

Таким образом, в процессе трехлетнего наблюдения мы не выявили негативного влияния интенсивных спортивных тренировок на здоровье и функциональное состояние организма младших школьников. Более того, регулярные занятия спортивной гимнастикой оказывают выраженное стимулирующее влияние на развитие таких психофизиологических функций, как объем внимания и скорость реагирования, способствуют оптимизации характера вегетативного регулирования и увеличению адаптационных резервов детского организма. Однако на начальных этапах школьного обучения у многих юных гимнастов развивается напряжение регуляторных механизмов, и появляются признаки снижения умственной работоспособности, что указывает на необходимость дифференцированного подхода к планированию учебных и физических нагрузок для таких первоклассников.

Литература

1. Баевский, Р. М. Анализ variability сердечного ритма при использовании различных электрокардиографических систем: методические рекомендации / Р. М. Баевский, Г. Г. Иванов, Л. В. Чирейкин. – М., 2002. – 43 с.
2. Жданова, Л. А. Роль адаптационных реакций в формировании здоровья школьников / Л. А. Жданова, Т. В. Руссова // Российский педиатрический журнал. – 1999. – № 2. – С. 52-56.
3. Иванов, В. И. Оценка психофизиологического состояния организма человека («Статус ПФ») / В. И. Иванов, Н. А. Литвинова, М. Г. Березина. – Роспатент. – М., № 2001610233 от 5.03.2001. – 50 с.
4. Игишева, Л. Н. Оценка функционального состояния организма с помощью программно-технического комплекса ORTOPLUS: Методическое руководство / Л. Н. Игишева, А. Р. Галеев. – Кемерово, 2000. – 30 с.
5. Казин, Э. М. Основы индивидуального здоровья человека / Э. М. Казин, Н. Г. Блинова, Н. А. Литвинова. – М.: Владос, 2000. – 192 с.
6. Спортивная гимнастика / под ред. Ю. К. Гаввердовского, В. М. Смолевского. – М.: ФиС, 1987. – 328 с.
7. Укран, М. Л. Спортивная гимнастика / М. Л. Укран. – М.: ФиС, 1979. – С. 24-54.
8. Хрипкова, А. Г. Возрастная физиология и школьная гигиена / А. Г. Хрипкова, Н. В. Антропова, Д. А. Фарбер. – М.: Просвещение, 1990. – 319 с.

ХИМИЯ

УДК 544.032

С. В. Бин, Н. В. Борисова, Э. П. Суrowой, И. В. Титов

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК WO₃

Синтез перспективных материалов, создание на их основе многослойных гетерогенных систем, выяснение корреляции между составом, структурой и свойствами соединений в зависимости от условий их приготовления, изучение физико-химических свойств, а также природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, 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 (благодаря комплексу положительных свойств) привлекают внимание исследователей различного профиля [1–6]. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев (систем отображения информации, в которых происходят обратимые изменения

цвета материала под действием электрического тока или излучения) [1–3], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров (устройств, позволяющих управлять коэффициентом отражения и поглощения) [4], сенсоров для контроля содержания оксидов азота в атмосфере [5, 6]. В качестве основных регулирующих (регистрирующих) элементов 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 [7]. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на электрофизические свойства пленок оксида вольфрама (VI), ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования указанных свойств систем на основе оксида вольфрама (VI).

В настоящей работе, которая является продолжением проводимых в нашей лаборатории исследований природы и закономерностей процессов в индивидуальных и гетеросистемах на основе оксида вольфрама (VI) до, в процессе и после индивидуального и комплексного воздействия различных энергетических факторов, представлены результаты систематических исследований кинетических закономерностей протекания тока в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ в зависимости от величины (в диапазоне ± 10 В) и полярности внешнего поля, толщины слоев WO_3 (в интервале 20–100 нм), времени выдержки с момента приготовления образцов до начала измерения (от 2 до 180 часов), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284 - 59).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили пленки оксида вольфрама (VI). В качестве электродов была выбрана медь. Медь относится к группе полублагородных металлов, которые имеют положительное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации только в отсутствие кислорода [8], работа выхода Cu [9, 10] меньше работы выхода WO_3 (n-типа) [10], что является необходимым условием для создания омического контакта.

Для измерения тока релаксации в системе $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянную (либо фторопластовую) пластины (площадью $0,013 \pm 0,03 \text{ м}^2$, которые предварительно обрабатывали концентрированной азотной кислотой, раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной серной кислоте, кипятили в дистиллированной воде, сушили) через маску с зазором 0,2 мм методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) на установке вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» наносились медные электроды толщиной ~100 нм. Размер зазора между электродами контролировался при помощи микроскопа. Через маску поверх электродов наносилась пленка WO_3 толщиной ~20–90 нм. Исходными материалами служили мелкокристаллический порошок WO_3 (марки «Ч») и пластинка Cu (марки «Ч»). В качестве материала испарителя использовали молибденовую пластинку толщиной 0,3 мм. Перед испарением лодочку протирали спиртом и подвергали «прокаливанию» в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Лодочку-испаритель устанавливали строго горизонтально, закрепляя в зажимах тоководов. Температура подложек в процессе нанесения пленок составляла 293 К.

Толщину пленок WO_3 определяли гравиметрическим [8, 11] (основанным на определении приращения массы Δm подложки после нанесения на нее пленки), спектрофотометрическим (используя двухлучевой спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и микроскопическим методами [8]. Взвешивание производили на весах ВЛР-200 с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г. Толщину пленок рассчитывали по формуле:

$$d_n = \Delta m / F_n \cdot \rho_m, \quad (1)$$

где Δm – приращение массы подложки после нанесения на нее пленки, F_n – площадь пленки на подложке, ρ_m – удельная масса нанесенного вещества.

Измерения тока релаксации оксида вольфрама (VI) проводили в атмосферных условиях на экспериментальном комплексе «Электрофизика» (рис. 1). 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.

Результаты и обсуждение

В результате систематических исследований закономерностей релаксации тока в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ 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 измерения тока, материала подложки на кинетических кривых, измеренных для исследуемых образцов при включении внешнего напряжения, наблюдаются три участка: резкое увеличение тока до определенного значения (начальный максимум), участок уменьшения тока до постоянного значения и стационарный участок. На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые релаксации темнового тока системы $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенной на стеклянную подложку, при включении и выключении внешнего напряжения.

Видно, что в результате воздействия внешнего напряжения запасаения энергии электрического поля в образце не наблюдается (после выключения внешнего напряжения ток релаксирует до нулевого значения). Необходимо отметить, что для систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, полученных в одних и тех же контролируемых условиях с одинаковыми по толщине пленками WO_3 , кинетические кривые релаксации темнового тока совпадают.

По стационарным значениям тока для каждого из исследованных образцов строились вольт-амперные характеристики (ВАХ). Установлено, что ВАХ независимо от толщины пленок WO_3 и времени хранения их после приготовления систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ в используемом диапазоне внешних напряжений линейны. На рис. 2 представлены ВАХ систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ с пленками WO_3 различной толщины. Видно, что стационарные значения тока релаксации в значительной степени зависят от толщины пленок WO_3 . Причем, при изменении толщины пленок WO_3 наблюдается как увеличение, так и уменьшение значений стационарного тока релаксации.

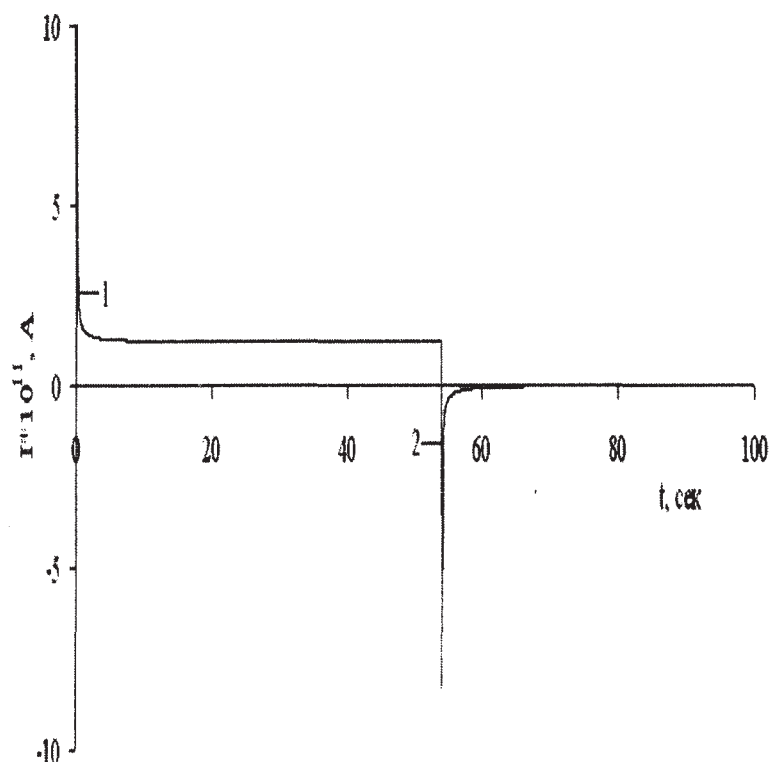


Рис. 1. Кинетические кривые релаксации темнового тока системы $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенной на стеклянную подложку, при включении (1) и выключении (2) внешнего напряжения (U), $d_{(\text{WO}_3)} = 20 \text{ нм}$, $U = 6 \text{ В}$

Ранее [7; 11; 12] было установлено, что тонкие пленки различных материалов в зависимости от их толщины в значительной степени изменяют свои оптические и электрические свойства, а при определении, например, толщины металлических пленок используется зависимость электрического сопротивления металлов от толщины. В настоящей работе были предприняты исследования влияния толщины наноразмерных пленок WO_3 на кинетические закономерности изменения темнового тока и величину

стационарного тока релаксации, в зависимости от величины и полярности внешнего напряжения для систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенных на стеклянные подложки в атмосферных условиях при температуре 293 К. Было установлено, что форма кинетических кривых тока релаксации систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянных подложках с изменением толщины пленок WO_3 практически не меняется, а значения стационарного тока зависят от толщины пленок WO_3 аномальным образом [12].

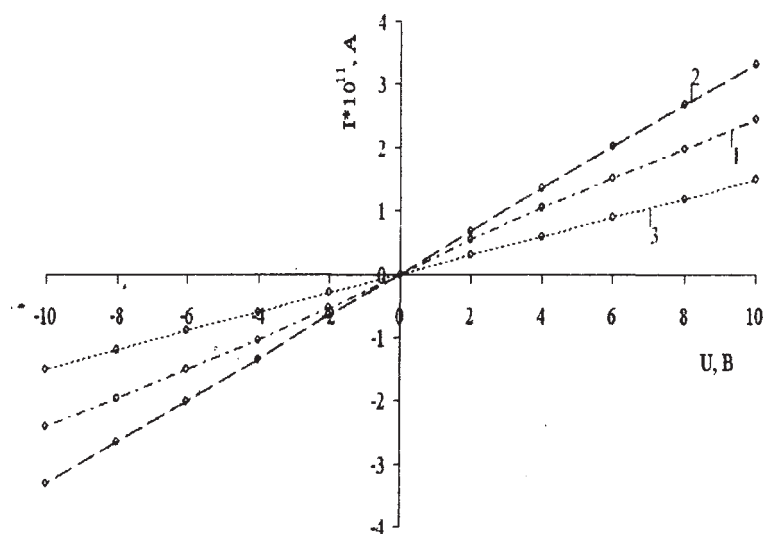


Рис. 2. ВАХ систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянных подложках, с разными по толщине (d) пленками WO_3 . 1 - $d = 30 \text{ нм}$, 2 - $d = 40 \text{ нм}$, 3 - $d = 60 \text{ нм}$ (время хранения образцов – два часа после их приготовления)

На рис. 3 представлены кривые зависимостей стационарного тока систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ от толщины пленок WO_3 при разных величинах внешнего напряжения. Видно, что кривые имеют максимум тока при толщине пленок $\text{WO}_3 \approx 35$ нм, который становится более выраженным с увеличением внешнего напряжения. При этом значения стационарного тока систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ с пленками WO_3 меньшей толщины оказались выше значений стационарного тока систем с более толстыми пленками WO_3 .

Ранее [3; 13] было установлено, что хранение в атмосферных условиях систем « $\text{Cu}-\text{WO}_3$ » и « WO_3-Cu », приготовленных на стеклянных подложках, приводит к частичному изменению их оптических свойств. В настоящей работе были приняты исследования влияния времени хранения систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ на стеклянных подложках с пленками WO_3 разной толщины в атмосферных условиях при температуре 293 К на закономерности релаксации тока при различных внешних напряжениях. Было установлено, что независимо от толщины пленок WO_3 системы $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ на стеклянных

подложках релаксируют в течение ~ 48 часов после их приготовления. При этом значения стационарного тока систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ уменьшаются до некоторой постоянной величины и не зависят от времени дальнейшего их хранения, а максимум на кривых зависимости «стационарный ток – толщина» (рис. 3) для пленок WO_3 толщиной 35 нм сохраняется и становится еще более ярко выраженным.

В качестве основных причин вызывающих наблюдаемые изменения стационарных значений тока релаксации в процессе хранения систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ были выделены следующие [3; 12–14]:

- 1) стабилизация наноразмерных пленок WO_3 ;
- 2) взаимодействие наноразмерных пленок WO_3 с медными электродами;
- 3) взаимодействие поверхности пленок WO_3 и пленок меди (электродов) с ингредиентами окружающей среды;
- 4) участие стеклянной подложки в процессе переноса носителей заряда в системах $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$.

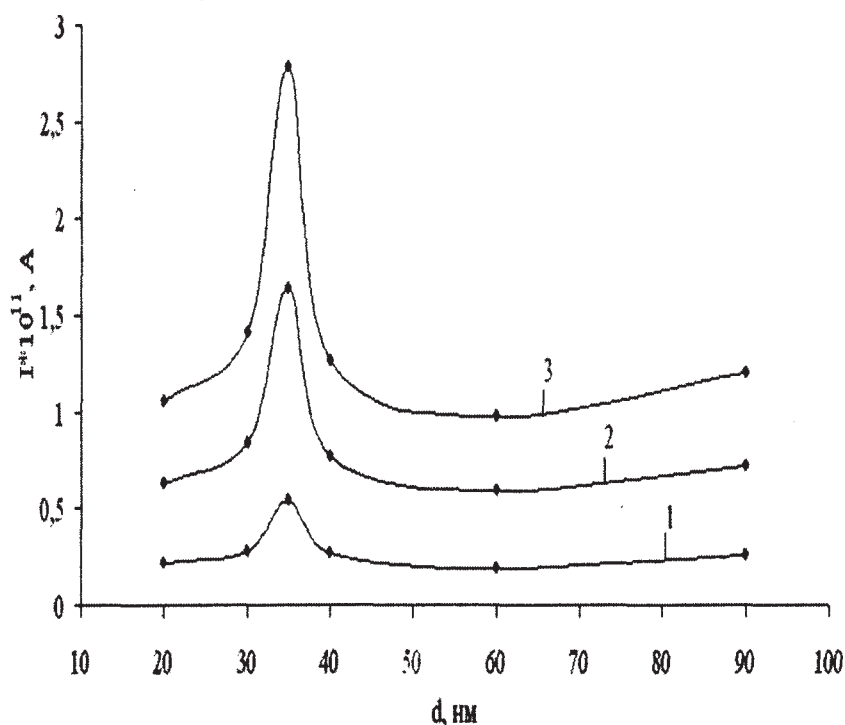


Рис. 3. Зависимость значений стационарного тока для систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ от толщины (d) пленок WO_3 при различных внешних напряжениях (U): 1 – $U=2$ В, 2 – $U=6$ В, 3 – $U=10$ В (время хранения систем 48 часов)

Для выяснения влияния материала подложки, используемой для приготовления образцов, на закономерности релаксации темнового тока в наноразмерных пленках WO_3 разной толщины провели параллельные измерения кинетических кривых тока релаксации двух групп систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ и $\text{Cu}-\text{стекло}-\text{Cu}$ непосредственно после их приготовления, а также через фиксированные значения времени.

В результате были установлены следующие экспериментальные факты: во-первых, значения стационарного тока релаксации для систем $\text{Cu}-$

стекло – Cu с течением времени не меняется (рис. 4, кривая 3); во-вторых, ток релаксации для систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ выше, чем для систем $\text{Cu}-\text{стекло}-\text{Cu}$ при времени хранения их до двух часов (рис. 4, кривая 4); в-третьих, значения стационарного тока в процессе хранения систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ в течение 48 часов уменьшаются до величины незначительно превышающей значения тока в системах $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ за исключением аномального максимума тока для систем $\text{Cu}-\text{WO}_3-\text{Cu}$ при толщине пленок $\text{WO}_3 \approx 35$ нм.

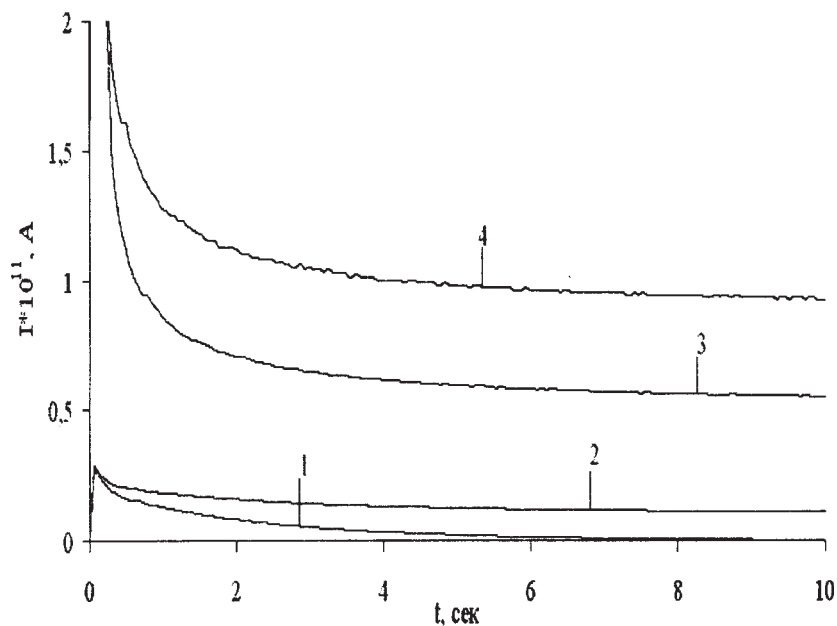


Рис. 4. Кинетические кривые релаксации тока систем Cu – фторопласт – Cu (1), Cu – WO_3 – Cu на фторопластовой подложке $d_{(\text{WO}_3)} = 40$ нм (2), Cu – стекло – Cu (3), Cu – WO_3 – Cu на стеклянной подложке $d_{(\text{WO}_3)} = 60$ нм (4). Внешнее напряжение $U=6$ В.

Время хранения систем – два часа после приготовления

Одновременно для сравнения и исключения влияния подложки из стекла были приготовлены системы Cu – фторопласт – Cu и Cu – WO_3 – Cu (на подложках из фторопласта 4), а также проведены измерения кинетических кривых релаксации тока непосредственно после их приготовления и через заданные промежутки времени. Было установлено, что релаксация тока до нулевого значения в системах Cu – фторопласт – Cu завершается в течение 10 с (рис. 4, кривая 1).

Для систем Cu – WO_3 – Cu , нанесенных на фторопластовые подложки и измеренных непосред-

ственно после их приготовления (также как и на стеклянных подложках), на кинетической кривой тока релаксации (рис. 4, кривая 2) наблюдаются три участка. Видно, что для систем Cu – WO_3 – Cu , нанесенных на фторопластовые подложки, имеет место изменение формы кинетических кривых релаксации тока – начальный максимум тока релаксации значительно меньше, чем для систем Cu – WO_3 – Cu , нанесенных на стеклянные подложки (рис. 1 и рис. 4, кривая 4).

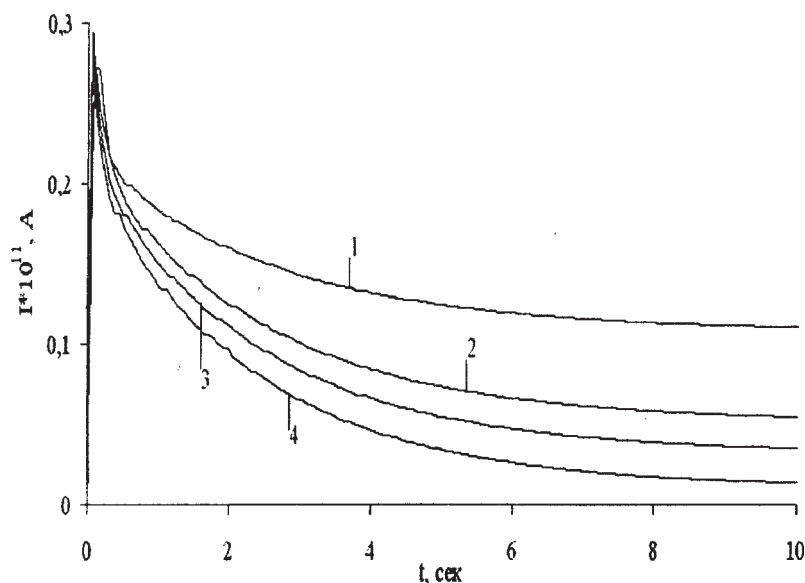


Рис. 5. Зависимость тока релаксации от времени хранения (τ) системы Cu – WO_3 – Cu на фторопластовой подложке: 1 – $\tau = 2$ часа, 2 – $\tau = 24$ часа, 3 – $\tau = 48$ часов, 4 – $\tau = 144$ часа. Внешнее напряжение $U=6$ В. $d_{(\text{WO}_3)} = 40$ нм

В процессе хранения систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, приготовленных на фторопластовых подложках, значения стационарного тока продолжают уменьшаться и по истечении 48 часов (рис. 5) в отличие от систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенных на стеклянные подложки. Обнаруженные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при хранении в атмосферных условиях в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ протекают необратимые постпроцессы, которые наряду с изменением оптических свойств [10,14] оказывают влияние на кинетические закономерности релаксационного тока.

Выводы

1. В результате воздействия внешнего напряжения в диапазоне ± 10 В запаса энергии в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ не наблюдается.
2. Значения стационарного тока в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ зависят от толщины пленки WO_3 . Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок $\text{WO}_3 \approx 35$ нм.
3. Установлено влияние материала подложки на кинетические закономерности тока релаксации в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$.
4. В результате постпроцессов релаксация систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянных носителях завершается через ~ 48 часов, а на фторопластовых носителях через ~ 180 часов.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

Литература

1. 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.
2. Гуревич, Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
3. Направленное регулирование фоточувствительности окиси вольфрама / Э. П. Суrowой, М. М. Хамитов, М. А. Шустов, А. В. Баранников // Бессеребряные и необычные фотопроцессы: тезисы докл. III Всесоюз. конф. – Вильнюс, 1980. – С. 199–200.
4. Лусис, А. Р. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства / А. Р. Лусис, Я. Я. Клеперис // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 10. – С. 1450–1455.
5. Maosong, Tong. WO_3 thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to NO_2 / Tong Maosong, Dai Guorui // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 2535–2538.
6. Giulio, M. DI. Sputter deposition of tungsten trioxide for gas sensing applications / M. DI Giulio, D. Manno // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1998. – V. 9. – P. 317–322.
7. Метфессель, С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение / С. Метфессель. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 272 с.
8. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
9. Суrowой, Э. П. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия / Э. П. Суrowой, И. В. Титов, Л. Н. Бугерко // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 2. – С. 79–83.
10. Фоменко, В. С. Эмиссионные свойства материалов / В. С. Фоменко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
11. Минайчев, В. Е. Нанесение пленок в вакууме / В. Е. Минайчев // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
12. Бин, С. В. Измерение электропроводности пленок WO_3 в зависимости от их толщины / С. В. Бин, И. В. Борисова, И. В. Титов // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 421–424.
13. Борисова, Н. В. Влияние светового излучения на системы « $\text{WO}_3 - \text{Cu}$ » / Н. В. Борисова, И. В. Титов, Э. П. Суrowой // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 179–181.
14. Борисова, Н. В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термообработки / Н. В. Борисова, Э. П. Суrowой, И. В. Титов // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 2. – С. 67–72.