

## ХИМИЯ

УДК 544.032

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОТОКА В СИСТЕМАХ Al – WO<sub>3</sub> – Al

С. В. Бин, Э. П. Суровой

*Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ – 20.3.2003.*

Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов в наноразмерных слоях различных материалов, представляет значительный интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид вольфрама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1 - 13]. WO<sub>3</sub> используется для получения вольфрама (его сплавов, многих других соединений вольфрама, применяется как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию [2 - 12] в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев, электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров, сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере. Основными регулирующими (регистрирующими) элементами в этих устройствах являются тонкие слои (пленки) оксида вольфрама (VI). Известно также, что оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки [15 - 18]. Практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях фотоэлектрических эффектов в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI) ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования наноразмерных слоев оксида вольфрама (VI). В настоящей работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей релаксации фототока в наноразмерных системах Al – WO<sub>3</sub> – Al.

#### Экспериментальная часть

Для измерения темного и фототока в системах Al – WO<sub>3</sub> – Al на стеклянные пластины (ГОСТ 9284 – 59) площадью 0,013 ± 0,03 м<sup>2</sup>, которые предварительно обрабатывали концентрированной азотной кислотой, раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в концентрированной серной кислоте, кипятили в дистиллированной воде, сушили) методом термического испарения в вакууме (2·10<sup>-3</sup> Па) на установке ВУП - 5М наносили пленки WO<sub>3</sub> толщиной ~ 50 нм. Алюминиевые электроды толщиной ~ 200 нм методом тер-

мического испарения в вакууме наносили через маску с зазором 0,2 мм. Размер зазора между электродами контролировался при помощи микроскопа. На электроды из алюминия через определенную маску повторно наносилась пленка WO<sub>3</sub> такой же толщины, что и предыдущая. Исходными материалами служили мелкокристаллический порошок WO<sub>3</sub> (марки «Ч») и Al (марки «Ч»). В качестве материала-испарителя использовали молибденовую пластинку толщиной 0,3 мм. Перед испарением лодочку протирали спиртом и подвергали «прокаливанию» в вакууме 2·10<sup>-3</sup> Па. Лодочку-испаритель устанавливали строго горизонтально, закрепляя в зажимах токовводов. Таким образом, исследуемые системы Al – WO<sub>3</sub> – Al представляли собой две пленки WO<sub>3</sub>, между которыми находились алюминиевые электроды (рис. 1а). Одновременно были проведены измерения темного и фототока образцов Al – стекло – Al, представляющих собой два алюминиевых электрода, нанесенные методом термического испарения в вакууме на стеклянную подложку (рис. 1б).

Температура подложек в процессе нанесения пленок составляла 293 К. Толщину пленок WO<sub>3</sub> определяли гравиметрическим, спектрофотометрическим и микроскопическим методами. Измерения тока релаксации оксида вольфрама (VI) проводили в атмосферных условиях на экспериментальном комплексе «Электрофизика» (рис. 2) [14, 18]. По функциональному назначению в комплекс входит: вакуумная, оптическая и электроизмерительная системы. Вакуумная система предназначена для создания, поддержания и контроля рабочего давления в измерительной ячейке. Оптическая система обеспечивает необходимый по спектральному составу (200 – 1300 нм) и мощности световой поток. Электроизмерительная система предназначена для регистрации и записи на ЭВМ кинетических кривых фото-ЭДС, темного и фототока. Основные характеристики электроизмерительной системы: минимально фиксируемый ток – 10<sup>-15</sup> А; динамический диапазон – 81,5 дБ; квант времени – 55 мс; максимальная величина подаваемого напряжения 600 В; управление и регистрация – программные. В качестве источника излучения использовалась лампа ДРТ-250. Экспонирование образцов осуществлялось полным спектром света лампы. Аккуратно радиационного термоэлемента РТ-0589. Мощность падающего светового потока составляет P = 1,5·10<sup>-6</sup> Вт/см<sup>2</sup>.

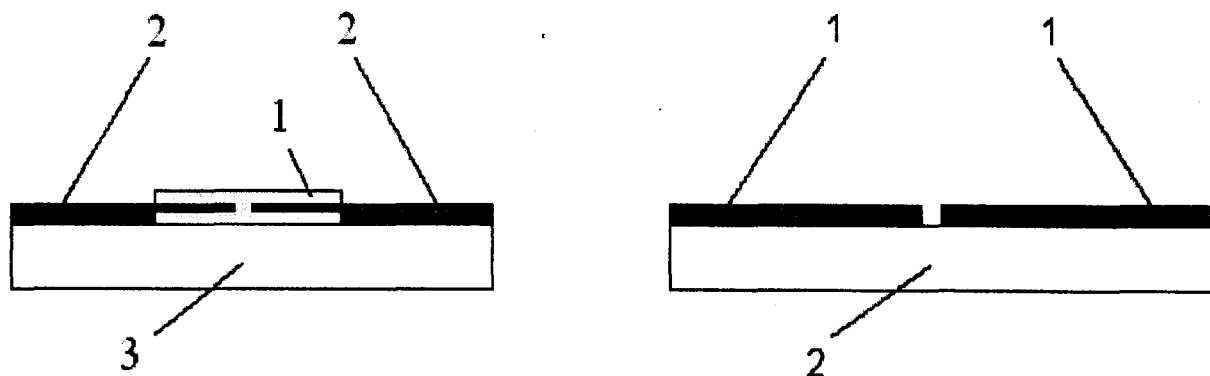


Рис. 1. Геометрия исследуемых образцов

1а) 1 – пленка  $WO_3$ ;  
2 – пленочные алюминиевые электроды;  
3 – подложка (стеклянная фотопластинка)

1б) 1 – пленочные алюминиевые электроды;  
2 – подложка (стеклянная фотопластинка)

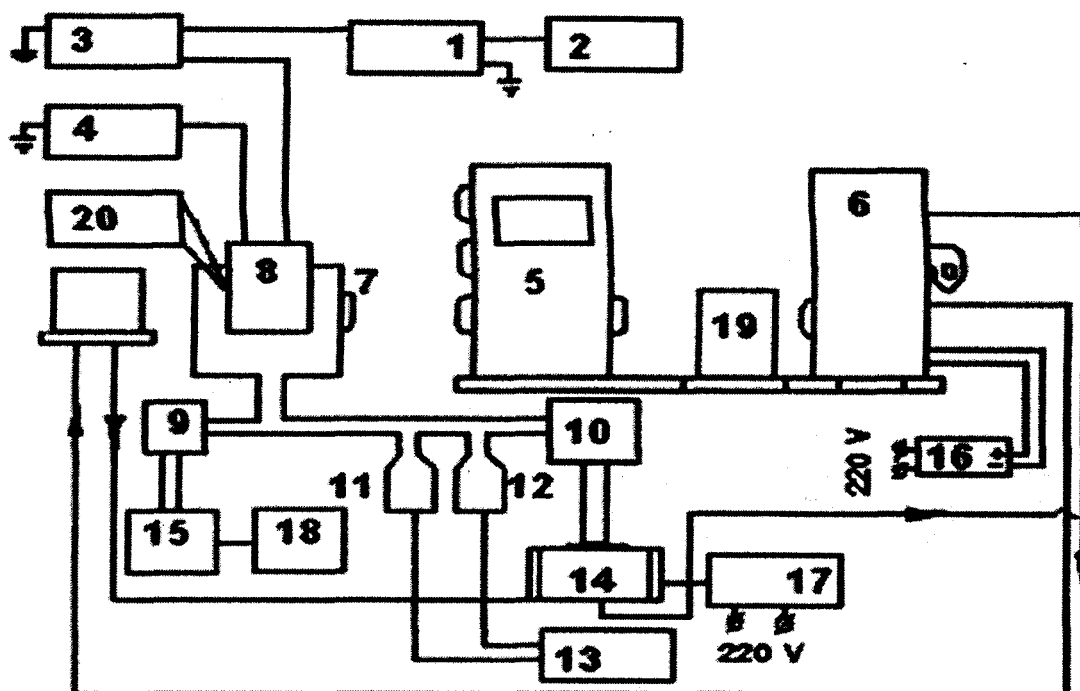


Рис. 2. Схема установки по изучению фотоэлектрических параметров неорганических материалов: 1 – вольтметр универсальный В7-21; 2 – ЭВМ типа IBM PC; 3 – усилитель постоянного тока У5-11; 4 – источник питания постоянного тока Б5-43А; 5 – монохроматор МСД-1; 6 – осветитель с лампой ДЖсШ-1000; 7 – электродзатвор; 8 – измерительная ячейка; 9, 10 – вентиль; 11 – преобразователь манометрический термопарный (ПМТ); 12 – преобразователь манометрический ионизационный (ПИИ); 13 – вакуумметр (ВИТ-2); 14 – насос охлаждаемый разрядный диодный (НОРД-100); 15 – цеолитовый насос; 16 – БП-1000; 17 – БП-100; 18 – форвакуумный насос; 19 – линза; 20 – автоматический потенциометр КВП-1-503

#### Результаты и обсуждение

Ранее [14] было установлено, что, независимо от величины и полярности внешнего напряжения, толщины пленок  $WO_3$ , времени выдержки образцов в атмосферных условиях с момента их приготовления до момента измерения тока на кинетических кривых релаксации темнового тока в системах  $Al - WO_3 - Al$  и  $Al - \text{стекло} - Al$ , при подаче внешнего напряжения наблюдаются три участка: резкое увеличение тока до определенного значения (начальный максимум), участок уменьшения тока до постоянного значения и стационарный участок. При

сопоставлении стационарных значений темнового тока в системах  $Al - WO_3 - Al$  и  $Al - \text{стекло} - Al$  было установлено, что, независимо от величины и полярности прикладываемого внешнего электрического поля, темновой ток в системах  $Al - WO_3 - Al$  значительно превышает темновой ток в системах  $Al - \text{стекло} - Al$ . После установления стационарных значений темнового тока [14] исследуемые системы подвергали облучению. В качестве примера на рис. 3 представлены кинетические кривые релаксации фототока в системах  $Al - WO_3 - Al$  и  $Al - \text{стекло} - Al$ . Время экспониро-

вания систем на представленном рисунке составляло несколько секунд (отрезок АВ). Из рисунка (кривая 1) видно, что в момент начала экспонирования (точка А) наблюдается мгновенное увеличение значений фототока в системе  $Al - WO_3 - Al$ . После прекращения экспонирования (точка В) наблюдается резкое уменьшение регистрируемого в образце

тока. В результате сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 3) видно, что величина регистрируемого фототока в системе  $Al - \text{стекло} - Al$  значительно меньше, чем фототок в образце  $Al - WO_3 - Al$ . Таким образом, при измерении фототока системы  $Al - WO_3 - Al$  величиной фототока системы  $Al - \text{стекло} - Al$  можно пренебречь.

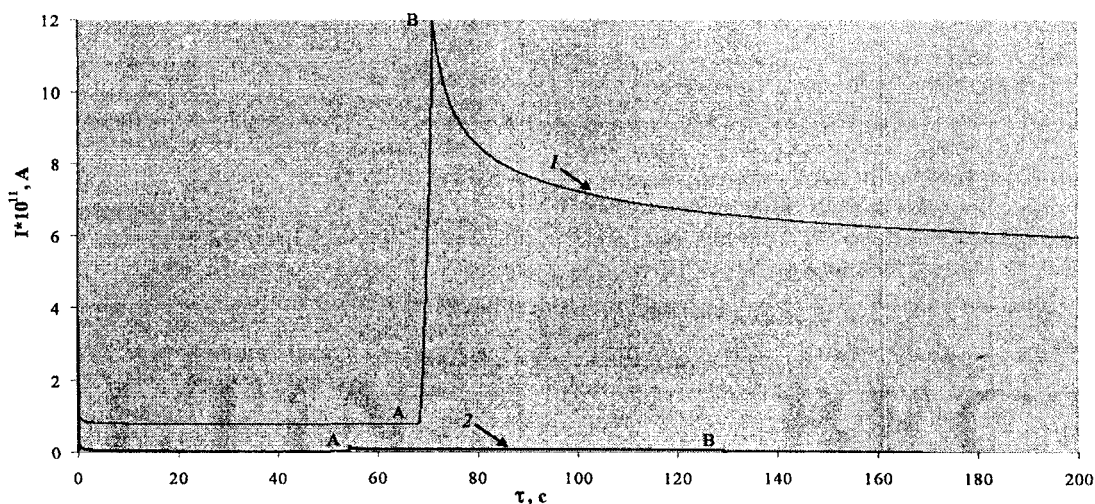


Рис. 3. Кинетические кривые релаксации фототока систем: 1)  $Al - WO_3 - Al$ ; 2)  $Al - \text{стекло} - Al$  ( $U=2$  В), где А – начало экспонирования, В – окончание экспонирования

На рис. 4 приведена полная кинетическая кривая фототока, измеренная для системы  $Al - WO_3 - Al$  при внешнем напряжении  $U = 2$  В. Из рисунка видно, что кинетическая кривая имеет S-образную форму. К моменту окончания экспонирования системы значения фототока более чем на пять порядков превышают стационарные значения темнового тока. После прекращения облучения (точка В на кинетической кривой) наблюдается медленная темновая релаксация фототока. Дальнейшее измерение темновой релаксации фототока облученной системы осуществляли посредством регистрации тока через определенные промежутки времени, при этом исследуемый образец не извлекали из измерительной ячейки.

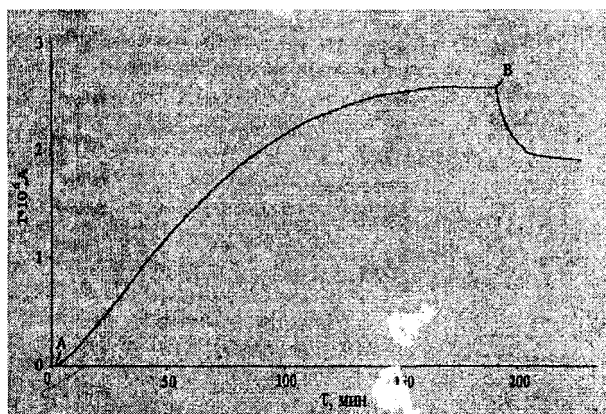


Рис. 4. Кинетическая кривая релаксации фототока системы  $Al - WO_3 - Al$ , ( $U=2$  В). А – момент начала экспонирования, В – окончание экспонирования

В качестве примера на рисунках 5, 6, 7 представлены кинетические кривые темновой релаксации фототока системы  $Al - WO_3 - Al$  после прекращения экспонирования. Регистрацию темновой релаксации фототока проводили в течение 240 часов после прекращения экспонирования.

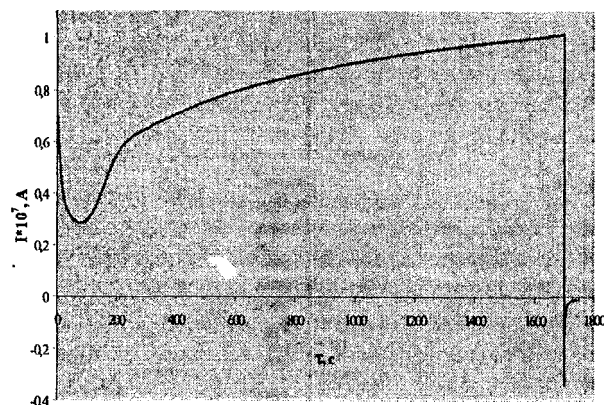


Рис. 5. Кинетическая кривая релаксации фототока в системе  $Al - WO_3 - Al$ , ( $U=2$  В) (время хранения образца после прекращения экспонирования 24 часа) после прекращения экспонирования

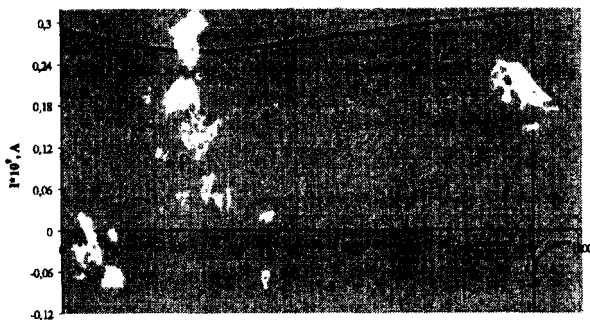


Рис. 6. Кинетическая кривая релаксации фототока системы  $Al - WO_3 - Al$ , ( $U=2 В$ ), время хранения образца после прекращения экспонирования 96 часов

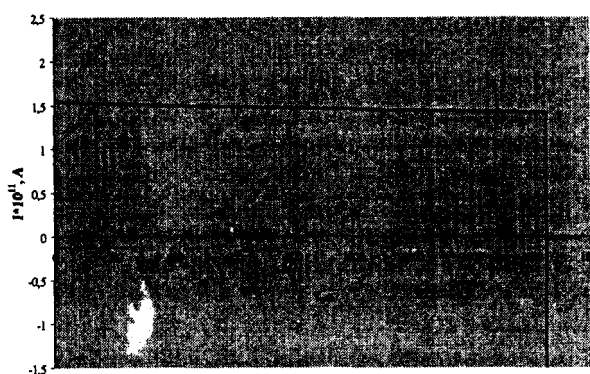


Рис. 7. Кинетическая кривая релаксации фототока системы  $Al - WO_3 - Al$ , ( $U=2 В$ ), время хранения образца после прекращения экспонирования 240 часов

На рис. 8 представлена обобщенная кинетическая кривая темновой релаксации фототока системы  $Al - WO_3 - Al$  после предварительной активации светом в течение 200 часов. Из рисунка видно, что темновая релаксация фототока системы  $Al - WO_3 - Al$  происходит в течение 240 часов, и по истечении этого времени значение тока темновой релаксации фототока становится равным величине темнового тока системы  $Al - WO_3 - Al$ .

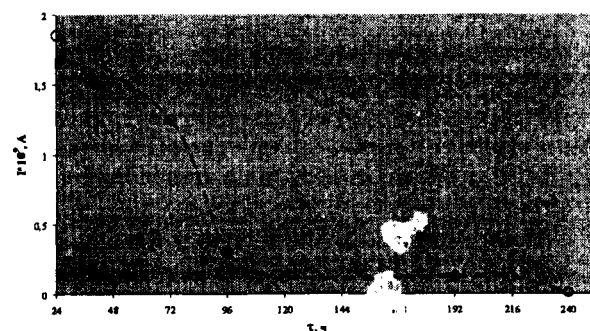


Рис. 8. Кинетическая кривая релаксации фототока системы  $Al - WO_3 - Al$  после прекращения экспонирования

### Выводы

1. Установлено, что, независимо от величины и полярности внешнего электрического поля, темновой ток в системах  $Al - WO_3 - Al$  значительно превышает темновой ток в системе  $Al - \text{стекло} - Al$ .
2. Установлено, что стационарное значение фототока системы  $Al - WO_3 - Al$  на 5 порядков превышает значение темнового тока этой же системы.
3. Регистрируемый в системе  $Al - WO_3 - Al$  фототок определяется генерацией фотоносителей зарядов непосредственно в пленках  $WO_3$  и не зависит от фототока в системе  $Al - \text{стекло} - Al$  при воздействии света.
4. Темновая релаксация фототока в системах  $Al - WO_3 - Al$  происходит в течение 240 часов.

### Литература

1. Третьяков, Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю. Д. Третьяков. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1974. – 364 с.
2. Лазарев, В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
3. Васько, А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / А. Т. Васько. – Киев: Наукова думка, 1977. – 172 с.
4. Tubbs, M. R. Optical Properties, Photographic and Holographic Applications of Photochromic and Electrochromic Layers / M. R. Tubbs // Brit. J. Appl. Phys. – 1964. – V. 15. – P. 181.
5. Раманс, Г. М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена / Г. М. Раманс // Электрохромизм. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1987. – С. 143.
6. Maosong, Tong.  $WO_3$  thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to  $NO_2$  / Tong Maosong, Dai Guorui // J. Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 2535.
7. Андреев, В. Н. Фотохромный эффект в кластерных системах оксидов молибдена / В. Н. Андреев, С. Е. Никитин // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 1323 – 1328.
8. Лусис, А. Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение / А. Р. Лусис // Оксидные электрохромные материалы: межвуз. сб. научн. трудов. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 13 – 37.
9. Лусис, А. Р. Электрохромные свойства тонких слоев трехоксида вольфрама / А. Р. Лусис, Я. К. Клявинь, В. А. Миколайтис // Учен. зап. ЛГУ. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1974. – С. 169 - 174.
10. Гуревич, Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
11. Лусис, А. Р. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства / А. Р. Лусис, Я. Я. Клеперис // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 10. – С. 1450 – 1455.
12. Суровой, Э. П. Направленное регулирование фоточувствительности окиси вольфрама / Э. П. Суровой, М. М. Хамитов, М. А. Шустов,

А. В. Баранников // Бессеребряные и необычные фотопроцессы: тезисы докл. III Всесоюзн. конф. – Вильнюс, 1980. – С. 199 – 200.

13. Бин, С. В. Исследование релаксации тока в наноразмерных системах медь – оксид вольфрама (VI) – медь / С. В. Бин, Н. В. Борисова, Э. П. Суровой, И. В. Титов // Материаловедение. – 2007. – № 4. – С. 23 – 29.

14. Технология тонких пленок / под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. Т. 1. – М.: Советское радио, 1977. – 664 с.

15. Борисова, Н. В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди / Н. В. Борисова, Э. П. Суровой, И. В. Титов // Материаловедение. – 2006. – № 7. – С. 16 - 20.

16. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.

17. Титов, И. В. Исследование процесса окисления наноразмерных слоев меди: автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. В. Титов. – Кемерово: КемГУ, 2006. – 21 с.