

# Получение и свойства наноразмерной пленки диоксида титана для транспортного слоя *n*-типа фотовольтаической ячейки

© А.Ю. Гагарина<sup>1</sup>, В.П. Безверхний<sup>1</sup>, Е.Н. Муратова<sup>1</sup>, В.А. Мошников<sup>1</sup>,  
И.А. Врублевский<sup>2</sup>, А.К. Тучковский<sup>2</sup>, Н.В. Лушпа<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина),  
197022 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Республика Беларусь

E-mail: gagarina.au@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 6 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Исследовано влияние напряжения анодирования на толщину анодных пленок  $\text{TiO}_2$ , формируемых методом электрохимического окисления титана. По температурной зависимости проводимости определены энергии активации. Показана возможность получения анодных пленок  $\text{TiO}_2$  с удельным сопротивлением от 3.0 до 5.0 мкОм·м и электронным типом проводимости.

**Ключевые слова:** солнечная энергетика, оксид титана, фотовольтаические ячейки, транспортные слои, электронная проводимость.

DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59480.6580A

## 1. Введение

Одной из перспективных областей применения пленок на основе широкозонного полупроводника  $\text{TiO}_2$  с электронной проводимостью является солнечная энергетика [1,2]. Метод электрохимического окисления  $\text{Ti}$  является доступным, позволяет с большой точностью контролировать толщину получаемых пленок и обеспечивает высокую однородность и скорость формирования. Получение пленок  $\text{TiO}_2$  с полупроводниковыми свойствами методом низкотемпературного электрохимического окисления дает возможность использовать такой материал в качестве электронного транспортного слоя в перовскитных фотовольтаических ячейках [3]. В связи с этим исследование электронных свойств наноразмерных пленок  $\text{TiO}_2$ , а также способов повышения их проводящих свойств является актуальной задачей.

## 2. Экспериментальная часть

Пленки  $\text{Ti}$  толщиной 50–60 нм наносились на образцы из  $\text{Al}$ -фольги методом магнетронного распыления в среде  $\text{Ar}$ . Электрохимическое окисление пленок  $\text{Ti}$  проводилось в электролите на основе смеси 2% водного раствора  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  и 1% водного раствора  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  в двухэлектродной ячейке. Пленки анодного  $\text{TiO}_2$  были получены методом электрохимического окисления  $\text{Ti}$  при напряжениях анодирования  $U_a$  от 5 до 40 В и последующей выдержкой до полного спада тока. Полным спадом считалось падение тока анодирования до 10% от первоначального значения. Затем пленки подвергались отжигу в воздушной атмосфере при температуре 140°С в течение 30 мин.

Поверхность образцов с пленками  $\text{TiO}_2$ , сформированными электрохимическим окислением пленки титана на алюминиевой фольге ( $\text{Ti-Al}$ ), имела различную интерференционную окраску, как показано на рис. 1. Цвет пленки в видимом свете определялся оптической разностью хода между двумя интерферирующими лучами: отраженным от верхней поверхности и выходящим из пленки после отражения от нижней поверхности. Результаты зависят от толщины пленки  $\text{TiO}_2$ , измерения которой проводились с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М-1. Погрешность высокочувствительного оптического метода эллипсометрии, который был использован для определения толщины анодной оксидной пленки, не превышала 2%. Погрешность измерения удельного сопротивления анодной оксидной пленки не превышала 10%.

## 3. Обсуждение результатов

На рис. 2, а, демонстрирующем зависимость толщины пленки анодного оксида от  $U_a$ , можно выделить два характерных участка. Первый участок (до 30 В включительно) — линейная зависимость с коэффициентом формирования (отношение толщины сформированной пленки к  $U_a$  в потенциостатическом режиме) 1.4 нм/В и второй участок (выше 30 В) — линейная зависимость с коэффициентом формирования около 1.55 нм/В. Увеличение коэффициента формирования до 1.55 нм/В (второй участок) указывает на полное окисление пленки  $\text{Ti}$  и начало окисления  $\text{Al}$ . Как известно, коэффициент для анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 1.65 нм/В. Поэтому для анодных пленок, сформированных при напряжениях  $> 30$  В, будет наблюдаться увеличение коэффициента анодного пленкообразования, что хорошо согласуется с данными для второго участка.

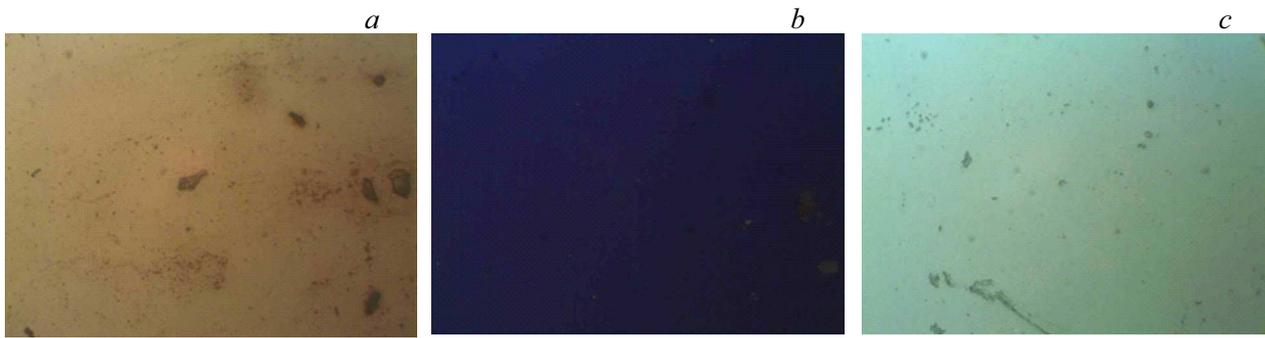


Рис. 1. Зависимость интерференционной окраски пленки  $\text{TiO}_2$  от  $U_a$ :  $a$  — 5 В (9 нм),  $b$  — 15 В (22 нм),  $c$  — 40 В (60 нм).

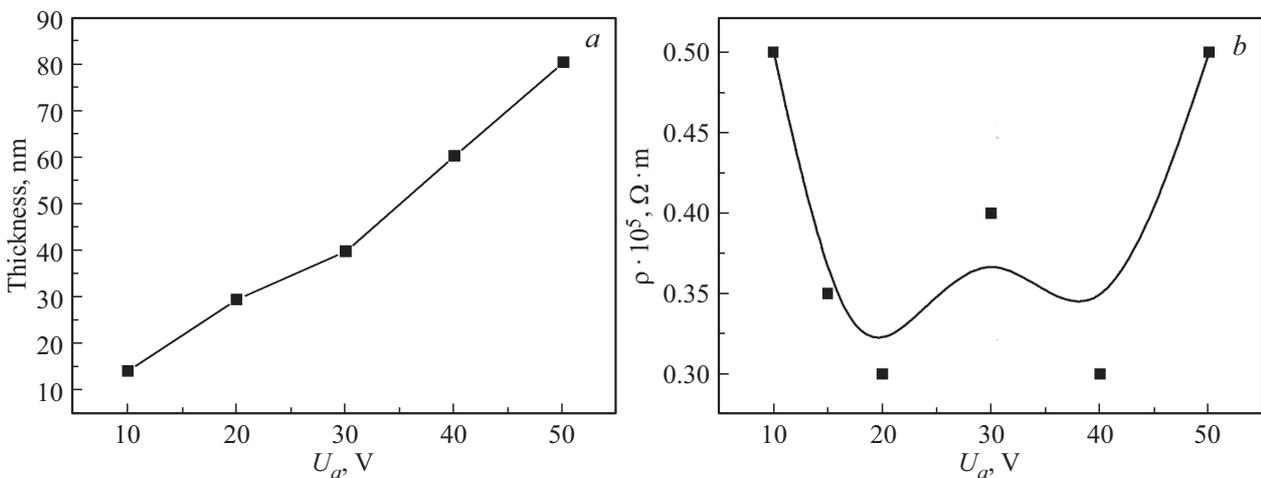


Рис. 2. Влияние  $U_a$  для структуры Ti-Al (толщина Ti 60 нм) на параметры анодной пленки  $\text{TiO}_2$ :  $a$  — на толщину,  $b$  — удельное сопротивление.

Изучение влияния  $U_a$  на электропроводность пленок анодного  $\text{TiO}_2$  после термообработки проводилось путем измерения электрического сопротивления с использованием Ni-контактных площадок, сформированных методом вакуумного напыления. Как видно из рис. 2,  $b$ , при  $U_a$  до 20 В наблюдается снижение удельного сопротивления до  $3.0 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ , а после 40 В — увеличение. Предполагается, что это связано с появлением дополнительных механических напряжений в пленке из-за ее уплотнения за счет заполнения микропор в  $\text{TiO}_2$  оксидом алюминия в процессе анодирования. Для снижения механических напряжений образцы подвергались отжигу при температуре 413 К в течение 30 мин.

Согласно литературным данным, диоксид титана ведет себя как полупроводник  $n$ -типа [4]. При этом электроны из металлического электрода имеют возможность туннелировать непосредственно на ловушки, сформированные в процессе анодного окисления Ti вблизи дна зоны проводимости.

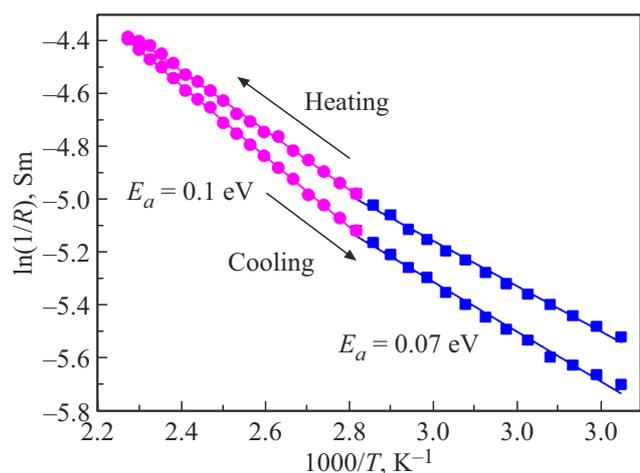
На рис. 3 представлены зависимости сопротивления тонкой пленки  $\text{TiO}_2$  от температуры нагрева и охлаждения.

Как видно из рис. 3, в низкотемпературной области (до 353 К) локальные электронные уровни дают

наибольший вклад в проводимость оксидной пленки (1-й участок). Увеличение проводимости связано с тем, что локальные электронные уровни обеспечивают возможность дополнительных электронных переходов. Область температур  $> 353 \text{ К}$  (2-й участок) указывает на возможный переход к другому механизму проводимости.

Значения энергии активации проводимости рассчитывались для 1-го (низкотемпературного, до 353 К) и 2-го (высокотемпературного,  $> 353 \text{ К}$ ) участков температурной зависимости и имели в приближении Аррениуса [5] значения 0.07 и 0.1 эВ соответственно.

Экспериментальные результаты хорошо согласуются с моделью влияния собственных электрически активных дефектов в диоксиде титана. Концентрация таких дефектов может быть преобладающей, а  $n$ -тип проводимости определяться не заряженными вакансиями кислорода в подрешетке неметалла, а избыточными межузельными дефектами  $\text{Ti}^{+3}$ . Это снимает кажущееся противоречие в обнаруженных низких значениях активации дефектов для образцов  $n$ -типа проводимости при преобладании типичных дефектов в подрешетке кислорода. Низкое значение энергии активации  $\text{Ti}^{+3}$ , близкое к наблюдаемому в наших экспериментах, было установлено в работе [6]. При этом состояние электронов на мелких уровнях



**Рис. 3.** Кривая Аррениуса для анодной оксидной пленки  $\text{TiO}_2$  (30 нм) в ходе цикла нагрев-охлаждение.

было проанализировано методом ЭПР, а активация с переводом электронов в зону проводимости — методом ИК-спектроскопии. Обсуждаемые представления коррелируют и с характером изменения электрофизических свойств в цикле „нагрев-охлаждение“, где происходит частичное уменьшение отклонения от стехиометрии внутри области гомогенности диоксида титана в процессе отжига на воздухе (уменьшается концентрация  $\text{Ti}^{+3}$ , увеличивается сопротивление), что отражается на искривлении зависимости и небольшом увеличении наклона в координатах Аррениуса.

Также в литературе обсуждались другие возможные механизмы образования мелких электронных уровней при участии адсорбированной воды [7].

Для дальнейшего развития модельных представлений будут проведены дополнительные исследования.

#### 4. Заключение

В рамках работы было показано, что поверхность образцов с пленками  $\text{TiO}_2$  после электрохимического окисления  $\text{Ti-Al}$ -структур при напряжениях в диапазоне 5–50 В имела различную интерференционную окраску. Установлено, что для пленок, сформированных при напряжениях  $> 30$  В, наблюдается увеличение коэффициента анодного пленкообразования. Анализ влияния  $U_a$  на величину удельного сопротивления (рис. 2) показал, что анодные оксидные пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные при напряжениях анодирования 15–40 В, обладают минимальными значениями удельного сопротивления. В координатах Аррениуса определены энергии активации для низкотемпературного (0.07 эВ) и высокотемпературного (0.1 эВ) участков графика. Показано, что формирование  $\text{TiO}_x$  с частичным окислением алюминия позволяет получать анодные оксидные пленки с низким удельным сопротивлением в диапазоне от 3.0 до 5.0 мкОм·м и электронным типом проводимости.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022. <https://rscf.ru/project/23-42-10029/> и гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J. Arun, S. Nachiappan, G. Rangarajan, R.P. Alagappan, K.P. Gopinath, E. Lichtfouse. *Environ. Chem. Lett.*, **21**, 339 (2023).
- [2] C. Zhou, Z. Xi, D.J. Stacchiola, M. Liu. *Energy Sci. Eng.*, **10**, 1614 (2022).
- [3] V. Moshnikov, E. Muratova, A. Aleshin, A. Maksimov, G. Nenashev, I. Vrublevsky, N. Lushpa, A. Tuchkovsky, A. Zhilenkov, O. Kichigina. *Crystals*, **14**, 376 (2024).
- [4] M.M. Lohrengel. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **11**, 243 (1993).
- [5] I.A. Vrublevsky, N. Lushpa, K. Chernyakova, S. Nalimova, E.N. Muratova, V. Moshnikov. *IEEE Int. Conf. Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)* (St.Petersburg, Russia, 2020) p. 219.
- [6] T.L. Thompson, J.T. Yates. *Chem. Rev.*, **106**, 4428 (2006).
- [7] A. Litke, E.J.M. Hensen, J.P. Hofmann. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10153 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Preparation and properties of nanoscale titanium dioxide film for transport layer of *n*-type photovoltaic cell

A.Yu. Gagarina<sup>1</sup>, V.P. Bezverkhny<sup>1</sup>, E.N. Muratova<sup>1</sup>, V.A. Moshnikov<sup>1</sup>, I.A. Vrublevsky<sup>2</sup>, A.K. Tuchkovsky<sup>2</sup>, N.V. Lushpa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197022 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Belarus

**Abstract** The influence of anodization voltage on the thickness of anodic  $\text{TiO}_2$  films formed by electrochemical oxidation of titanium has been investigated. Activation energies were determined from the temperature dependence of conductivity. The possibility of obtaining  $\text{TiO}_2$  anodic films with resistivity from 3.0 to 5.0  $\mu\Omega \cdot \text{m}$  and electronic type of conductivity is shown.