

- [1] Measor G.C., Afzulpurkar K.K. // Phal. Mag. 1964. V. 10. P. 1984; Chatterjee B. // Jhin Solid Films. 1977. V. 41. P. 227; Shanaberger M.R. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1964; Delmon B., Roman A. // J.C.J. FARADAY 1. 1973. V. 69. P. 941.
- [2] Борман В.Д., Пивоваров А.Н., Троян В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 458.
- [3] Борман В.Д., Гусев Е.П., Лебединский Ю.Ю., Троян В.И. Физика кластеров, сборник научных трудов ИТ СО АН СССР. Новосибирск, 1987.
- [4] Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
- [5] Kramer H.A. // Physica. 1940. N 7. P. 284-304.
- [6] Займан. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
- [7] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию  
10 октября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 2

26 января 1989 г.

06.2; 06.3

### ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР С $WO_3$

Б.Ш. Галямов, И.Е. Обвинцева,  
Ю.Е. Рогинская, М.И. Яновская

Объединение в единой планарной гетероструктуре (ГС) материалов с различным электрохимическим откликом на воздействие света и (или) потенциала для усиления характеристик индивидуальной компоненты или получения полифункционального устройства может иметь большое практическое значение. При этом желательно, чтобы в качестве внешнего покрытия таких ГС использовались коррозионностойкие материалы, например широкозонные оксиды переходных металлов.

Интересными оказались ГС с оксидами вольфрама и титана. Известно, что широкозонный оксид  $TiO_2$  - фотозлектрод с высоким квантовым выходом, но спектральной чувствительностью только в УФ-области [1]. Поликристаллические пленки  $WO_3$  являются оксидами, фоточувствительными в более длинноволновой области, но с низким КПД электрохимического преобразования солнечной энергии вследствие высокого положительного потенциала плоских зон [1, 2].

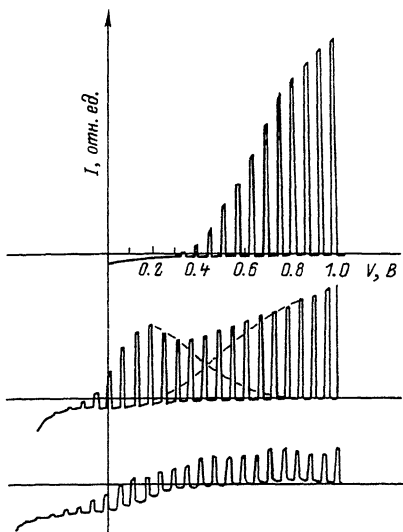


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики пленок  $WO_3$  (вверху) и ГС  $WT$  и  $TW$  (внизу) при периодическом освещении. Штриховой линией на зависимости фототока ГС  $WT$  показаны вклады от „фотогенераторов“  $TiO_2$  и  $WO_3$ .

Аморфные (и особенно гидратированные) пленки  $\alpha-WO_3$ , в отличие от кристаллического, имеют низкий квантовый выход, но обладают ярко выраженными электрохромными свойствами [2]. Однако  $\alpha-WO_3$  коррозионно не стоек.

Указанные недостатки лимитируют практическое использование этих оксидов. Обойти

эти ограничения позволяют ГС с  $WO_3$ .

Использование поликристаллических пленок  $TiO_2$  и  $WO_3$  в качестве коррозионностойких внешних покрытий на узкозонных полупроводниках, в частности на кремнии, показало, что повышение стойкости таких ГС сопровождается уменьшением фотоэлектрохимической активности преобразования солнечной энергии на полупроводнике [3, 4]. В то же время фоторазложение воды, энергетически запрещенное на кремнии, становится возможным на ГС  $n-Si-WO_3$  с электрохромным внешним покрытием благодаря необычному „обмену“ с участием протонов оксида неосновных носителей полупроводника на более высокоэнергетические дырки на границе электрода с электролитом [4]. ГС с электрохромной компонентой  $WO_3$ , но уже на кристаллической пленке  $TiO_2$ , является бифункциональной: наряду с электрохромными свойствами появляются и фотохромные, практически отсутствовавшие в индивидуальных компонентах такой ГС [5]. Фотоэлектрохимические свойства ГС с поликристаллическими компонентами  $TiO_2$  и  $WO_3$  (в дальнейшем обозначаемые  $TW$  или  $WT$ , где правый символ указывает внешнее покрытие) были рассмотрены в [6]. Оказалось, что на ГС  $WT$ , сформированной на вольфрамовой подложке, имеет место смещение спектральной чувствительности в более длинноволновую область, близкую к  $E_g WO_3$ , но с сохранением отрицательного потенциала плоских зон  $TiO_2$ .

В настоящей работе наряду с фотоэлектрохимическими свойствами ГС на основе  $WO_3$  и  $TiO_2$  проведено изучение их электрохромных свойств. Пленки получали гидролитическим разложением на титановой подложке спиртовых растворов алкоголятов металлов с последующей температурной обработкой [7]. Этот метод хорошо известен в практике нанесения оптических покрытий [8] и представляется

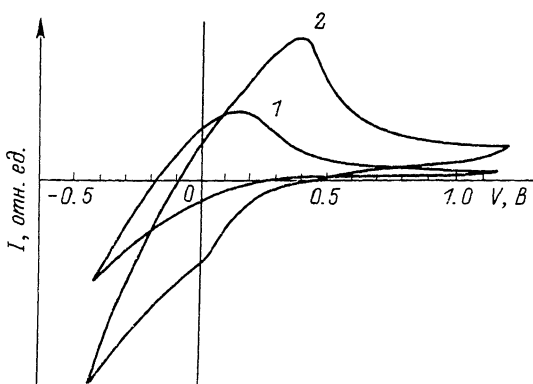


Рис. 2. Темновые квазистатические вольт-амперные характеристики аморфной пленки  $WO_3$  (1) и ГС  $TW$  (2). Скорость развертки потенциала  $0.1 \text{ В с}^{-1}$ .

перспективным для получения тонких пленок, в особенности при формировании ГС. Вольт-амперные характеристики снимались по обычной методике в электрохимической ячейке в однонормальном растворе серной кислоты. Электрод облучался прерывистым светом ксеноновой лампы через монохроматор. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Зависимости фототока от электродного потенциала в условиях периодического освещения поликристаллической пленки  $WO_3$ , ГС  $WT$  и  $TW$  представлены на рис. 1. Полученные результаты в целом согласуются с рассмотренными в [6], согласно которым эквивалентная схема ГС  $WT$  может быть представлена в виде двух параллельно соединенных фотогенераторов  $WO_3$  и  $TiO_2$ . Основное отличие от результатов [6] заключается в том, что в рассматриваемой здесь ГС при анодной поляризации имеет место последовательное „выключение“ фотогенератора  $TiO_2$  и „включение“  $WO_3$ . Совместная фотогенерация возможна только при облучении светом с энергией кванта, превышающей  $E_g TiO_2$ , и в узком интервале потенциалов вблизи  $0.5 \text{ В}$ , что подтверждается измерениями спектральных характеристик ГС  $WT$  ниже и выше этого потенциала. Фототоки ГС  $TW$  заметно уступают аналогичным параметрам как поликристаллических пленок  $WO_3$ , так и ГС  $WT$ .

На рис. 2 представлены темновые вольт-амперные характеристики ГС  $TW$ . Видно, что имеет место заметное увеличение темнового тока ГС по сравнению не только с кристаллическим, но и аморфным электрохромным  $\alpha-WO_3$ . Так как в указанном диапазоне потенциалов токи характеризуют электрохимические явления, в основном связанные с процессами окрашивания - обесцвечивания, можно сделать заключение, что планарные ГС, сформированные из электрохимически плохо окрашиваемых, но коррозионностойких поликристал-

лических пленок  $TiO_2$  и  $WO_3$ , становятся электрохромными. Наличие электрохромного эффекта на этих ГС непосредственно контролировалось по изменению оптической плотности.

Этот неожиданный результат, а также рассмотренное выше „выключение“ фотогенератора  $TiO_2$  объясняется с единой позиции тем, что в исследуемых ГС внешний оксид при достижении определенных потенциалов оказывается свободным от пространственного заряда. В фотоэлектроде  $WT$  это связано с переходом в состояние плоских зон оксида  $TiO_2$ , в ГС  $TW$  - переходом типа полупроводник-металл в  $WO_3$  [9]. Такое идеализированное рассмотрение может оказаться недостаточным, если на гетерогранице образуются диффузионные слои промежуточного состава или гетерополивольфрамовые соединения.

Таким образом, управляя технологией нанесения пленок  $WO_3$  и соответствующим подбором компоненты ГС можно, в принципе, получить коррозионностойкие электро- и фотохромные ГС, фотоэлектроды для преобразования солнечной энергии (а также „электрохимические транзисторы“ и pH-датчики растворов [10]). Оксиды вольфрама проявляют удивительную способность к образованию ГС с интересными свойствами, и поиск новых композиций с  $WO_3$  может привести к созданию полифункциональных устройств с неожиданными и важными для практики свойствами.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
- [2] Reichman B., Ward A.J. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 12. P. 2133-2139.
- [3] Кулак А.И., Позняк С.К. // Поверхность. 1985. № 5. С. 85-89.
- [4] Галямов Б.Ш., Обвинцева И.Е., Рогинская Ю.Е. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 3. С. 253-256.
- [5] Ohtani B., Atsumi T., Nishimoto S.-I., Kagiyu T. // Chem. Lett. 1988. N 2. P. 295-298.
- [6] Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 1. С. 83-89.
- [7] Обвинцева И.Е., Яновская М.И., Кучейко С.И., Шифрина Р.Р., Турова Н.Я. // Неорг. материалы. 1988. Т. 24. № 5. С. 790-794.
- [8] Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Наука, 1971, с. 325.
- [9] Галямов Б.Ш., Рогинская Ю.Е. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, В. 3. С. 280-283.
- [10] Natan M.J., Mallouk T.E., Wrighton M.S. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N3. P.648-654.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступило в Редакцию  
5 октября 1988 г.