауша указывает на долговременную релаксацию тока в нитевидном оксиде титана и дисперсионный перенос носителей заряда, характерные для неупорядоченных наноструктурированных полупроводников [9]. Длительная релаксация зарядов в нитевидном оксиде титана может длиться от нескольких секунд до часов.

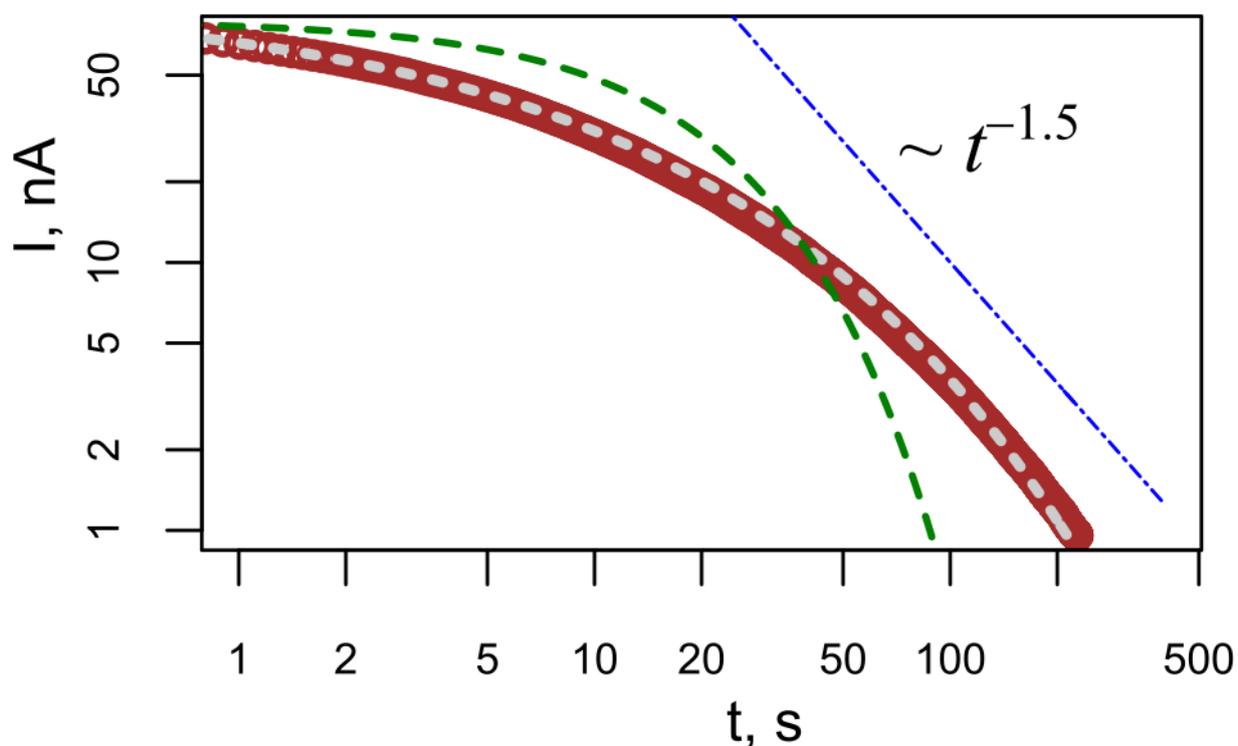


Рис. 7. Релаксация фототока через образец «P25» после подачи лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Кружки – экспериментальные данные, аппроксимируются функцией растянутой экспоненты – законом Кольрауша (пунктирная линия). Прямая соответствует степенной зависимости с показателем -1.5; $\beta = 0,45$ – параметр растяжения, $\tau = 7$ с – характерное время закона Кольрауша. Зеленая прерывистая линия – график экспоненциальной функции с временем релаксации 20 с

Процесс обусловлен сложной структурой материала, включающей множество поверхностных состояний и объемных ловушек для носителей заряда.

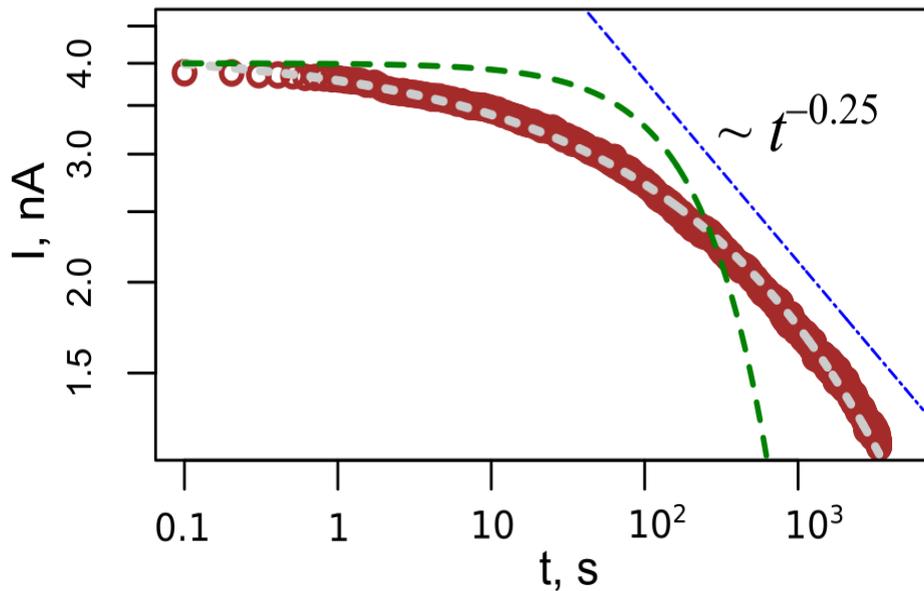


Рис. 8. Релаксация фототока через образец «500» после подачи лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Кружки – экспериментальные данные, аппроксимируются функцией растянутой экспоненты – законом Кольрауша (пунктирная линия). Прямая соответствует степенной зависимости с показателем -0.25 ; $\beta = 0,31$ – параметр растяжения, $\tau = 1500$ с – характерное время закона Кольрауша. Зеленая прерывистая линия – график экспоненциальной функции с временем релаксации 500 с.

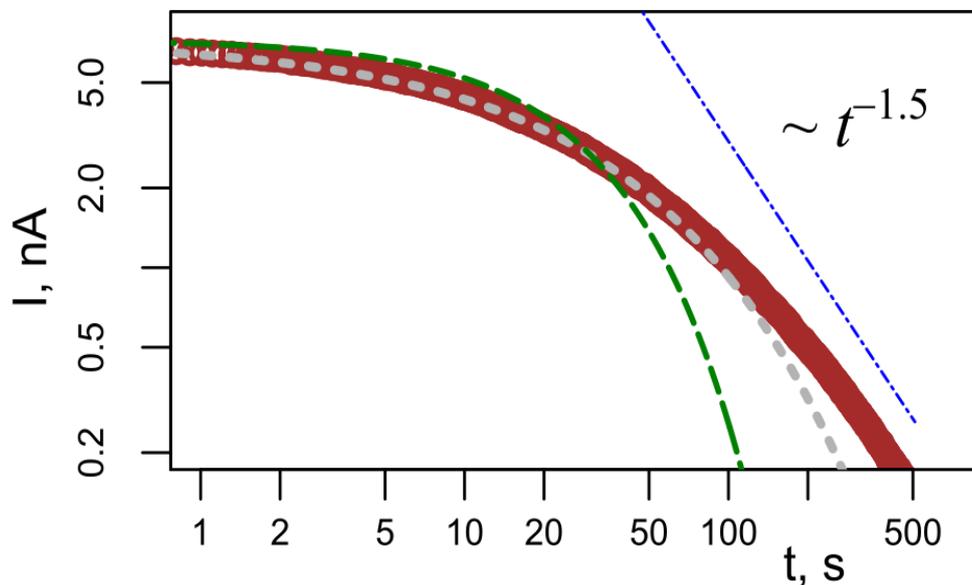


Рис. 9. Релаксация фототока через образец «700» после подачи лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Кружки – экспериментальные данные, аппроксимируются функцией растянутой экспоненты – законом Кольрауша (пунктирная линия). Прямая соответствует степенной зависимости с показателем -1.5 ; $\beta = 0,6$ – параметр растяжения, $\tau = 30$ с – характерное время закона Кольрауша. Зеленая прерывистая линия – график экспоненциальной функции с временем релаксации 30 с.

Дисперсионный перенос носителей заряда в таких системах характеризуется неоднородным распределением времен переноса электронов и дырок из-за наличия энергетического беспорядка в материале. Это приводит к аномальной диффузии носителей заряда [10]. Оба эти явления тесно связаны с наличием локализованных состояний различной глубины, которые влияют на транспорт и рекомбинацию носителей заряда.

Заключение

Представленное исследование посвящено оценке влияния фазового состава нитевидного оксида титана на оптоэлектронные свойства. Объектами исследования выступают двухтерминальные планарные структуры, сформированные на основе термически окисленной кремниевой подложки с нанесенными золотыми электродами, образующими межэлектродный зазор порядка 20 мкм. На данную подложку нанесен слой TiO_2 с варьируемым фазовым составом, включающим различные соотношения кристаллических модификаций анатаза, рутила и метастабильной В-фазы.

В рамках экспериментальной части работы проведены комплексные оптические исследования полученных образцов TiO_2 в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области. На основе анализа спектров поглощения и отражения определены значения ширины запрещенной зоны для различных фазовых композиций TiO_2 , что позволило установить корреляцию между структурными особенностями и электронными свойствами исследуемых материалов.

Особое внимание в работе уделено изучению фотоэлектрических характеристик сформированных планарных структур при воздействии ультрафиолетового излучения. Неэкспоненциальная кинетика спада фототока, описываемая функцией растянутой экспоненты Кольрауша – данный феномен, по-видимому, обусловлен наличием широкого спектра времен захвата и высвобождения носителей заряда в таких системах. Параметр β в уравнении Кольрауша служит количественной мерой отклонения релаксационного

процесса от классического экспоненциального закона, причем меньшие значения β соответствуют более выраженному растяжению релаксации во временной области. Наименьшее значение $\beta = 0.31$ получено для образца «500» с фазовым составом TiO_2 (B) + анатаз. Закон релаксации Кольрауша типичен для систем с высокой степенью энергетического беспорядка, характеризующихся множеством локализованных состояний с различными энергиями активации. Долговременная релаксация фототока связана с дисперсионным переносом носителей заряда. Оба эти явления тесно связаны с присутствием локализованных состояний различной глубины, оказывающих существенное влияние на процессы транспорта и рекомбинации носителей заряда в наноструктурированных полупроводниках. Данные особенности играют ключевую роль в определении фотоэлектрических свойств материалов и должны учитываться при разработке и оптимизации устройств на их основе.

Финансирование: Работа выполнена в рамках реализации программы развития НИУ МИЭТ при поддержке программы государственной поддержки университетов РФ «Приоритет-2030» национального проекта «Наука и университет».

Литература

1. Munonde T.S., Raphulu M.C. Review on titanium dioxide nanostructured electrode materials for high-performance lithium batteries. // Journal of Energy Storage. – 2024. – №. 78. – P. 110064. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110064>
2. Arun J., et al. Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination and viral disinfection: A review. // Environmental Chemistry Letters. – 2023. – №. 21 (1). – P. 339-362. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01503-z>
3. Sargazi S., et al. Application of titanium dioxide nanoparticles in photothermal and photodynamic therapy of cancer: An updated and comprehensive review. // Journal of drug delivery science and technology. – 2022. – №. 75. – P. 103605. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103605>

4. Rempel A.A., et al. Titanium dioxide nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications. // Russian chemical reviews. – 2021. – №. 90 (11). – P. 1397. <https://doi.org/10.1070/RCR4991>
5. Farooq T., Mukaherjee S. Study of resistive switching in titanium dioxide (TiO₂) thin film for the application of non-volatile memory: a review. // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. – 2019. – №. 7. – P. 3030-7 <https://doi.org/10.22214/ijraset.2019.4508>
6. Kang X., et al. Titanium dioxide: from engineering to applications. // Catalysts. – 2019. – №. 9 (2). – P. 191. <https://doi.org/10.3390/catal9020191>
7. Rahimi N., Pax R.A., Gray E.M.A. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. // Progress in Solid State Chemistry. – 2016. – №. 44 (3). – P. 86-105. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>
8. Mao J.Y., et al. Photonic memristor for future computing: a perspective. // Advanced Optical Materials. – 2019. – №. 7 (22). – P. 1900766. <https://doi.org/10.1002/adom.201900766>
9. Nelson J. Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes. // Physical Review B. – 1999. – №. 59 (23). – P. 15374. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.15374>
10. Сибатов Р.Т., Учайкин В.В. Дробно-дифференциальный подход к описанию дисперсионного переноса в полупроводниках. // Успехи физических наук. – 2009. – №. 179 (10). – С. 1079-1104. <https://doi.org/10.3367/ufne.0179.200910c.1079>

Для цитирования:

Василевская Ю.О., Сауров М.А., Орлов А.П., Кружалина М.Д., Сибатов Р.Т. Оценка оптоэлектронных свойств нитевидного оксида титана с различным фазовым составом. // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.9.9>