

Микроволновая фотопроводимость в нанокристаллическом пористом оксиде титана при импульсном лазерном возбуждении

© Е.А. Константинова[¶], В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, В.Г. Кытин, В.Я. Гайворонский*,
Н. Porteanu[†], Th. Dittrich[†], F. Koch[†]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),
119899 Москва, Россия

* Институт физики Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

[†] Технический университет Мюнхена, Физический факультет E16,
D-85748 Гархинг, Германия

(Получена 5 июня 2001 г. Принята к печати 26 июня 2001 г.)

С использованием бесконтактного метода микроволновой фотопроводимости исследованы процессы релаксации фотовозбужденных носителей заряда в нанокристаллическом пористом оксиде титана. Показано, что с уменьшением размера нанокристаллов наблюдается уменьшение амплитуды и изменение времен релаксации микроволновой фотопроводимости, что объясняется локализацией носителей заряда вследствие эффекта диэлектрического ограничения (confinement). Захват дырок ловушками на поверхности нанокристаллов TiO₂ приводит к увеличению амплитуды и удлинению времен релаксации микроволновой фотопроводимости.

Введение

Оксид титана (TiO₂) является широкозонным полупроводником, существующим в нескольких кристаллографических формах, наиболее широко известными из которых являются рутил и анатаз. TiO₂ используется в различных областях науки и техники, например в сенсорах [1], а также в катализе при получении кислорода и водорода [2]. Перспективным применением данного материала являются предложенные Grätzel и др. [3,4] инжекционные солнечные элементы на основе пористого TiO₂ (*por*-TiO₂), состоящего из нанокристаллов в структуре анатаза. В настоящее время максимальный КПД таких элементов составляет примерно 12%, что пока уступает, например, кремниевым солнечным элементам, но ввиду простоты и дешевизны изготовления *por*-TiO₂ представляет определенный практический интерес [4].

Для успешного использования *por*-TiO₂ в фотовольтаике необходимо правильное понимание процессов релаксации фотовозбуждения в нем. Несмотря на то что исследованию электрофизических свойств *por*-TiO₂ посвящено значительное количество работ, например [5–7], всестороннего анализа механизмов фотопроводимости в данном материале пока не проведено. При этом следует учитывать, что *por*-TiO₂ представляет собой крайне сложную систему в виде сетки нанокристаллов, на поверхности которых присутствуют дефекты структуры и различные молекулярные комплексы. Дополнительно осложняет исследование фотопроводимости *por*-TiO₂ стандартным методом проблема формирования надежных электрических контактов. Однако, как было показано в работе [8], весьма перспективным методом исследования рекомбинационных процессов в пористых полупроводниках является бесконтактный метод микроволновой фотопроводимости (МФП), в котором фото-

возбужденные носители заряда регистрируются по изменению пропускания или отражения электромагнитного излучения гигагерцового диапазона.

Цель данной работы — исследование методом МФП рекомбинационных процессов в слоях *por*-TiO₂ с различными размерами нанокристаллов. Для выявления роли дефектов и молекулярных комплексов на поверхности нанокристаллов TiO₂ образцы подвергались термовакuumным и адсорбционным воздействиям, что контролировалось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Методика эксперимента

Образцы *por*-TiO₂ были приготовлены путем нанесения на стеклянную подложку тонких слоев пасты, содержащей нанокристаллы анатаза в терпентиновом масле. Затем образцы отжигались на воздухе в течение 40–50 мин при температуре 450°C. Такая обработка приводила к полному удалению органики из пленок и формированию нанопористой структуры, состоящей из сетки нанокристаллов TiO₂. Исследовались образцы со средними размерами нанокристаллов около 16 и 6 нм (далее обозначаемые как A16 и A6 соответственно). Средний размер нанокристаллов контролировался методом рентгеновской дифракции [7]. Пористость (*P*) и толщины слоев составляли примерно 70% и 1 мкм соответственно. Наряду с исходными, нами были также исследованы образцы *por*-TiO₂, подвергнутые термовакuumному (остаточное давление ~ 10⁻² Па) отжигу при 450°C в течение 30–40 мин. Кроме того, исследовались свежеприготовленные образцы, помещенные затем в насыщенные пары этанола. Адсорбция данных молекул, известных как донорные молекулы для поверхности многих полупроводников, в том числе и TiO₂ [9], была использована для формирования на внутренней поверхности *por*-TiO₂ центров захвата носителей заряда.

[¶] E-mail: liz@vega.phys.msu.ru
Fax: +7 (095) 939 21 93

Для возбуждения неравновесных носителей заряда в $por\text{-TiO}_2$ использовался импульсный азотный лазер (энергия квантов $h\nu = 3.7$ эВ, длительность импульса 5 нс, частота следования импульсов от 1 до 5 Гц). Согласно нашим оптическим измерениям, исходные слои А16 характеризовались коэффициентами отражения $R = 13\%$ и поглощения $\alpha = 3.7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ для энергии квантов возбуждающего излучения. После термовакуумного отжига величины R и α составили 15% и $4.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Спектральная зависимость α указывала на ширину запрещенной зоны $E_g = 3.4$ эВ, что примерно равно значению E_g для монокристаллов и поликристаллических пленок анатаза [10]. Оптические константы образцов А6 не были нами измерены непосредственно ввиду значительного рассеяния. Согласно литературным данным [11], для нанокристаллов анатаза диаметром 6 нм вследствие квантового размерного эффекта происходит некоторое уширение E_g на величину около 0.1 эВ по отношению к значению для монокристаллов. Это позволяет, зная спектральную зависимость α для образцов А16, оценить значения коэффициента поглощения для свежеприготовленных и подвергнутых термовакуумному отжигу образцов А6 как $2 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Рост α для $por\text{-TiO}_2$ после термовакуумного отжига вызван образованием электронных состояний дефектов в запрещенной зоне TiO_2 вследствие эффекта обеднения вещества кислородом, так называемого редуцирования, хорошо известного для монокристаллов TiO_2 [12].

Спектры ЭПР отделенных от подложки слоев $por\text{-TiO}_2$ регистрировались на стандартном спектрометре JEOL-JES-RE2X с рабочей частотой 9.5 ГГц и чувствительностью 10^{11} спин/Гц.

Для измерений кинетики МФП нами использовалась установка, включающая в себя в качестве источника микроволнового излучения диод Ганна (35 ГГц) со стабилизатором частоты, волновод, аттенюатор, стандартный СВЧ детектор. Образец служил задней стенкой волновода, в котором формировалась стоячая волна. В эксперименте при помощи СВЧ детектора измерялась мощность микроволнового излучения и ее изменение при возбуждении образцов излучением азотного лазера, т.е. сигнал МФП. Отметим, что, согласно литературным данным [8], используемая измерительная схема эквивалентна измерениям внутри резонатора, когда сигнал фотоиндуцированного изменения добротности резонатора определяется изменением микроволновой проводимости вещества. Кинетика МФП регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа HP-503, сопряженного с компьютером. Временное разрешение составляло 20 нс. В процессе регистрации использовалось накопление и усреднение нескольких сот измерений кинетики МФП, полученных при возбуждении одиночными лазерными импульсами. Форма сигнала МФП воспроизводилась в ходе каждого эксперимента, т.е. каких-либо изменений вследствие накопления заряда обнаружено не было. Измерения проводились при 300 К.

Известно, что МФП в $por\text{-TiO}_2$ может являться следствием как движения носителей заряда, возбуждаемых квантами с энергией больше, чем E_g [8,13], так и, ввиду ионности связей в TiO_2 , может быть обусловлена изменением дипольного момента вещества, индуцированного фотовоздействием [14]. В первом случае амплитуда сигнала МФП пропорциональна концентрации фотовозбужденных носителей заряда, а наклон кривой спада МФП дает информацию о процессах их рекомбинации и захвата в исследуемых образцах. Второй тип МФП характерен для оптического возбуждения $por\text{-TiO}_2$ с энергией квантов меньше E_g [14]. В наших экспериментах, очевидно, выполнялось условие $h\nu > E_g$. Кроме того, максимальный регистрируемый сигнал фотоиндуцированного изменения добротности системы был, как минимум, на 2 порядка меньше, чем ее темновой уровень. Таким образом, измерения проводились в условиях малой модуляции исходного уровня добротности. Все это позволяет полагать пропорциональность измеряемого сигнала величине МФП, которая в свою очередь пропорциональна концентрации фотовозбужденных носителей заряда в слоях $por\text{-TiO}_2$ [8].

Экспериментальные результаты

На рис. 1 показана кинетика МФП $\sigma_{ph}(t)$ для свежеприготовленных образцов А16 при различных значениях плотности энергии возбуждающего лазерного импульса W . Максимум сигнала МФП σ_{ph}^{max} достигался на заднем фронте лазерного импульса. После окончания лазерного импульса наблюдалась неэкспоненциальная релаксация сигнала, характер которой зависел от уровня возбуждения. Для значений $W > 0.1$ мДж/см² начальный спад МФП (кривая 1) на временах до 200 нс имеет степенную зависимость вида t^{-p} , где $p \approx 1$. На больших временах релаксация МФП идет гораздо медленнее, и

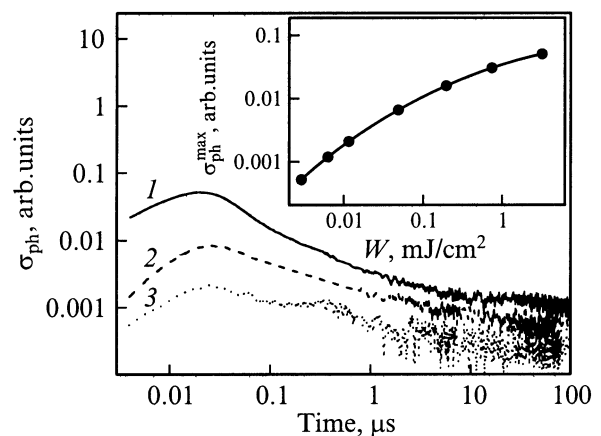


Рис. 1. Кинетика микроволновой фотопроводимости свежеприготовленных образцов А16 при различных значениях плотности энергии возбуждающего излучения W , мДж/см²: 1 — $3 \cdot 10^{-2}$, 2 — $3 \cdot 10^{-3}$. На вставке — зависимость амплитуды сигнала σ_{ph} , измеренного в максимуме, от величины W .

сигнал регистрируется вплоть до сотен микросекунд. Для зависимостей $\sigma_{ph}(t)$, возбужденных лазерными импульсами с $W \lesssim 0.01$ мДж/см², фиксируется значительно более медленная релаксация сигналов (кривые 2 и 3), для которого даже на коротких временах параметр $p < 1$. Кроме того, для малых значений W временная форма зависимости $\sigma_{ph}(t)$ не зависит от W , что указывает на превалирование линейных механизмов рекомбинации и захвата неравновесных носителей заряда.

На вставке рис. 1 показана зависимость σ_{ph}^{max} от W . Видно, что при $W < 0.1$ мДж/см² зависимость $\sigma_{ph}^{max}(W)$ является линейной, что свидетельствует о преимущественно линейном механизме рекомбинации в согласии с выводом, полученным выше из анализа кинетики МФП. В случае возбуждения с $W > 0.1$ мДж/см² наблюдается сублинейная зависимость $\sigma_{ph}^{max}(W)$, что указывает на значительную роль нелинейных механизмов рекомбинации, ограничивающих концентрацию фотовозбужденных носителей заряда в слоях *por*-TiO₂.

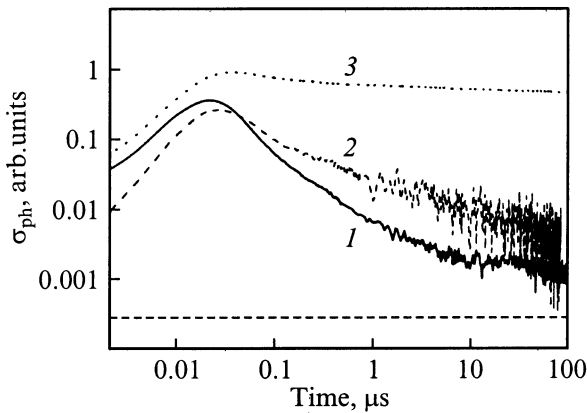


Рис. 2. Кинетика микроволновой фотопроводимости свежеприготовленных образцов А16 (1), тех же образцов после термовакуумной обработки (2) и после адсорбции молекул этанола (3). Плотность энергии возбуждающего излучения $W = 1$ мДж/см². Горизонтальной штриховой линией показан уровень шумов.

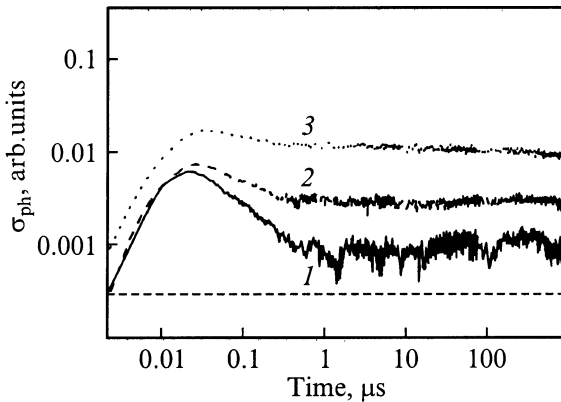


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для образца А6.

На рис. 2 приведена для сравнения кинетика МФП для образцов А16 непосредственно после изготовления, а также после термовакуумной обработки или адсорбции молекул этанола. Для образцов, подвергнутых термовакуумному (кривая 2) и адсорбционному (кривая 3) воздействиям, даже для больших значений W наблюдается заметное отклонение $\sigma_{ph}(t)$ от зависимости $\sigma_{ph} \propto t^{-1}$, характерной для свежеприготовленных образцов (кривая 1). Особенно сильно замедление кинетики МФП выражено для *por*-TiO₂ в парах этанола. Такого вида кинетика по существу может быть отождествлена с так называемой задержанной фотопроводимостью, характерной для полупроводниковых систем с высокой плотностью ловушек или с пространственно разделенной рекомбинацией носителей заряда. Отметим, что в наших экспериментах задержанная МФП в образцах *por*-TiO₂ с адсорбированными молекулами этанола наблюдалась на временах вплоть до десятков миллисекунд. Другим существенным влиянием адсорбции молекул было увеличение значения σ_{ph}^{max} по сравнению с исходными образцами. Отметим, что адсорбция этанола была полностью обратима: после удаления его паров сигнал МФП возвращался в исходное состояние.

Для выяснения влияния размеров частиц на характер кинетики МФП мы провели исследования на образцах А6 (рис. 3). Установлено, что для свежеприготовленных образцов А6 амплитуда МФП уменьшается по сравнению с образцами А16. Кроме того, изменяется форма кинетики МФП, измеренной при том же значении W (ср. кривые 1 на рис. 2 и 3). Так, для образцов А6 степенной спад $\sigma_{ph}(t) \propto t^{-1}$ фиксируется на временах до 1 мкс, после чего наблюдается выход сигнала МФП практически на стационарное значение. После термовакуумного отжига образцов А6, так же как и для образцов А16, происходит замедление времени релаксации кинетики $\sigma_{ph}(t)$ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3). При адсорбции этанола регистрируется дополнительное замедление спада кинетики $\sigma_{ph}(t)$, а также возрастание величины σ_{ph}^{max} по сравнению со свежеприготовленными образцами, аналогично как и для образцов А16. Однако величина сигнала задержанной МФП для образцов А6 была примерно на порядок меньше, чем для образцов А16, обработанных в идентичных условиях.

Изучение дефектов в слоях *por*-TiO₂ было выполнено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). На рис. 4 представлены спектры ЭПР исходных свежеприготовленных образцов А16, а также образцов после термовакуумного отжига и адсорбции молекул этанола. Согласно литературным данным, присутствующие в спектрах ЭПР линии, соответствующие g -факторам, равным 2.0035, 2.009 и 2.020, принадлежат центрам O₂⁻ [15], линии, соответствующие $g = 2.006, 2.009$ и 2.013, — центрам O₃⁻ [15], линии спектров $g = 2.03, 2.002$ — радикалам (HO₂)[•] [15], $g = 2.014, 2.003$ — радикалам (OH)[•] [16], а $g = 1.995$ — ионам Ti³⁺ [16]. Анион-радикалы кислорода образуются в процессе адсорбции молекул кислорода на поверхности

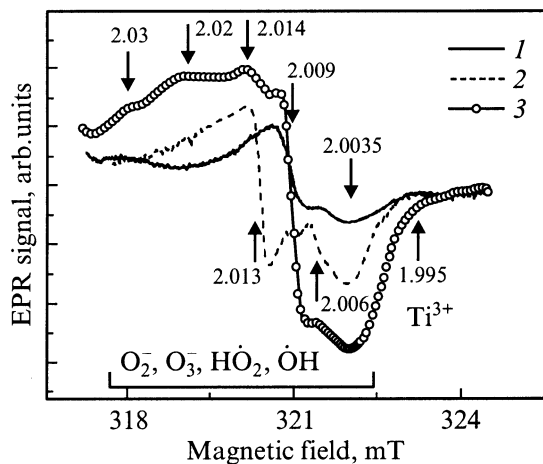


Рис. 4. Спектры электронного парамагнитного резонанса для образца *por-TiO₂* свежеприготовленного (1), подвергнутого термовакуумному отжигу (2) и в парах этанола (3). Цифрами указаны значения *g*-факторов.

нанокристаллов TiO_2 , что представляется естественным ввиду нахождения образцов на воздухе. Радикалы $(\text{HO}_2)^\bullet$ и $(\text{OH})^\bullet$ формируются в результате захвата дырки отрицательно заряженными молекулярными комплексами O_2H^- и OH^- , всегда присутствующими на поверхности TiO_2 , за исключением образцов, подвергнутых термовакуумному отжигу при высоких температурах (больших $350\text{--}400^\circ\text{C}$) [15]. Как видно из рис. 4, в свежеприготовленном *por-TiO₂* (кривая 1) преобладают радикалы O_2^- и $(\text{HO}_2)^\bullet$. В образце после вакуумного отжига (кривая 2) регистрируются кислородные анион-радикалы O_2^- , O_3^- , кроме того, присутствуют Ti^{3+} -центры. Выдержка в парах этанола приводит к появлению большого числа радикалов, связанных с гидроксильными группами $(\text{HO}_2)^\bullet$, $(\text{OH})^\bullet$ (кривая 3). Полные концентрации спиновых центров составили: $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для исходного образца, $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для термообработанного в вакууме и порядка 10^{18} см^{-3} для образца в парах этанола.

Обсуждение результатов

Наблюдаемую МФП в слоях *por-TiO₂* можно интерпретировать в рамках классического рассмотрения как движение носителей заряда в системе соединенных нанокристаллов TiO_2 , находящихся в электрическом поле микроволнового излучения, что схематично показано на рис. 5. Для упрощения дальнейшего анализа будем предполагать сферическую форму нанокристаллов. Поскольку размеры нанокристаллов много меньше длины волны используемого микроволнового излучения (9 мм), мы будем рассматривать движение носителей заряда в однородном, в среднем, электрическом поле, пренебрегая пространственными флуктуациями последнего на масштабах порядка размеров нанокристаллов. Данные флуктуации, вызванные диэлектрической неоднородно-

стью среды, по существу эквивалентны появлению дополнительных барьеров на пути движения зарядов, что приведет к уменьшению сечения их взаимодействия с микроволновым излучением, т.е. подвижности на исследуемых частотах. Влияние размеров нанокристаллов на величину подвижности носителей заряда будет специально рассмотрено далее.

Анализируя представленную выше кинетику МФП при высоких уровнях оптического возбуждения, прежде всего следует учесть возможность протекания нелинейных процессов рекомбинации, ограничивающих максимальные концентрации фотовозбужденных носителей заряда в слоях *por-TiO₂*. При оценке данных концентраций учтем, что ввиду малости коэффициентов диффузии электронов ($10^{-3}\text{--}10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) и дырок ($10^{-5}\text{--}10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) в *por-TiO₂* [5–7] можно полагать толщину фотовозбужденного слоя равной величине порядка α^{-1} . Тогда в процессе поглощения лазерного импульса генерируется порядка $n = \alpha W(1 - R)/h\nu$ электрон-дырочных пар. Используя полученные в оптических измерениях значения α и R для образцов А16, получаем, что без учета рекомбинации при возбуждении лазерным импульсом с $W = 1 \text{ мДж}/\text{см}^2$ может возникнуть порядка 10^{20} см^{-3} электрон-дырочных пар. Отметим, что для образцов А6 с учетом некоторого уменьшения α оценки дают концентрации фотовозбужденных носителей заряда в 1.5–2 раза ниже. При столь высоких плотностях неравновесных носителей заряда весьма вероятными могут оказаться такие процессы их рекомбинации, темп которых зависит квадратично (бимолекулярная излучательная рекомбинация) или кубично (безызлучательная оже-рекомбинация) от величины n . Полученное значение n позволяет оценить время жизни τ_A , определяемое оже-рекомбинацией. Предполагая, что значение коэффициента оже-рекомбинации γ для *por-TiO₂* лежит в пределах, характерных для многих широкозонных полупроводников ($\gamma = 10^{-29}\text{--}10^{-30} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [17]), имеем $\tau_A = (\gamma n^2)^{-1} \approx 10^{-11}\text{--}10^{-9} \text{ с}$, что указывает на заметную роль оже-рекомбинации в ограничении концен-

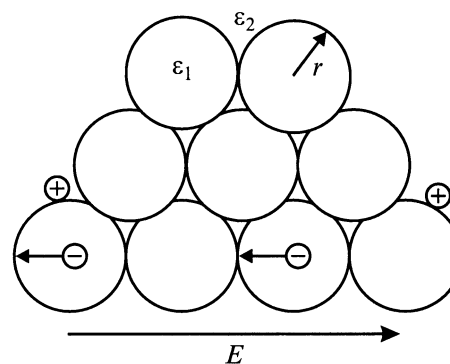


Рис. 5. Схематичное изображение механизма микроволновой фотопроводимости в нанокристаллах *por-TiO₂*. Вектор E обозначает направление электрического поля микроволнового излучения.

трации неравновесных носителей заряда в исследуемых образцах при высоком уровне возбуждения. Данный вывод хорошо согласуется с наблюдаемой в эксперименте сублинейной зависимостью $\sigma_{\text{ph}}^{\text{max}}$ от W (см. вставку на рис. 1).

Другим существенным нелинейным процессом рекомбинации может оказаться излучательная бимолекулярная рекомбинация в нанокристаллах TiO_2 . К сожалению, нам не известны данные о коэффициентах вероятности и временах данной рекомбинации в *por*- TiO_2 . Однако наблюдаемая в наших экспериментах для высоких уровней возбуждения степенная зависимость кинетики спада сигнала МФП t^{-p} с параметром $p \approx 1$ явно свидетельствует о том, что бимолекулярная рекомбинация превалирует на временах от 20 до 200 нс для образцов с размерами нанокристаллов 16 нм (рис. 2, кривая 1) и от 20 нс до 1 мкс для нанокристаллов размером 6 нм (рис. 3, кривая 1).

Интересно проанализировать число фотовозбужденных электрон-дырочных пар в расчете на 1 нанокристалл в слое *por*- TiO_2 . Число нанокристаллов N в единице объема слоя может быть оценено по формуле

$$N = (4/3\pi r^3)^{-1}(1 - P),$$

где $P = 0.7$ — пористость образца, а величина r составляет $r = 8$ (образец А16) или 3 нм (образец А6). Следовательно, имеем $N \approx 10^{17}$ и $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для образцов А16 и А6 соответственно. Таким образом, с учетом сделанных выше оценок для n получаем, что в каждом нанокристалле TiO_2 образцов А16 и А6 может фотовозбуждаться максимум порядка 1000 и 100 пар неравновесных носителей заряда соответственно. Очевидно, процессы нелинейной рекомбинации будут уменьшать максимальную достигаемую концентрацию носителей заряда. Однако с учетом сделанных ранее оценок можно ожидать, что после завершения действия лазерного импульса в каждом нанокристалле поглощающего лазерное излучение слоя *por*- TiO_2 остается несколько десятков неравновесных электрон-дырочных пар. Последние могут далее рекомбинировать, а также захватываться на дефекты на поверхности нанокристаллов. Кроме того, так как при поглощении лазерного излучения возбуждается слой в несколько раз тоньше, чем толщина используемых образцов *por*- TiO_2 , то следует ожидать диффузии неравновесных носителей заряда в глубь слоя. Именно эти процессы, вероятно, определяют кинетику МФП на временах, превышающих несколько микросекунд.

Обсудим уменьшение величины сигнала МФП для образцов *por*- TiO_2 с меньшими размерами нанокристаллов. Данный эффект может быть связан как с ростом темпов рекомбинации, что снижает n , так и с уменьшением сечения взаимодействия микроволнового излучения с носителями заряда в малых нанокристаллах TiO_2 . Первая причина нам представляется менее вероятной. Действительно, уменьшение сигнала МФП наблюдалось в образцах А6 даже при самых высоких уровнях возбуждения (ср. рис. 2 и 3), когда в момент действия

лазерного импульса превалируют нелинейные механизмы рекомбинации. Как следует из приведенных выше оценок, темп нелинейной рекомбинации для образцов А6 может быть даже меньше, чем для образцов А16. С другой стороны, уменьшение сечения взаимодействия микроволнового излучения с нанокристаллами малых размеров представляется вполне возможным, учитывая следующие 2 фактора. Во-первых, осциллирующее движение носителей заряда в электрическом поле микроволнового излучения происходит с периодом порядка 30 пс, за который будет происходить их многократное рассеяние на границах нанокристаллов. Следовательно, при уменьшении размеров нанокристаллов увеличивается количество актов рассеяния, а следовательно, уменьшается сечение взаимодействия с микроволновым излучением или, что то же самое, снижается подвижность носителей заряда на исследуемых частотах. Во-вторых, носители заряда более сильно локализованы в нанокристаллах меньшего размера вследствие как квантового-размерного эффекта [11], в результате чего им приходится преодолевать барьеры, связанные с флуктуацией размеров нанокристаллов, так и по причине так называемого диэлектрического ограничения (confinement), связанного с потенциалом зарядов самоизображения на границе нанокристаллов [18].

Оценка роли диэлектрического ограничения может быть сделана по формуле для энергии самоизображения точечного заряда в центре диэлектрического шара [19]

$$U = \frac{e\epsilon_1\epsilon_2}{[r(\epsilon_1 - \epsilon_2)]},$$

где e — заряд электрона, ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости вещества шара и окружающей среды соответственно (рис. 5). Приняв $\epsilon_1 = 40$ (анатаз) и $\epsilon_2 = 10$ (эффективная диэлектрическая проницаемость *por*- TiO_2) [7], для $r = 8$ и 3 нм имеем соответственно U порядка 20 и 50 мэВ. Последнее значение превышает величину тепловой энергии при комнатной температуре, в результате чего переход носителя заряда из одного нанокристалла диаметром 6 нм в соседний будет затруднен. Это будет приводить, с одной стороны, к уменьшению амплитуды сигнала МФП, а с другой — может вызывать усиление эффекта задержанной МФП. Действительно, продиффундировавшие из области поглощения в соседние невозбужденные нанокристаллы наиболее подвижные носители заряда одного знака (электроны) не смогут там рекомбинировать. Это приведет к сохранению постоянного их концентрации в течение длительного времени, что и наблюдалось для образцов А6 (рис. 3).

Замедление релаксации МФП в *por*- TiO_2 после термических и адсорбционных воздействий обусловлено, на наш взгляд, захватом дырок поверхностными состояниями, сформировавшимися после отжига или адсорбции. В то же время электроны могут оставаться относительно подвижными и, следовательно, будут взаимодействовать с электрическим полем микроволнового излучения (рис. 5). Следует отметить, что доминирующим типом

дефектов для образцов всех типов являются дефекты, способные захватить дырку (O_2^- , O_3^-) или исходно отрицательно заряженные, но захватившие положительный заряд, поверхностные молекулярные группы $(HO_2)^\bullet$, $(OH)^\bullet$, т.е. незаполненные или заполненные дырочные ловушки. Наибольшее число дефектов в *por*-TiO₂ было зарегистрировано для образцов в парах этанола. Напомним, что в последнем случае амплитуда сигнала МФП была максимальной, а времена спада сигнала замедлялись до десятков миллисекунд. Захват дырок поверхностными состояниями, в то время как электроны могут оставаться относительно свободными в объеме нанокристаллов, будет приводить к замедлению процесса их рекомбинации. Это в свою очередь вызовет как возрастание амплитуды, так и удлинение времен релаксации кинетики $\sigma_{ph}(t)$, включая усиление эффекта задержанной МФП (рис. 2 и 3).

Заключение

Таким образом, в данной работе методом МФП с временным разрешением исследованы процессы релаксации электронного возбуждения в *por*-TiO₂ с различными размерами нанокристаллов. Обнаружено, что уменьшение размеров нанокристаллов приводит к уменьшению амплитуды сигнала МФП, что обусловлено ограничением движения носителей заряда по системе нанокристаллов пористого слоя. Показано, что наряду с нелинейной рекомбинацией фотовозбужденных носителей заряда происходит их захват на ловушки, которые могут быть связаны с адсорбированным кислородом и гидроксильными молекулярными комплексами на поверхности нанокристаллов TiO₂. Рост числа дырочных ловушек в парах этанола приводит к увеличению амплитуды сигнала МФП и замедлению времени его релаксации.

Авторы благодарны проф. К. Köhler за предоставленную возможность для проведения ЭПР экспериментов в Техническом университете Мюнхена.

Данная работа финансировалась по проекту NATO PST.CLG.976424 и по программе Министерства промышленности и науки РФ "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] W. Göpel, G. Reinhard. In: *Sensors Update*, ed by H. Baltes, W. Göpel and J. Hesse (VHC, Weinheim, 1996) p. 47.
- [2] A. Fujishima, K. Honda. *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [4] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [5] Th. Dittrich, E.A. Lebedev, J. Weidmann. *Phys. St. Sol. (a)*, **165**, R5 (1998).
- [6] R. Könenkamp. *Phys. Rev. B*, **61**, 11 057 (2000).

- [7] Th. Dittrich, J. Weidmann, V.Yu. Timoshenko, A.A. Petrov, F. Koch, M.G. Lisachenko, E. Lebedev. *Mater. Sci. Eng.*, **69–70**, 489 (2000).
- [8] M. Kunst, G. Beck. *J. Appl. Phys.*, **60**, 3558 (1986).
- [9] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Электронные процессы в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках* (М., Наука, 1979).
- [10] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmid. *Phys. Rev. B*, **52**, 7771 (1995).
- [11] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. *J. Phys. Chem.*, **91**, 4305 (1987).
- [12] R.L. Kurtz, R. Stockbauer, T.E. Madey, E. Roman, J.L. de Segovia. *Surf. Sci.*, **218**, 178 (1989).
- [13] R. James, M. Edge, J. Robinson, N.S. Allen, F. Thompson. *J. Mater. Sci.*, **33**, 3031 (1998).
- [14] H.E. Porteanu, V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, F. Koch. *Phys. St. Sol.*, **182**, 201 (2000).
- [15] A.R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, J. Soria. *J. C. S. Faraday I*, **75**, 748 (1979).
- [16] M. Anpo, T. Shima, Y. Kubokawa. *Chem. Lett.*, N 12, 1799 (1985).
- [17] V.N. Abakumov, V.I. Perel, I.N. Yassievich. *Nonradiative recombination in Semiconductors. Ser. Modern problem in condensed matter science*, v. 33 (1991).
- [18] L.V. Keldysh. *Phys. St. Sol. (a)*, **164**, 3 (1997).
- [19] В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин. *Сборник задач по электродинамике* (М., Наука, 1970).

Редактор Т.А. Полянская

Microwave photoconductivity in nanocrystalline porous titanium oxide under pulsed laser excitation

E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, V.G. Kytin, V.Ya. Gayvoronskii*, H. Porteanu†, Th. Dittrich†, F. Koch†

M.V. Lomonosov Moscow State University, Physics Department, 119899 Moscow, Russia

* Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 252650 Kiiv, Ukraine

† Technische Universität München, Physik Department E16, D-85748 Garching, Germany

Abstract Relaxation processes of photoexcited charge carriers in nanocrystalline porous titanium oxide have been studied by a contactless microwave photoconductivity technique. It is shown that the reduction in the nanocrystal diameter is accompanied by the microwave photoconductivity amplitude declining alongside with a change in the microwave photoconductivity relaxation time, which is explained by a localization of charge carriers due to the dielectric confinement effect. The hole capture by traps on the surface of TiO₂ nanocrystals leads to an increase in the amplitude and makes longer the microwave photoconductivity times.