

## СПЕКТРАЛЬНО-ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДИОКСИД ТИТАНА/КРЕМНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А. А. Курапцова\*, А. Л. Данилюк

УДК 539.143.5

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь; e-mail: anku21qwerty@gmail.com

(Поступила 23 марта 2023)

С помощью компьютерного моделирования исследованы спектрально-зарядовые свойства гетероструктуры пленки диоксида титана ( $TiO_2$ ) *n*-типа проводимости толщиной 100 нм на кремниевой подложке *p*-типа проводимости в диапазоне 300—1200 нм солнечного излучения. Учтено наличие ловушечных состояний в пленке  $TiO_2$ , способствующих локализации носителей заряда. Моделирование проводилось с использованием модели Андерсона для полупроводниковых гетеропереходов, решения уравнения Пуассона, уравнений непрерывности для электронов и дырок и уравнений Максвелла для электромагнитных волн в программном пакете *Comsol Multiphysics*. Рассчитаны распределение скоростей генерации и концентрации носителей заряда в гетероструктуре, распределение плотности заряда и электрического потенциала от длины волны  $\lambda$  падающего на пленку  $TiO_2$  солнечного излучения, а также от энергии ловушечных состояний  $E_t$ , которая задавалась внутри запрещенной зоны, считая от дна зоны проводимости. Интегральная плотность солнечного излучения  $1 \text{ kW/m}^2$  принималась одинаковой для всех длин волн. Выявлены немонотонные зависимости скорости генерации носителей заряда в  $TiO_2$  в области  $\lambda = 325\text{--}375 \text{ nm}$ . Установлено, что для относительно мелких ловушек ( $E_t = 0.2\text{--}0.3 \text{ eV}$ ) в объеме пленки  $TiO_2$  формируется положительный заряд с плотностью  $1.6 \text{ mKl/cm}^3$ , слабо зависящий от длины волны. С ростом энергии ловушек объемная плотность заряда в пленке  $TiO_2$  снижается и меняет знак, достигая  $-3.4 \text{ mKl/cm}^3$  при  $E_t = 0.8 \text{ eV}$  и  $\lambda = 900 \text{ nm}$ . Плотность поверхностного заряда на пленке  $TiO_2$  отрицательная, ее величина возрастает с ростом энергии ловушек  $E_t$  и длины волны излучения, достигая  $-2.8 \cdot 10^4 \text{ mKl/cm}^2$  при  $E_t = 0.8 \text{ eV}$  и  $\lambda = 900 \text{ nm}$ . Полученные результаты объясняются взаимосвязью процессов интерференции в  $TiO_2$  падающей и отраженной от границы раздела волн, разделением генерированных солнечным светом носителей заряда на этой границе, а также локализацией электронов на поверхностных состояниях  $TiO_2$ .

**Ключевые слова:** диоксид титана, кремний, гетероструктура, солнечное излучение, зарядовые свойства, ловушки, моделирование.

The spectral-charge properties of the heterostructure of a 100-nm-thick *n*-type titanium dioxide ( $TiO_2$ ) film on a *p*-type silicon substrate in the solar radiation wavelength range of 300–1200 nm studied by computer simulation. The presence of trap states in the  $TiO_2$  film, which contribute to the localization of charge carriers, is taken into account. The simulation has been carried out using the Anderson model for semiconductor heterojunctions, the solution of the Poisson equation, the continuity equations for electrons and holes, and the Maxwell equations for electromagnetic waves in the *Comsol Multiphysics* software package. We have calculated the distribution of the generation rates and concentration of charge carriers in the heterostructure, the distribution of charge density and electric potential on the wavelength  $\lambda$  of solar radiation incident on the  $TiO_2$  film, and also on the energy of trap states  $E_t$ , which has been set inside the band gap, counting from the bottom of the conduction band. The integral density of solar radiation  $1 \text{ kW/m}^2$  is assumed to be the same for all wavelengths. Nonmonotonic dependences of the generation rate of charge carriers in  $TiO_2$  in the wavelength range  $\lambda = 325\text{--}375 \text{ nm}$  are revealed. It has been established that for relatively shal-

## SPECTRAL-CHARGE PROPERTIES OF A TITANIUM DIOXIDE/SILICON HETEROSTRUCTURE UNDER SUNLIGHT

Н. А. Курапцова\*, А. Л. Данилюк (Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus; e-mail: anku21qwerty@gmail.com)

*low traps ( $E_t = 0.2\text{--}0.3 \text{ eV}$ ) a positive charge with the density of  $1.6 \text{ mC/cm}^3$  is formed in the volume of a  $\text{TiO}_2$  film, which weakly depends on the radiation wavelength  $\lambda$ . As the trap energy increases, the volume charge density in the  $\text{TiO}_2$  film decreases and changes sign, reaching  $-3.4 \text{ mC/cm}^3$  at  $E_t = 0.8 \text{ eV}$  and  $\lambda = 900 \text{ nm}$ . The surface charge density on the titanium dioxide film is negative, its value increases with increasing the trap energy  $E_t$  and the radiation wavelength  $\lambda$ , reaching  $-2.8 \cdot 10^{-4} \mu\text{C/cm}^2$  at  $E_t = 0.8 \text{ eV}$  and  $\lambda = 900 \text{ nm}$ . We explain the results obtained by the interrelation between the interference processes in  $\text{TiO}_2$  of the incident and reflected waves from the interface, the separation of charge carriers generated by sunlight at this interface, and also by the localization of electrons on the surface states of  $\text{TiO}_2$ .*

**Keywords:** titanium dioxide, silicon, heterostructure, solar radiation, charge properties, traps, modeling.

**Введение.** В течение последнего десятилетия объем выбросов парниковых газов увеличивался на 1.5 % в год при непродолжительном периоде стабилизации этого показателя в 2014—2016 гг. [1]. С учетом темпов потребления ископаемого топлива выбросы  $\text{CO}_2$  неуклонно растут, что влечет за собой глобальное изменение климата, неизбежное повышение средней глобальной температуры, пагубное воздействие на окружающую среду, загрязнение и истощение природных ресурсов. Это требует поиска альтернативных источников энергии, а также разработки эффективных методов очистки от органических и других загрязнений.

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и другие широкозонные полупроводниковые оксиды металлов широко используются в различных областях, в том числе при очистке воды и воздуха от тяжелых металлов и органических соединений, в солнечных батареях, фотокаталитическом разложении воды, для создания прозрачных электрических контактов в оптических дисплеях и др. [2—5]. Среди всех широкозонных оксидов металлов  $\text{TiO}_2$  отличается налаженной технологией производства, дешевизной, химической стабильностью, отсутствием токсичности [6, 7].

Под полупроводниковым фотокатализом понимают ускорение фотохимической реакции на поверхности широкозонного полупроводника под действием солнечного света [8, 9]. Фотокаталитическая реакция происходит с участием генерированных излучением дырок (химическое окисление) и электронов (химическое восстановление) на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Электроны на поверхностных состояниях  $\text{TiO}_2$  могут участвовать в фотокаталитических реакциях восстановления, таких как получение супероксид-аниона  $\text{O}_2^-$  с последующим образованием перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [9] и восстановление диоксида углерода  $\text{CO}_2$  до углеводородов (этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), этиена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и др.) и монооксида углерода  $\text{CO}$ , используемых в качестве химических реагентов или экологичного топлива [4].

Фотокаталитическая эффективность  $\text{TiO}_2$  под воздействием солнечного облучения составляет <10 %. Это связано с трудностью освещения фотокатализатора и необходимостью выделения его из реакционной среды. В связи с этим применение, например, порошкообразных фотокатализаторов с очень высокой удельной поверхностью носит ограниченный характер. Таким образом, актуальны повышение эффективного отклика на солнечный свет и получение высокой фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$ . Наиболее действенными способами расширения спектра поглощения и улучшения фотокаталитических свойств фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  считается получение наноструктурированных покрытий из  $\text{TiO}_2$ , легирование  $\text{TiO}_2$  различными примесями, встраивание в  $\text{TiO}_2$  наночастиц, в частности, благородных металлов [10, 11].

Ширина запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  3.0—3.2 эВ, поэтому  $\text{TiO}_2$  может быть возбужден только УФ-излучением с  $\lambda < 380 \text{ nm}$ , которое составляет ~5 % всего солнечного спектра [12]. Использование полупроводников с более узкой шириной запрещенной зоны, в частности кремния, позволяет расширить спектральный диапазон, при котором происходит генерация носителей заряда (НЗ) в гетероструктуре диоксид титана/кремний ( $\text{TiO}_2/\text{Si}$ ). Электрофизические свойства гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  представляют интерес в связи с увеличением длины волн излучения до длинноволновой границы фундаментального поглощения кремния.

В настоящее время не развит подход, основанный на управлении зарядовыми свойствами фотокатализаторов на основе гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Использование такого подхода позволит не только сформировать необходимый заряд на поверхности фотокатализатора, но и повысить степень разделения генерированных солнечным светом неравновесных НЗ, что приведет к повышению эффективности преобразования солнечной энергии, поглощаемой гетероструктурой  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . С ростом удельной поверхности увеличивается ее доля, которая не участвует в поглощении солнечного света, из-за искажения геометрии по отношению к направлению падающего солнечного излучения. Это не позволяет увеличивать эффективность преобразования солнечного света пропорционально росту удельной

поверхности, поэтому применение порошкообразного  $\text{TiO}_2$  в качестве фотокатализатора носит ограниченный характер. В связи с этим возникает необходимость для каждой конкретной формы поверхности  $\text{TiO}_2$  находить оптимальное соотношение между ее удельной величиной и эффективностью поглощения и преобразования солнечного света. Решению этой проблемы способствует моделирование спектрально-зарядовых свойств гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ , результаты которого представлены в данной работе. Полученные результаты могут быть расширены как наnanoструктурированные пленки  $\text{TiO}_2$ , так и на пленки  $\text{TiO}_2$ , содержащие наночастицы других материалов.

Использование гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  в устройствах фотовольтаики и фотокатализа во многом определяется эффективностью генерационно-рекомбинационных процессов и распределением НЗ в них. В этом плане процессы токопереноса и зарядовые свойства гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  для устройств фотовольтаики достаточно изучены [13—15]. Фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  также связаны с процессами переноса электрического заряда в гетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Однако при анализе механизмов фотокаталитических процессов основное внимание уделяется электронно-дырочным переходам на поверхности  $\text{TiO}_2$  [16, 17], которые рассматриваются без связи с зарядовыми свойствами гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  при ее облучении солнечным светом. Вместе с тем для фотокатализа важно, какой заряд образуется на поверхности в результате фотогенерации НЗ и какие существуют возможности им управлять в гетероструктуре  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Таким образом, проблема взаимосвязи зарядовых и каталитических свойств гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  остается недостаточно изученной.

Цель данной работы — моделирование спектрально-зарядовых свойств гетероструктуры пленка  $\text{TiO}_2$  толщиной 100 нм на кремниевой подложке в диапазоне 300—1200 нм солнечного излучения при наличии ловушечных состояний, способствующих локализации носителей заряда.

**Описание методики моделирования.** В  $\text{TiO}_2$  присутствуют различные дефектные состояния (вакансии кислорода, титана, структурные дефекты и др.), которые могут выступать в качестве ловушек НЗ. Энергия дефектов оказывает влияние на электрофизические параметры  $\text{TiO}_2$ , в частности на его зарядовые свойства. Существенный вклад при этом вносят ловушки, вызванные присутствием кислородных вакансий вследствие нарушения стехиометрии  $\text{TiO}_2$ . Энергия таких ловушечных уровней в запрещенной зоне 0.2—0.8 эВ, считая от энергии дна зоны проводимости [6].

Моделирование проведено в программном пакете Comsol Multiphysics на основании модели Андерсона для полупроводниковых гетеропереходов, решения уравнения Пуассона, уравнений непрерывности для электронов и дырок и уравнений Максвелла для электромагнитных волн. Рассматривается плоская геометрия гетероструктуры, латеральные размеры которой существенно превышают ее толщину. Исходя из предположения о том, что зарядовые процессы (распределение генерированных светом электронов и дырок, заряд ловушек) развиваются в области гетероструктуры толщиной  $\leq 200$  нм от поверхности  $\text{TiO}_2$ , существенно меньшей ее латеральных размеров, моделирование проведено с использованием двумерного приближения для решения указанных выше уравнений при условии, что вектор распространения электромагнитного излучения задан в плоскости, нормальной поверхности  $\text{TiO}_2$ , а гетероструктура считалась изотропной и однородной в латеральных направлениях.

Исследована гетероструктура пленки  $\text{TiO}_2$  толщиной 0.1 мкм в модификации анатаза на Si-подложке *p*-типа проводимости при температуре 300 К. Степень легирования  $\text{TiO}_2$  *n*-типа проводимости  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Степень легирования Si *p*-типа проводимости  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Энергия ловушечных состояний  $E_l$  в пленке  $\text{TiO}_2$  задавалась внутри запрещенной зоны, считая от дна зоны проводимости, в диапазоне 0.2—0.8 эВ [6]. Концентрация нейтральных ловушек, способных захватывать электроны, в объеме  $\text{TiO}_2 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , на поверхности  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  [18]. Вероятность захвата НЗ ловушками задавалась через эффективное сечение захвата  $2.7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  [19]. Плотность мощности излучения для каждой длины волны 1 кВт/м<sup>2</sup> равна интегральной плотности мощности солнечного излучения согласно спектру AM1.5g, это значение обычно используется в характеристиках фотоэлектрических систем [20].

При моделировании использованы параметры Si *p*-типа проводимости и  $\text{TiO}_2$  *n*-типа проводимости соответственно [21, 4, 22]: ширина запрещенной зоны 1.124 и 3.2 эВ, сродство к электрону 4.05 и 4.3 эВ, относительная диэлектрическая проницаемость 11.7 и 40, эффективная плотность состояний в зоне проводимости  $2.8 \cdot 10^{19}$  и  $7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , эффективная плотность состояний в валентной зоне  $1.04 \cdot 10^{19}$  и  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , время жизни электронов 10 мкс и 24 нс, время жизни дырок 10 мкс и 2.3 нс, концентрации примеси  $10^{17}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , подвижность электронов 1450 и  $4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , подвижность дырок 500 и  $0.1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Задавался комплексный коэффициент преломления для Si и  $\text{TiO}_2$ , действительная *n* и мнимая части *k* которого представлены на рис. 1 [23, 24].

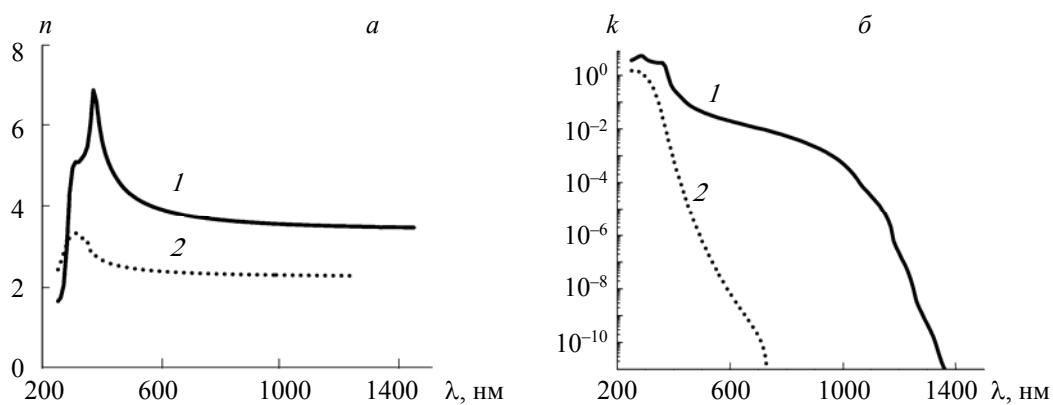


Рис. 1. Действительная  $n$  (а) и мнимая  $k$  (б) части коэффициента преломления кремния (1) и  $\text{TiO}_2$  (2)

**Результаты и их обсуждение.** Под воздействием излучения наблюдается генерация НЗ, скорости генерации представлены на рис. 2. Пики скорости генерации НЗ, наблюдаемые при  $300 < \lambda < 400$  нм в пленке  $\text{TiO}_2$ , вызваны интерференцией падающей и отраженной от границы раздела  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  волн. Наблюдаются затухание скорости генерации НЗ как в  $\text{TiO}_2$ , так и в Si.

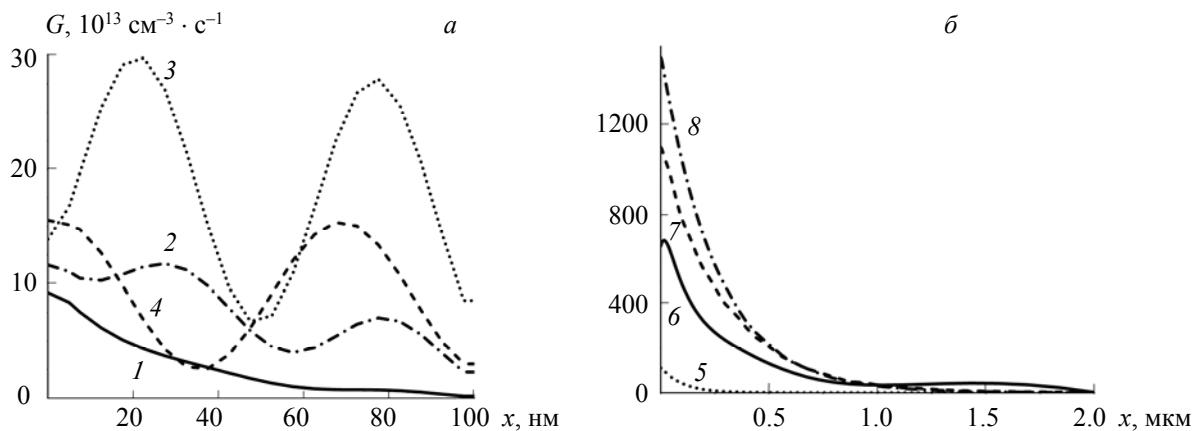


Рис. 2. Зависимости скорости генерации носителей заряда от расстояния: а — в пленке  $\text{TiO}_2$ , считая от поверхности,  $\lambda = 300$  (1), 325 (2), 350 (3) и 375 нм (4); б — в кремниевой подложке, считая от границы раздела полупроводников,  $\lambda = 400$  (5), 500 (6), 700 (7) и 900 нм (8)

На рис. 3 представлены объемные плотности заряда  $\rho$  в Si-подложке и пленке  $\text{TiO}_2$ , а также плотность заряда  $\sigma$  на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  на Si для некоторых энергий  $E_t$  и длин волн  $\lambda$ . Излучение падает на структуру со стороны пленки  $\text{TiO}_2$ . Объемная плотность заряда  $\rho$  при энергии ловушечных состояний  $E_t = 0.2$  эВ и независимо от  $\lambda$ , а также в отсутствие излучения в пленке  $\text{TiO}_2$  положительна и равна  $1.6 \text{ мКл}/\text{см}^3$ , а в Si-подложке отрицательна. При возрастании энергии  $E_t$  объемная плотность  $\rho$  в пленке  $\text{TiO}_2$  вблизи границы раздела  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  убывает, меняет знак и достигает  $-14 \text{ мКл}/\text{см}^3$ . Объемная плотность заряда вблизи поверхности  $\text{TiO}_2$  аналогично убывает, меняет знак и достигает  $-3.3 \text{ мКл}/\text{см}^3$  при  $E_t = 0.8$  эВ и  $\lambda = 900$  нм.

Объемная плотность заряда в Si-подложке отлична от нуля в слое толщиной  $\sim 50$  нм на границе раздела  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . С увеличением длины волны и энергии  $E_t$  ее значение у границы раздела изменяется от  $-9 \text{ мКл}/\text{см}^3$  при  $\lambda = 300$  нм и  $E_t = 0.2$  эВ до  $+110 \text{ мКл}/\text{см}^3$  при  $\lambda = 900$  нм и  $E_t = 0.8$  эВ. Таким образом, объемная плотность заряда в Si-подложке меняет знак с отрицательного на положительный при увеличении энергии ловушек и длины волны.

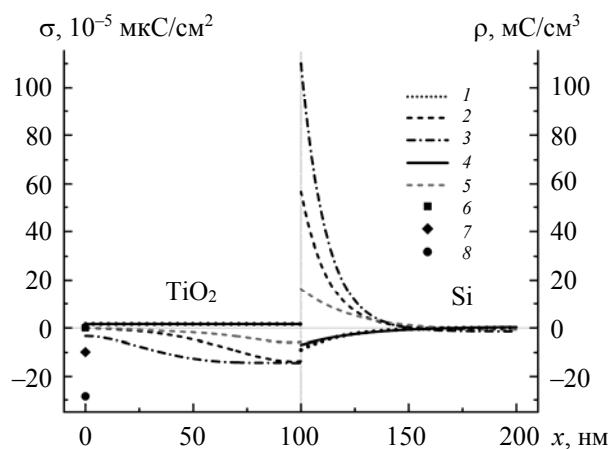


Рис. 3. Объемная плотность электрического заряда  $\rho$  в Si-подложке и в пленке  $\text{TiO}_2$  (1—5), поверхностная плотность электрического заряда  $\sigma$  в пленке  $\text{TiO}_2$  (6—8):  $E_t = 0.2$  (1, 4, 6) и 0.8 эВ (2, 3, 5, 7, 8) без излучения при  $\lambda = 300$  нм (1, 2, 6, 7) и 900 нм (3, 8)

Электрический потенциал  $\varphi$  на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  положителен при  $E_t = 0.2$ —0.4 эВ для всех  $\lambda$  и в отсутствие излучения. При увеличении  $E_t$  электрический потенциал уменьшается при всех длинах волн и меняет знак, достигая −0.35 В при  $E_t = 0.8$  эВ и  $\lambda = 900$  нм.

Рассчитана также концентрация электронов в объеме пленки  $\text{TiO}_2$ , которая возрастает с увеличением длины волны излучения и энергии ловушечных состояний. При  $E_t = 0.2$  и 0.3 эВ концентрации электронов вблизи поверхности пленки совпадают и возрастают от  $3.16 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$  при  $\lambda < 400$  нм до  $3.16 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  при  $\lambda = 1000$  нм. При дальнейшем увеличении  $\lambda$  концентрация электронов снижается до  $10^7 \text{ см}^{-3}$  при  $E_t > 0.6$  эВ. При увеличении  $E_t$  концентрация электронов нелинейно снижается для диапазона  $\lambda = 300$ —1200 нм и при  $E_t = 0.8$  эВ становится меньше собственной концентрации НЗ в  $\text{TiO}_2$ :  $10^6 \text{ см}^{-3}$ . Концентрация дырок крайне мала при  $\lambda \geq 400$  нм:  $10^6$ — $10^7 \text{ см}^{-3}$  при  $\lambda < 400$  нм независимо от  $E_t$ .

На рис. 4 представлены зависимости поверхностной плотности заряда  $\sigma$  от энергии ловушечных состояний  $E_t$  на поверхности ( $x = 0$ ) пленки  $\text{TiO}_2$ . Плотность электрического заряда  $\sigma$  на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  отрицательна и растет по абсолютной величине с ростом энергии ловушечных состояний  $E_t$  и длины волны излучения  $\lambda$ . В отсутствие излучения плотность заряда зависит от энергии ловушечных состояний при  $E_t > 0.5$  эВ. При  $E_t = 0.2$  эВ поверхностная плотность заряда  $\sigma$  пренебрежимо мала при всех  $\lambda$ , а также в отсутствие падающего излучения. С ростом  $E_t$  наблюдается увеличение отрицательного заряда и потенциала на поверхности пленки и появляется различие в их значениях для разных длин волн. Это вызвано заполнением электронами ловушечных состояний на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ , при этом возрастает степень заполнения с увеличением как длины волны падающего излучения, так и энергии ловушечных состояний  $E_t$ . Степень заполнения 30 % при  $E_t = 0.8$  эВ и  $\lambda = 500$ —1000 нм.

Зависимости плотности поверхностного заряда характеризуются тем, что ее величина монотонно возрастает с ростом длины волны и энергии ловушек, за исключением области  $\lambda = 300$ —350 нм и  $E_t = 0.7$ —0.8 эВ, где наблюдается насыщение  $\sigma$ . Полученные зависимости можно объяснить перераспределением заряда в гетероструктуре  $\text{Si}/\text{TiO}_2$  при облучении. Монотонный рост  $\sigma$  при  $\lambda \geq 400$  нм происходит за счет того, что генерация заряда в  $\text{TiO}_2$  практически отсутствует, а в кремнии она существенна и генерированные электроны беспрепятственно перетекают в  $\text{TiO}_2$ , заряжая отрицательно его объем и поверхность, а дырки остаются в кремнии из-за потенциального барьера для них. В этом случае в  $\text{TiO}_2$  формируется только отрицательный заряд, величина которого тем больше, чем больше энергия ловушек в  $\text{TiO}_2$  (рис. 3 и 4). При  $\lambda < 400$  нм генерация НЗ в  $\text{TiO}_2$  усиливается (рис. 2, а), а в кремнии снижается (рис. 2, б). Это приводит к тому, что процесс перераспределения НЗ в гетероструктуре изменяется. Часть дырок остается в  $\text{TiO}_2$  и компенсирует его отрицательный заряд, что препятствует его росту и ведет к насыщению  $\sigma$ .

Для объяснения полученных результатов построена энергетическая диаграмма гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ , которая характеризуется наличием разрыва зоны проводимости (рис. 5). Подобные разрывы обнаружены экспериментально [25].

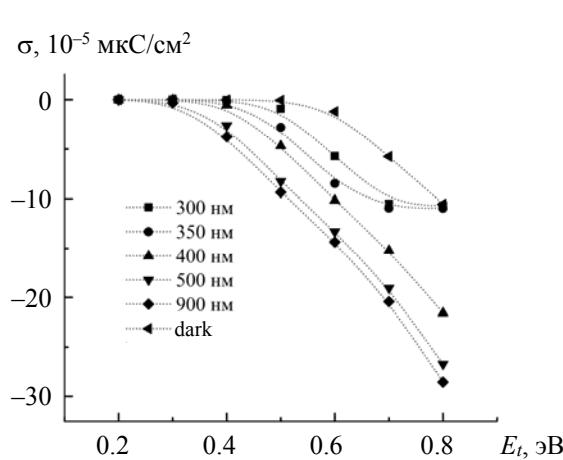


Рис. 4. Поверхностная плотность электрического заряда на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ ; точки — расчет значения для фиксированных энергий ловушек и длин волн; линии — аппроксимация расчетных значений

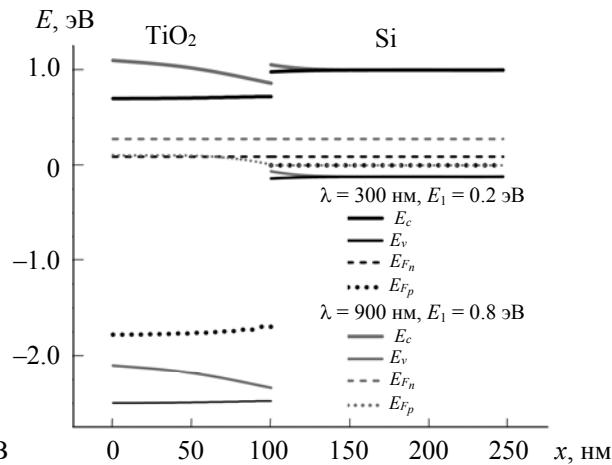


Рис. 5. Энергетическая диаграмма гетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Si}$

Моделирование показало, что разрыв зоны проводимости создает энергетический барьер для электронов, перетекающих из  $\text{TiO}_2$  в  $\text{Si}$ , который нелинейно уменьшается с увеличением энергии ловушечных состояний  $E_t$  и длины волны падающего излучения  $\lambda$ . Это происходит за счет роста объемного заряда в  $\text{TiO}_2$  (рис. 3). При  $E_t = 0.2 \text{ эВ}$  и  $\lambda = 300 \text{ нм}$  разрыв зоны проводимости  $\Delta E_c = 0.26 \text{ эВ}$ , а при  $E_t = 0.8 \text{ эВ}$  и  $\lambda = 900 \text{ нм}$  снижается до  $\Delta E_c = 0.173 \text{ эВ}$ . Плотность тока электронов через границу раздела  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  при  $\lambda < 400 \text{ нм}$  для всех значений  $E_t$  мала ( $\leq 10^{-7} \text{ mA}/\text{см}^2$ ). При возрастании  $\lambda$  плотность тока электронов увеличивается до  $4 \cdot 10^{-6} \text{ mA}/\text{см}^2$  ( $E_t = 0.2 \text{ эВ}, \lambda = 900 \text{ нм}$ ) и до  $4.7 \cdot 10^{-5} \text{ mA}/\text{см}^2$  ( $E_t = 0.8 \text{ эВ}, \lambda = 1000 \text{ нм}$ ). При этом поток электронов направлен из  $\text{Si}$  в  $\text{TiO}_2$ . В то же время потенциальный барьер для дырок со стороны  $\text{Si}$  равен  $2.34 \text{ эВ}$  ( $E_t = 0.2 \text{ эВ}, \lambda = 300 \text{ нм}$ ) и  $2.25 \text{ эВ}$  ( $E_t = 0.8 \text{ эВ}, \lambda = 900 \text{ нм}$ ), что препятствует переносу дырок из  $\text{Si}$  в  $\text{TiO}_2$ . Ток дырок, сгенерированных в  $\text{TiO}_2$  при  $\lambda < 400 \text{ нм}$ , направлен из  $\text{TiO}_2$  в  $\text{Si}$  и достигает максимума при  $\lambda = 350 \text{ нм}$ . Плотность тока дырок снижается от  $4.5 \cdot 10^{-7} \text{ mA}/\text{см}^2$  при  $E_t = 0.2 \text{ эВ}$  до  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mA}/\text{см}^2$  при  $E_t = 0.8 \text{ эВ}$ .

С помощью энергетической диаграммы установлено, что при преимущественной генерации НЗ в  $\text{TiO}_2$  дырки уходят в  $\text{Si}$ , а электроны остаются в  $\text{TiO}_2$  из-за барьера для них. При преимущественной генерации НЗ в  $\text{Si}$  дырки остаются в  $\text{Si}$  из-за барьера для них, а электроны перетекают в  $\text{TiO}_2$  и создают в нем отрицательный заряд. Повышение энергии ловушек в  $\text{TiO}_2$  при этом способствует росту отрицательного заряда в нем.

**Заключение.** В результате проведенного моделирования гетероструктуры пленка диоксида титана на кремниевой подложке при воздействии солнечного излучения продемонстрирована зависимость формируемого на поверхности пленки электрического заряда и потенциала от длины волны падающего излучения и энергии ловушечных состояний в диокside титана. Использование кремния в качестве подложки позволило увеличить диапазон длин волн излучения, влияющего на электрический заряд на поверхности пленки диоксида титана, формируемый за счет захвата электронов ловушечными состояниями на поверхности пленки диоксида титана. Установленные спектрально-зарядовые свойства гетероструктуры диоксид титана/кремний при облучении солнечным светом, выраженные в полученных зависимостях распределения заряда от длины волны излучения и энергии ловушек, способствуют разработке способов управления поверхностным зарядом диоксида титана, что позволяет повысить эффективность фотокаталитических процессов на его поверхности в широком диапазоне длин волн солнечного излучения.

Работа выполнена в рамках ГПНИ “Конвергенция-2025” и частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант Ф23МЭ-038).

- [1] Доклад о разрыве в уровнях выбросов 2019 года. Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде, Найроби, ЮНЕП (2019) [Emissions Gap Report 2019. United Nations Environment Programme, Nairobi, UNEP (2019)]
- [2] В. М. Иевлев, С. Б. Кущев, А. Н. Латышев, Л. Ю. Леонова, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, Е. В. Попова, А. В. Костюченко, С. А. Солдатенко. ФТП, **48**, № 7 (2014) 875—884 [V. M. Ievlev, S. B. Kushchev, A. N. Latyshev, L. Yu. Leonova, O.V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, E. V. Popova, A. V. Kostjuchenko, S. A. Soldatenko. Semiconductors, **48**, N 7 (2014) 875—884]
- [3] Р. Хела, Л. Боднарова. Строит. материалы, **722**, № 2 (2015) 77—81 [R. Hela, L. Bodnarova. Construction Mater., **722**, N 2 (2015) 77—81]
- [4] О. Ола, М. М. Марото-Валер. J. Photochem. Photobiology C: Photochem. Rev., **24** (2015) 16—42
- [5] Л. М. Ahmed, I. Ivanova, F. H. Hussein, D. W. Bahnemann. Int. J. Photoenergy, **3** (2014) 1—9
- [6] О. С. Smirnova, А. Г. Grebenyuk, V. V. Lobanov. Surface, **9**, N 24 (2017) 44—56
- [7] V. V. Novopashin, L. A. Skvortsov, M. I. Skvortsova. J. Opt. Tech., **85**, N 12 (2018) 77—82
- [8] С. А. Горбачев, И. И. Осовская. Диоксид титана. Повышение его фотокатализической активности: уч. пособие, Санкт-Петербург, ВШТЭ СПбГУПТД (2019) [S. A. Gorbachev, I. I. Osovskaja. Titanium dioxide. Increasing its Photocatalytic Activity: Textbook, Sankt-Petersburg, HSTE SPbSUITD (2019)]
- [9] Sh. Fukuzumi. Biochim. Biophys. Acta (BBA) – Bioenergetics, **1857**, N 5 (2016) 604—611
- [10] M. Ijaz, M. Zafar. Int. J. Energy Res., **45**, N 3 (2020) 1—21
- [11] M. Bowker, C. O'Rourke, A. Mills. Top. Current Chem., **380**, N 17 (2022) 1—30
- [12] Б. И. Беляев, М. Ю. Беляев, Л. В. Десинов, А. А. Казак, Л. В. Катковский, А. В. Роговец. Журн. прикл. спектр., **79**, № 4 (2012) 669—675 [B. I. Beljaev, M. Yu. Beljaev, L. V. Desinov, A. A. Kazak, L. V. Katkovsky, A. V. Rogovets. J. Appl. Spectr., **79**, N 4 (2012) 669—675]
- [13] A. Watanabe, G. Qin. Appl. Phys. A, **116** (2014) 1281—1285
- [14] H. K. Kaplan, A. Olkun, S. K. Akay. Opt. Quantum Electron., **53**, N 248 (2021) 1—16
- [15] Arvind Kumar, K. K. Sharma, Subhash Chand, Ashwani Kumar. Superlattices and Microstructures, **122** (2018) 304—315
- [16] J. Arun, S. Nachiappan, G. Rangarajan, R. P. Alagappan, K. P. Gopinath, E. Lichtfouse. Environ. Chem. Lett., **21** (2023) 339—362
- [17] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang. Adv. Mater., **31**, N 50 (2019) 1901997
- [18] A. C Papageorgiou, N. S. Beglitis, Ch. L. Pang, G. Teobaldi, G. Cabailh, Q. Chen, A. J. Fisher, W. A. Hofer, G. Thornton. Proc. Nat. Acad. Sci., **107**, N 6 (2010) 2391—2396
- [19] Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук, А. И. Сягло, С. В. Шпаковский. Исследование переходных процессов в полупроводниковых структурах, Минск, БГУ (2009) 18—21 [N. A. Poklonskij, N. I. Gorbachuk, A. I. Sjaglo, S. V. Shpakovskij. Investigation of Transient Processes in Semiconductor Structures, Minsk, BSU (2009) 18—21]
- [20] IEC International Standard 60904-3 Ed. 2: “Photovoltaic Devices, pt. 3: Measurement Principles for Terrestrial Photovoltaic (PV) Solar Devices with Reference Spectral Irradiance Data”, Geneva (2008)
- [21] S. M. Sze, K. Ng. Kwok. Physics of Semiconductor Devices, Hoboken, John Wiley & Sons (2006)
- [22] J. Zhang, P. Zhou, J. Liub, J. Yu. Phys. Chem. Chem. Phys., **4** (2014) 20382—20386
- [23] M. A. Green. Solar Energy Mater. Solar Cells, **92** (2008) 1305—1310
- [24] S. Sarkar, V. Gupta, M. Kumar, J. Schubert, P. T. Probst, J. Joseph, T. A. F. König. ACS Appl. Mater. Interfaces, **11** (2019) 13752—13760
- [25] V. Kavaliunas, Y. Hatanaka, Y. Neo, G. Laukaitis, H. Mimura. ECS J. Solid State Sci. Tech., **10** (2021) 015005