

УДК 620.22:621:539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОТОКА В СИСТЕМАХ Al – WO<sub>3</sub> – Al

С.В. Бин, А.И. Мохов

*В диапазоне внешних напряжений  $\pm 10$  В независимо от толщины пленок WO<sub>3</sub> (20÷100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2÷180 ч) на кинетических кривых тока релаксации систем Al – WO<sub>3</sub> – Al проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок, а также отсутствие запаса энергии в системах. Установлено, что стационарное значение фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al независимо от величины приложенного внешнего напряжения ( $\pm 10$  В) на пять порядков превышает значение тока этой же системы.*

*Ключевые слова: наноразмерные слои, фототок, кинетика.*

### ВВЕДЕНИЕ

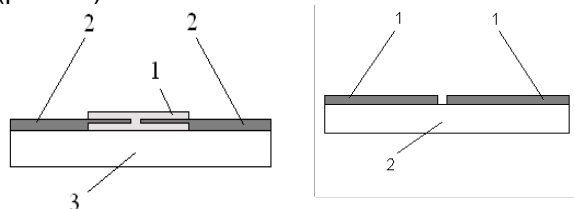
Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов в наноразмерных слоях различных материалов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. [1-13] Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид вольфрама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля. 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 [14-16]. Отмеченные 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 первоочередной и своевременной задачей комплекс-

ного исследования наноразмерных слоев оксида вольфрама (VI). В настоящей работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей релаксации темнового и фототока в наноразмерных системах Al – WO<sub>3</sub> – Al.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения темнового 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 d = 20 ÷ 100 нм. Алюминиевые электроды толщиной ~ 200 нм методом термического 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 тоководов. 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). Одновре-

менно были проведены измерения темнового и фототока образцов Al – стекло – Al представляющих собой два алюминиевых электрода, нанесенные методом термического испарения в вакууме на стеклянную подложку (рис. 16).



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

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

Рисунок 1 – Геометрия исследуемых образцов

Температура подложек в процессе нанесения пленок составляла 293 К. Толщину пленок  $WO_3$  определяли гравиметрическим, спектрофотометрическим и микроскопическим методами. Измерения тока релаксации оксида вольфрама (VI) проводили в атмосферных условиях на экспериментальном комплексе «Электрофизика» (рис.2) [14, 16].

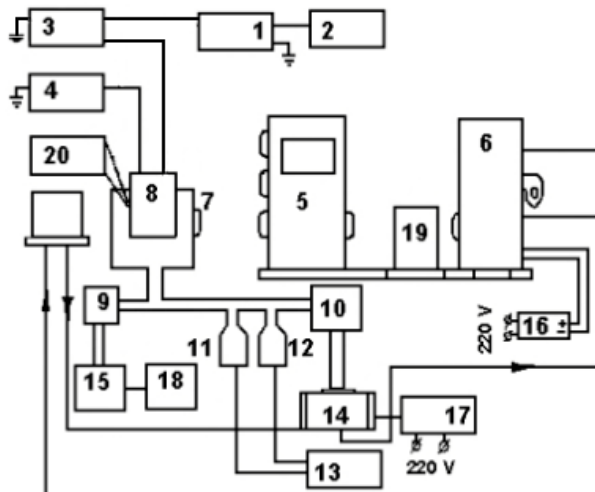


Рисунок 2 – Схема установки по изучению фотоэлектрических параметров неорганических материалов: 1 - вольтметр универсальный В7-21; 2 - ЭВМ типа IBM PC; 3 - усилитель постоянного тока У5-11; 4 - источник питания постоянного тока Б5-43А; 5 - монохроматор МСД-1; 6 - осветитель с лампой ДКсШ-1000; 7 – электрозатвор; 8 - измерительная

ячейка; 9, 10 – вентиль; 11 - преобразователь манометрический термодатный (ПМТ); 12 - преобразователь манометрический ионизационный (ПМИ); 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

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, темнового и фототока. Основные характеристики электроизмерительной системы: минимально фиксируемый ток –  $10^{-15}$  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. Актинометрию источника излучения проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589. Мощность падающего светового потока составляет  $P = 1,5 \cdot 10^{-6}$  Вт/см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа результатов исследований закономерностей релаксации тока в системах Al –  $WO_3$  – Al 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 при подаче внешнего напряжения наблюдаются три участка: резкое увеличение тока до определенного значения (начальный максимум), участок уменьшения тока до постоянного значения и стационарный участок. На рис. 3 в качестве примера представлены кинетические кривые релаксации темнового тока системы Al –  $WO_3$  – Al, нанесенной на стеклянную подложку, при включении и выключении внешнего напряжения.

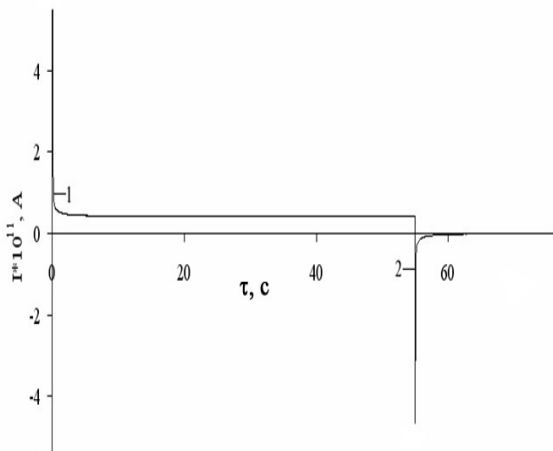


Рисунок 3 - Кинетические кривые релаксации темнового тока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al, нанесенной на стеклянную подложку, при включении (1) и выключении (2) внешнего напряжения (U), d<sub>(WO<sub>3</sub>)</sub> = 55 нм, U = 2 В

Видно, что в результате воздействия внешнего напряжения запасания энергии электрического поля в образце не наблюдается (после выключения внешнего напряжения ток релаксирует до нулевого значения). Необходимо отметить, что для систем Al – WO<sub>3</sub> – Al, полученных в одних и тех же контролируемых условиях с одинаковыми по толщине пленками WO<sub>3</sub>, кинетические кривые релаксации тока совпадают.

По стационарным значениям тока для каждого из исследованных образцов строились вольтамперные характеристики (ВАХ). Установлено, что ВАХ независимо от толщины пленок WO<sub>3</sub> и времени хранения их после приготовления систем Al – WO<sub>3</sub> – Al в используемом диапазоне внешних напряжений линейны.

При сопоставлении стационарных значений темнового тока в системах Al – WO<sub>3</sub> – Al и Al – стекло – Al было установлено, что независимо от величины и полярности прикладываемого внешнего электрического поля темновой ток в системах Al – WO<sub>3</sub> – Al значительно превышает темновой ток в системах Al – стекло – Al. После установления стационарных значений темнового тока [14] исследуемые системы подвергали облучению. В качестве примера на рис. 4 представлены кинетические кривые релаксации фототока в системах Al – WO<sub>3</sub> – Al и Al – стекло – Al. Время экспонирования 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<sub>3</sub> – Al. После прекращения экспонирования (точка В), наблюдается резкое уменьшение регистрируемого в образце тока. В результате сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 4) видно, что величина регистрируемого фототока в системе Al – стекло – Al значительно меньше, чем фототок в образце Al – WO<sub>3</sub> – Al. Таким образом, при измерении фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al величиной фототока системы Al – стекло – Al можно пренебречь.

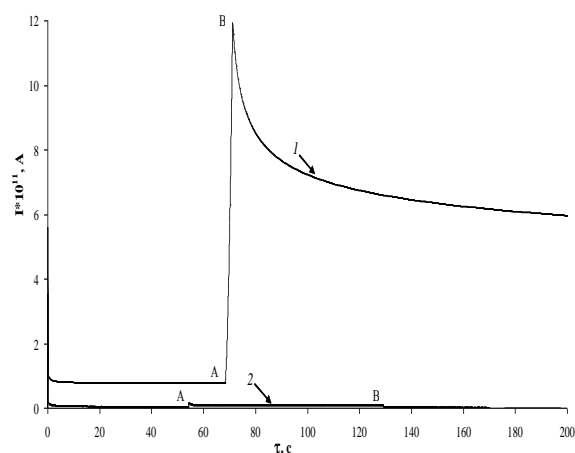


Рисунок 4 - Кинетические кривые релаксации фототока систем: 1) Al – WO<sub>3</sub> – Al; 2) Al – стекло – Al (U=2 В), где А -начало экспонирования, В - окончание экспонирования

На рис. 5 приведена полная кинетическая кривая фототока, измеренная для системы Al – WO<sub>3</sub> – Al при внешнем напряжении U=2 В. Из рисунка видно, что кинетическая кривая имеет S-образный 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.

На рис. 6 представлена обобщенная кинетическая кривая темновой релаксации фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al после предварительной активации светом в течение 200 часов. Из рисунка видно, что темновая релак-

сация фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al происходит в течение 240 часов и по истечении этого времени значение тока темновой релаксации фототока становится равным величине темнового тока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al.

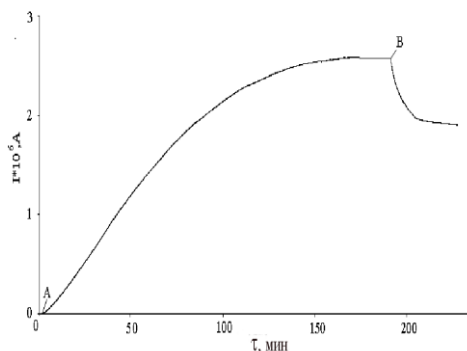


Рисунок 5 - Кинетическая кривая релаксации фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al, (U=2 В). А – момент начала экспонирования, В – окончание экспонирования

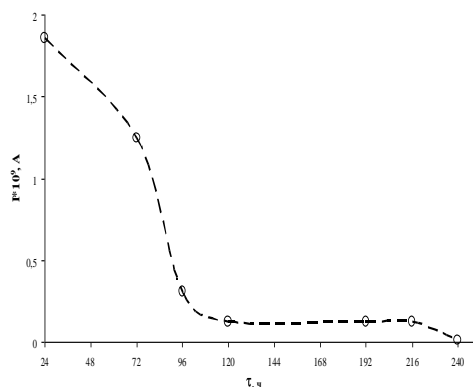


Рисунок 6 - Кинетическая кривая релаксации фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al после прекращения экспонирования

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что независимо от величины и полярности внешнего электрического поля темновой ток в системах Al – WO<sub>3</sub> – Al значительно превышает темновой ток в системе Al – стекло – Al

Установлено, что стационарное значение фототока системы Al – WO<sub>3</sub> – Al на 5 порядков превышает значение темнового тока этой же системы. Регистрируемый в системе Al – WO<sub>3</sub> – Al фототок определяется генерацией фотоносителей зарядов непосредственно в пленках WO<sub>3</sub> и не зависит от фототока в системе Al – стекло – Al при воздействии света. Темновая релаксация фототока в системах Al – WO<sub>3</sub> – Al происходит в течение 240 часов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит. 2009. – 414 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы // Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит. 2010. – 456 с.
3. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах Pb - WO<sub>3</sub> // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337-343.
4. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. Физ. Химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702-709.
5. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 819-824.
6. Раманс, Г.М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена // Электрохромизм. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987. С. 143.
7. Maosong, Tong. WO<sub>3</sub> thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to NO<sub>2</sub> / Tong Maosong, Dai Guorui // J. Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535.
8. 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.
9. Лусис, А.Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научн. трудов. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П.Стучки, 1981. – С. 13-37.
10. Гуревич, Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Изд-во «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. Бин, С.В. Исследование релаксации тока в наноразмерных системах медь - оксид вольфрама (VI) – медь / С.В. Бин, Н.В. Борисова, Э.П. Суrowой, И.В. Титов // Материаловедение. 2007. № 4. С. 23-29.
13. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. Т. 1. – М.: Советское радио, 1977. – 664 с.
14. Борисова, Н.В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди / Н.В. Борисова, Э.П. Суrowой, И.В. Титов // Материаловедение. – 2006. – №7. – С. 16-20.
15. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 592 с.
16. Бин, С.В. Термо - и фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI), свинца и системах на их основе: Автореф. дис. канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 2011. 23 с.