

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

© 2005 А.М. Солодуха

Воронежский государственный университе
Поступила в редакцию 11.10.04

Исследованы структурные особенности, оптические и электрические свойства тонких пленок триоксида вольфрама с различной степенью нестехиометрии. Установлено, что образование кислородных вакансий изменяет тип симметрии кристаллитов, увеличивает электрическую проводимость и создает центры оптического поглощения, положение максимума которых зависит от степени структурного упорядочения.

Интерес к соединению WO_3 вызван рядом причин, имеющих как научные, так и практические аспекты. Это связано с многообразием физических явлений, наблюдающихся в кристаллах, керамике и пленках WO_3 , а также с возможностью практического использования последних в качестве элементов для фото- и электрохромных дисплеев.

Структура данного оксида представляет предельный случай структуры типа перовскита в следующем ряду: $A^0B^6+O_3$, $A^{1+}B^5+O_3$, $A^{2+}B^4+O_3$, где A^0 соответствует незанятому узлу решетки. С другой стороны, введение катионов металла натрия, лития, калия и др., приводит к образованию нестехиометричных вольфрамовых бронз A_xWO_3 ($0 < x < 1$), что можно представить как раствор металла A в матрице триоксида вольфрама. Электрофизические свойства перовскитов и бронз сильно отличаются, в то время как основным элементом структуры у них является кислородный октаэдр, внутри которого расположен катион переходного (как правило) металла.

Построенная на основе кислородного октаэдра решетка WO_3 обладает большой гибкостью, что отражается в сложном характере ее полиморфизма. Существуют четыре фазы WO_3 : триклинная (ниже -155 °С), моноклинная (до ~ 320 °С), ромбическая (до ~ 720 °С) и тетрагональная (вплоть до температуры возгонки). При этом наблюдаются полупроводниковые, сегнетоэлектрические и

антисегнетоэлектрические свойства. Кроме того, это соединение допускает устойчивость большого числа нестехиометрических фаз за счет образования кислородных вакансий.

В данной работе рассмотрено влияние вакансий кислорода на характер процессов электропереноса и оптического поглощения в тонких пленках триоксида вольфрама, полученных методом лазерного испарения исходного порошка в вакууме. Т.к. электрические свойства образцов определяются их структурой, все конденсаты для наших исследований можно разделить по структурному признаку на аморфные, квазиаморфные и поликристаллические.

На рис.1 показаны ИК спектры пропускания пленок триоксида вольфрама, сформировавшихся на подложке из монокристаллического кремния. Из рисунка видно как изменяется характер кривых для восстановленного и окисленного образца относительно исходного порошка в области $700 - 900$ cm^{-1} , что отвечает колебаниям связи $W-O$. После отжига в вакууме наблюдается смещение центра тяжести полосы поглощения в сторону более высоких частот, связанное с процессом кристаллизации пленки. Отчетливо проявляются два максимума поглощения вблизи 770 и 830 cm^{-1} . После отжига на воздухе происходит небольшое смещение этих максимумов в сторону меньших частот (750 и 810 cm^{-1}) и уси-

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

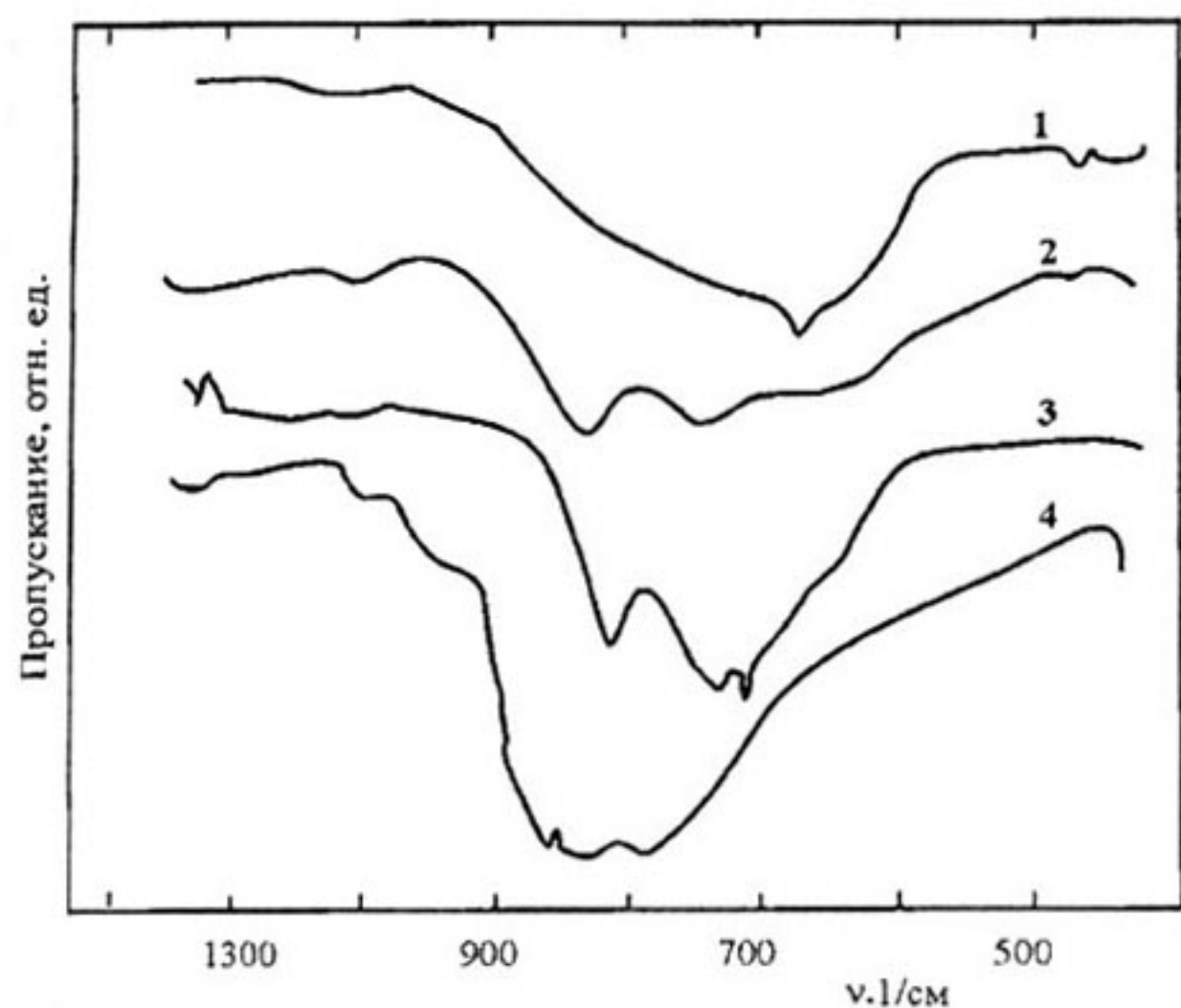


Рис. 1. ИК спектры пропускания образцов триоксида вольфрама.

1 – исходная пленка, полученная на полированной пластине кремния при температуре 600 К, 2 – тот же образец после отжига в вакууме при 700 К, 3 – тот же образец после отжига на воздухе при 700 К, 4 – исходный порошок.

ление поглощения вблизи 750 см^{-1} . На основе работы [1], где были изучены ИК спектры различных фаз кристалла WO_3 , можно утверждать, что закристаллизованная пленка нестехиометричного по кислороду оксида обладает моноклинной структурой зерен, а после окисления на воздухе переходит в триклинную модификацию.

Были также изучены спектры оптического поглощения в видимой области спектра. На рис. 2 показаны типичные зависимости оптической плотности от энергии фотона для исходной, закристаллизованной на воздухе, окрашенной электрически и восстановленной пленок. Из рисунка видно, что как кристаллизация на воздухе, так и начальная фаза кристаллизации в вакууме, приводят к смещению края области фундаментального поглощения ($h\nu > 3 \text{ эВ}$) в сторону меньших энергий. Максимум поглощения от наведенных центров для пленки, окрашенной электрически, находится при 1,43 эВ, а восстановленный образец обладает сложной полосой поглощения, которую можно разделить на два пика (кривая 4), соответствующих двум областям поглощения с максимумами при 1,45 и 0,81 эВ. Дальнейшая кристаллизация в вакууме приводит к

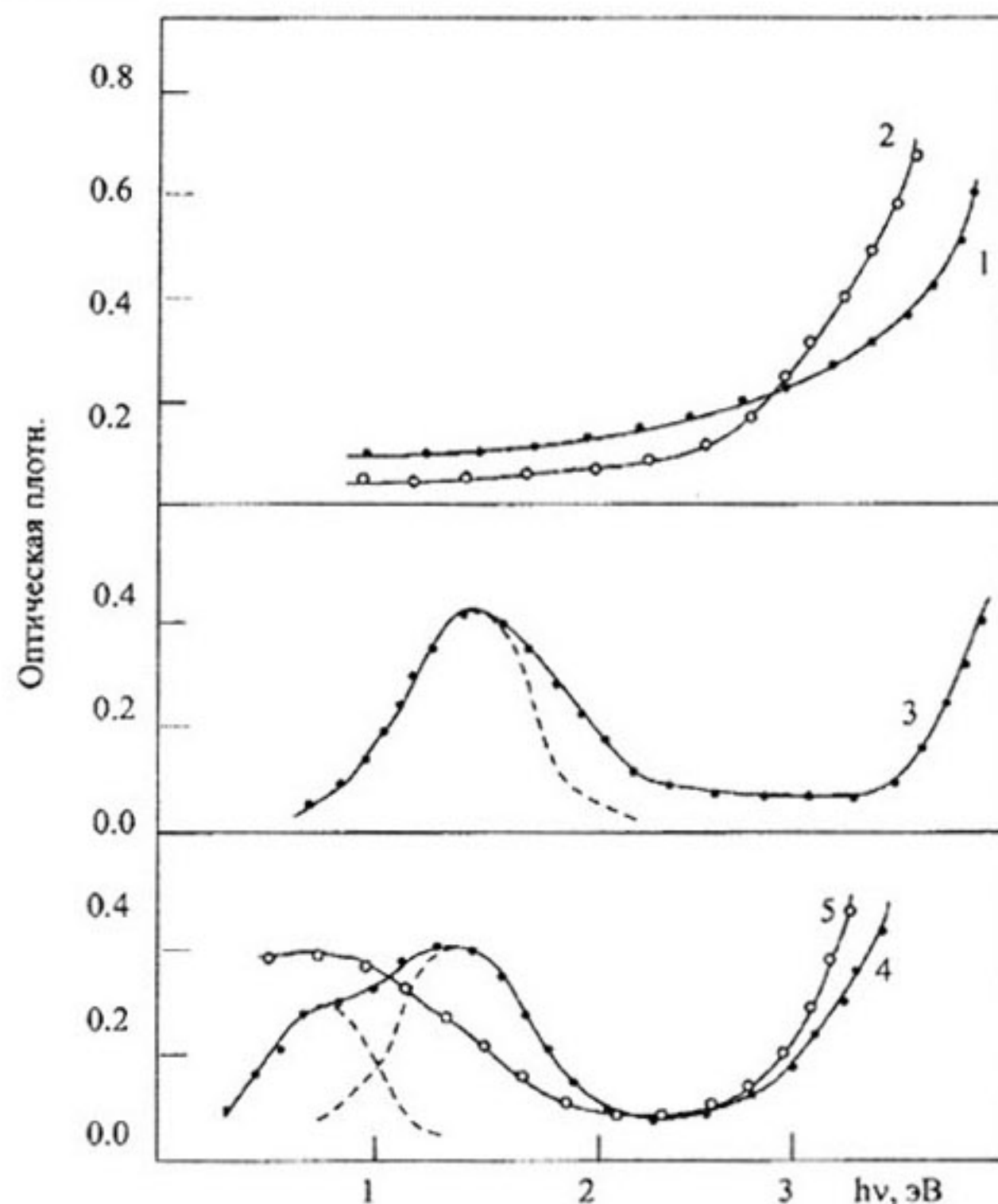


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от энергии фотонов для пленок WO_3 , подвергнутых различным воздействиям: 1 – исходный образец, 2 – после отжига на воздухе при 700 К, 3 – после прохождения электрического тока при относ. влажности 100 %, 4 – после отжига в вакууме при 600 К, 5 – после кристаллизации в вакууме.

усилению поглощения во второй области и ослаблению в первой (кривая 5).

Если считать, что вакансии кислорода формируют центры поглощения электромагнитного излучения в видимой области спектра по типу F- или F' центров, то количество таких центров окраски можно оценить, используя формулу Смакулы [2]:

$$N \cdot f = 0.87 \cdot 10^{17} \cdot \alpha_{\max} \cdot W_{1/2} \cdot n / (n^2 + 2)^2,$$

где N – число центров окраски в 1 см^3 , n – показатель преломления, α_{\max} – коэффициент поглощения в максимуме полосы, $W_{1/2}$ – полная ширина на уровне половины максимального значения, f – интенсивность осциллятора.

Результаты расчета параметров поглощения приведены в таблице. Значения n определялись эллипсометрическим методом, а для величины f использовались данные из работы [3]. Для определения $W_{1/2}$ и α_{\max} использовался экспериментальный график зависимости $\alpha(h\nu)$.

Параметры поглощения света центрами окраски в пленках триоксида вольфрама

Способ окрашивания	Область макс. поглощен., эВ	$W_{1/2}$, эВ	α , см^{-1}	f	n	N, см^{-3}
Электрический (аморфн. пл.)	1,43	0,91	$2,09 \cdot 10^4$	0,16	2,1	$5,29 \cdot 10^{20}$
Восстановлен. (аморфн. пл.)	1,45	0,81	$1,25 \cdot 10^4$	0,16	2,2	$2,94 \cdot 10^{20}$
Восстановлен. (поликрист. пл.)	0,81	0,42	$6,87 \cdot 10^3$	0,16	2,2	$8,4 \cdot 10^{19}$

Были также проведены измерения электрической проводимости на постоянном токе для образцов различной степени стехиометрии, полученных на кварцевой подложке с планарной конфигурацией электродов. На рис. 3 показаны графики изменения проводимости σ от температуры в координатах Аррениуса для квазиаморфной пленки WO_3 . Измерения проводились на воздухе в режиме нагрева. Первая кривая соответствует исходному об-

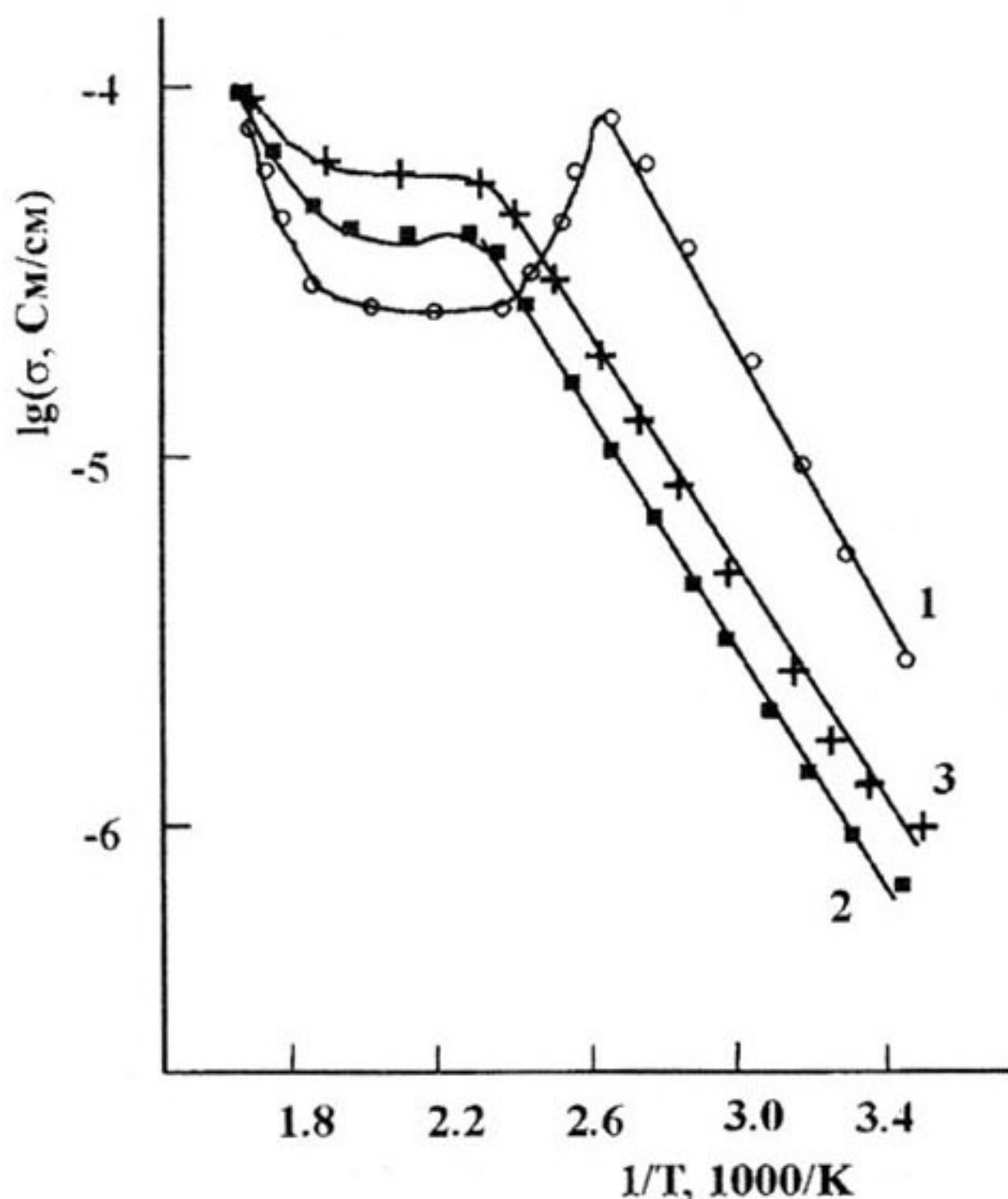


Рис. 3. Зависимость проводимости от температуры квазиаморфной пленки WO_3 , полученной при $T = 450 \text{ К}$. Цифры у кривых соответствуют очередности проведения экспериментов (режим нагрева).

разцу, полученному при температуре подложки 450 К . Начальный участок имеет вид отрезка прямой с наклоном, определяющим энергию активации E_a , которая для разных образцов изменяется от $0,4$ до $0,45 \text{ эВ}$. Рост проводимости происходит до 400 К , затем наблюдается спад, а в интервале $455 \div 555 \text{ К}$ - плато, за которым снова следует рост σ . Появление на температурной зависимости проводимости участка плато в режиме нагрева связано, по видимому, с компенсацией роста вероятности прыжка носителей заряда уменьшением их концентрации. Следующий нагрев показывает смещение всей кривой в сторону меньших значений проводимости и исчезновение участка спада. При этом энергия активации уменьшается до $0,3 - 0,35 \text{ эВ}$. Третья кривая мало отличается от второй, но сохраняется тенденция к увеличению σ как на прямолинейном участке роста, так и в области плато. Участок уменьшения проводимости на кривой 1 можно объяснить заполнением кислородных вакансий атомами кислорода, что приводит к связыванию квазисвободных электронов. Это подтверждается повторным нагреванием (кривая 2), где данный участок отсутствует, а также общим увеличением сопротивления образца.

Таким образом, рассмотрение вопроса влияния вакансий кислорода в решетке WO_3 на механизмы электрических и оптических явлений позволяет сделать следующие выводы:

1) восстановленные слои поликристаллического пленочного WO_3 относятся к моноклинной фазе, в то время как стехио-

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

метричные слои соответствуют триклинной модификации;

2) дефицит кислорода вызывает появление полос оптического поглощения с максимумами вблизи 1.45 и 0.81 эВ для аморфной и кристаллической фаз, соответственно.

3) электрическая проводимость слоев WO_3 контролируется кислородными вакансиями, количество которых варьируется в зависимости от давления кислорода и температуры; для нестехиометричных аморфных пленок WO_3 при атмосферном давлении заполнение вакансий начинается от 400 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiss A.B. Infrared vibrational frequencies of reduced tungsten oxide WO_3 ($1 \geq x > 0$) // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1975. V. 84. № 4. P. 393 - 407.

2. Фаунен Б.В. Электрохромные дисплеи на основе WO_3 // Дисплеи. М.: Мир. 1982. С. 228 - 266.

3. Лагздонс Ю.Л. Исследование центров окраски в электрохромных материалах на основе триоксида вольфрама // Оксидные электрохромные материалы: Сб. научн. тр. Рига. 1981. С. 117 - 127.