

1987. – 143 с.
12. Surovoy E. P., Borisova N. V., Titov I. V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 - 341.
  13. Андреев В. Н., Никитин С. Е. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755 - 758.
  14. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Изв. ВУЗов «Химия и хим. технол.» 2007. Т. 50. № 12. С. 58 - 63.
  15. Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Пармон В. Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. С. 138 - 179.
  16. Порай - Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука, 1974. – 232 с.
  17. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856 – 1860.
  18. Гончаров И. Б., Фиалко У. Ф. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1610 - 1617.
  19. Борисова Н. В., Суровой Э. П., Титов И. В. // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 - 21.
  20. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120 - 2125.
  21. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 99 - 103.
  22. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
  23. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. 1976. – 400 с.
  24. Волькенштейн Ф. Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука. 1972. – 399 с.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК $\text{WO}_3$ С АММИАКОМ

Л.Н. Бугерко, С.П. Говорина, Т.Ю. Кожухова, Т.М. Заиконникова

*Методами оптической спектроскопии и гравиметрии установлено, что при взаимодействии наноразмерных пленок оксида вольфрама (VI) толщиной ( $d = 2-180$  нм) с газообразным аммиаком обнаружено уменьшение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 300 - 450$  нм с максимумом при  $\lambda = 350$  нм и смещение края полосы поглощения пленок  $\text{WO}_3$  до  $\lambda = 320$  нм. Установлены кинетические закономерности и основные причины наблюдаемых эффектов. Предложен механизм превращения пленок  $\text{WO}_3$  включающий: формирование в процессе их приготовления центров  $[(V_a)^{2+} e]$ , диссоциативную химическую адсорбцию аммиака, включающую взаимодействие центров  $[(V_a)^{2+} e]$  с атомами азота.*

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка перспективных для науки и практики полифункциональных материалов, изучение их физико-химических свойств, выяснение корреляций между составом, структурой и свойствами соединений представляют значительный интерес для физики и химии твердого тела. В настоящее время значительное внимание исследователей и технологов различного профиля привлекают ультрадисперсные (наноразмерные) материалы [1 - 5]. Изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов представляет интерес в связи с необходимостью создания прочного физико-химического фундамента наноструктурированного состояния вещества, которая будет служить надежной научной базой для получения новых функциональных материалов, обладающих полезными для практического использования свойствами. Оксид

вольфрама (VI) и системы на его основе благодаря комплексу положительных свойств могут найти применение в различных областях науки и техники [6 - 18]. В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях оксида вольфрама (VI) различной толщины находящихся в контакте с газообразным аммиаком.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких ( $d = 2-180$  нм) пленок оксида вольфрама (VI) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [17 - 20]. В качестве испарителя использовали молибденовые лодочки, толщиной  $d = 3 \cdot 10^{-4}$  м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя

до подложки составляет 8...9 см. Подложки подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [17 - 20]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 - 1100 нм.

Толщину пленок  $WO_3$  определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [17 - 19]. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы ( $\Delta m$ ) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной  $h = 0,1$  мм) после нанесения на нее пленки алюминия. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне  $\pm 0,1^\circ C$  составляла  $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} \dots 1 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Среднюю толщину пленки после взвешивания рассчитывали по формуле:

$$d_n = \Delta m / F_n \cdot \rho_m,$$

где  $\Delta m$  – приращение массы кварцевого резонатора после нанесения пленки алюминия,  $F_n$  – площадь пленки на подложке,  $\rho_m$  – удельная масса нанесенного вещества [17, 18].

Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы помещали в экспериментальную ячейку и подвергали воздействию газообразного аммиака в течение 1-60 минут при температуре 293 К. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака на образцы осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок оксида вольфрама (VI) до, в процессе и после хранения в атмосфере аммиака при  $T=293$  К было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до взаимодействия с аммиаком существенно зависят от их толщины. На рисунке 1 представлены спектры зеркального отражения пленок оксида вольфрама (VI) разной толщины. По мере уменьшения толщины пленок  $WO_3$  постепенно перестают проявляться характерные для оксида

вольфрама (VI) полосы отражения и поглощения [9, 12 – 15, 17]. Для пленок  $WO_3$  толщиной менее 2 нм наблюдается практически бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне  $\lambda = 190 - 1100$  нм.

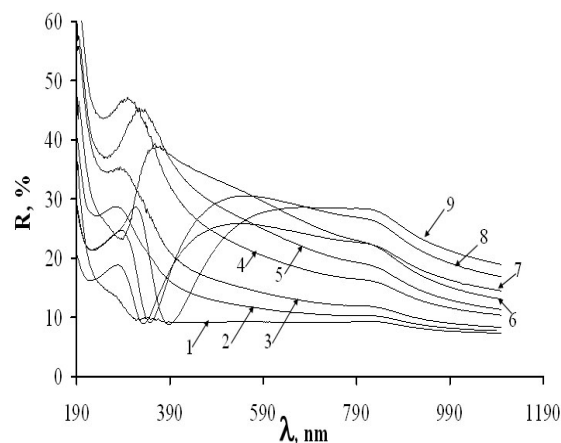


Рисунок 1. Спектры зеркального отражения пленок  $WO_3$  разной толщины: 1) 2 нм; 2) 12 нм; 3) 23 нм; 4) 33 нм; 5) 50 нм; 6) 72 нм; 7) 100 нм; 8) 120 нм; 9) 150 нм

Из рисунка видно, что по мере увеличения толщины в диапазоне  $d = 2 - 150$  нм отражательная способность пленок  $WO_3$  в интервале длин волн  $\lambda = 400 - 1100$  нм последовательно возрастает. Коэффициент отражения в интервале  $\lambda = 260 - 400$  нм с увеличением толщины пленок  $d = 2 - 35$  нм растет, а при дальнейшем увеличении толщины  $d = 35 - 150$  нм падает. В результате хранения слоев  $WO_3$  разной толщины в атмосфере газообразного аммиака спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения оптических свойств, а также предельные значения изменений оптической плотности или коэффициента отражения в максимумах полос поглощения и отражения после воздействия на образцы аммиака зависят от первоначальной толщины пленок  $WO_3$  и времени воздействия.

На рисунке 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок  $WO_3$  толщиной  $d = 11$  нм до и после хранения в атмосфере аммиака. Видно, что в процессе хранения пленок  $WO_3$  в атмосфере газообразного аммиака при температуре  $T = 293$  К наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 300 - 500$  нм с максимумом при  $\lambda = 350$  нм (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра). Было установлено, что полоса поглощения в диапазоне  $\lambda = 300 -$

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК WO<sub>3</sub> С АММИАКОМ

500 нм с максимумом при  $\lambda = 350$  нм связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном [ $V_a^{2+} e$ ] (аналог F-центра).

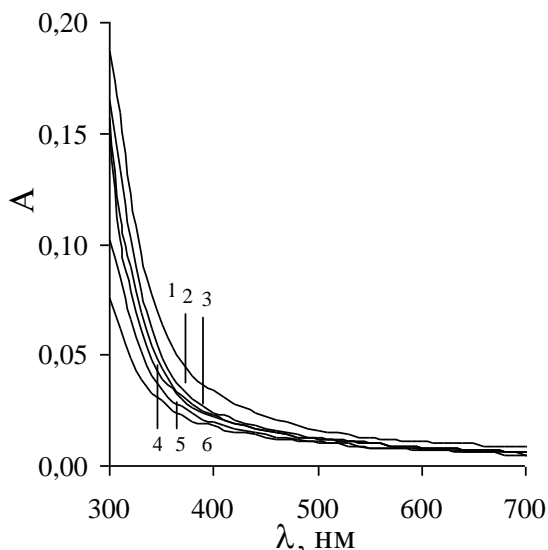


Рисунок 2. Спектр поглощения WO<sub>3</sub> ( $l = 11$  нм) до и после взаимодействия с аммиаком: 0 мин (1), 1 мин (2), 5 мин (3), 15 мин (4), 30 мин (5), 60 мин (6)

По мере увеличения толщины пленок оксида вольфрама (VI) (вплоть до 180 нм) при постоянной температуре ( $T = 293$  К) и времени хранения в атмосфере аммиака, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок оксида вольфрама (VI) возрастают.

Для выяснения закономерностей взаимодействия пленок оксида вольфрама (VI) с газообразным аммиаком (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения до и после хранения пленок оксида вольфрама (VI) разной толщины в атмосфере аммиака) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения  $\alpha = f(\tau)$ . Для построения кинетических кривых в координатах  $\alpha = f(\tau)$  был применен следующий подход. На основании анализа спектров поглощения и отражения до и после хранения пленок оксида вольфрама (VI) разной толщины в атмосфере аммиака для построения кинетических кривых  $\alpha = f(\tau)$  был выбран диапазон длин волн  $\lambda = 300 - 500$  нм, в котором при  $\lambda = 350$  нм имеет место поглощение, обусловленное центром [ $V_a^{2+} e$ ]. Оп-

тическая плотность ( $A_{обр.}$ ) пленки WO<sub>3</sub> зависит от времени хранения в атмосфере аммиака, а при определенном времени хранения будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя WO<sub>3</sub> ( $A_1$ ) и продукта взаимодействия центра [ $V_a^{2+} e$ ] с аммиаком ( $A_2$ ):

$$A_{обр.} = A_1 + A_2$$

текущие оптические плотности пленок WO<sub>3</sub> ( $A_1$ ) и продукта взаимодействия центра [ $V_a^{2+} e$ ] с аммиаком ( $A_2$ ) можно представить в следующем виде:

$$A_1 = A_1^1 (1 - \alpha),$$

$$A_2 = A_2^1 \alpha,$$

где  $A_1^1$ ,  $A_2^1$  – предельные значения оптической плотности пленки WO<sub>3</sub> при  $\lambda = 350$  нм до и после хранения в атмосфере аммиака соответственно

В итоге получаем следующее выражение для степени превращения пленки оксида вольфрама (VI):

$$A_{обр.} = A_1^1 (1 - \alpha) + A_2^1 \alpha,$$

$$\alpha = (A_1^1 - A_{обр.}) / (A_1^1 - A_2^1)$$

Известно [21 – 23], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание. При прохождении через границы нескольких сред (воздух – оксид вольфрама (VI) – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления ( $n$ ), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна ( $R$ ) будет складываться из нескольких составляющих:

$$R = R_1 + R_2 + R_3,$$

где  $R_1$  – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – оксид вольфрама,  $R_2$  – зеркально отраженная световая волна от границы оксид вольфрама – стекло,  $R_3$  – зеркально отраженная световая волна от границы стекло – воздух.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих

$$A = A_{обр.} + A_{отр.} + A_{рас.},$$

где  $A_{обр.}$  – значение оптической плотности образца;  $A_{отр.}$  – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца;  $A_{рас.}$  – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Специальными исследованиями было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок оксида вольфрама (VI) пренебрежимо мало по сравнению с зеркаль-

ным отражением и, как следствие,  $A_{рас.}$  можно считать  $\approx 0$ . Тогда

$$A = A_{обр.} + A_{отр.}$$

$$A = \lg I_{пад.} / I_{прош.} = \lg I_{пад.} - \lg I_{прош.},$$

$$\lg I_{прош.} = \lg I_{пад.} - A.$$

Коэффициент зеркального отражения

$$R = I_{отр.} / I_{пад.}; I_{отр.} = R \cdot I_{пад.}$$

$$A_{образца} = \lg I_{вход.} / I_{прош.} = \lg I_{вход.} - \lg I_{прош.}$$

где  $I_{пад.}$ ,  $I_{прош.}$ ,  $I_{отр.}$ ,  $I_{вход.}$  – интенсивность падающего, прошедшего, отраженного и входящего в образец света.

$$I_{пад.} = I_{вход.} + I_{отр.}$$

$$I_{вход.} = I_{пад.} - I_{отр.} = I_{пад.} (1 - R).$$

После преобразований формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{обр.} = A + \lg(1 - R).$$

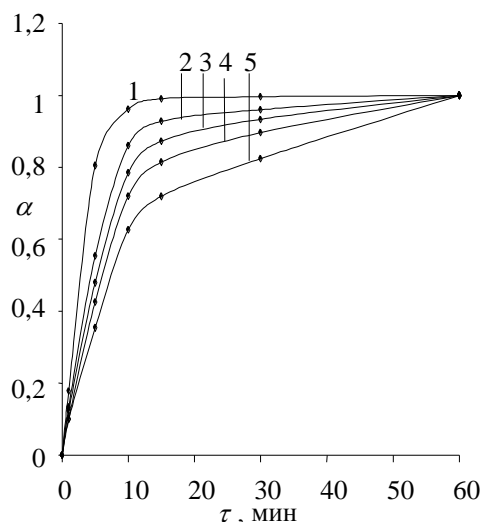


Рисунок 3. Зависимость степени превращения от толщины пленок  $WO_3$  при  $\lambda=350$  нм 6 нм (1), 10 нм (2), 11 нм (3), 14 нм (4), 20 нм (5)

Было установлено, что степень превращения пленок оксида вольфрама (VI) зависит от их первоначальной толщины и времени хранения в атмосфере аммиака. По мере увеличения времени хранения образцов в атмосфере аммиака степень превращения пленок оксида вольфрама (VI) (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра  $[V_a^{2+} e]$ ) возрастает. На рисунке 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок оксида вольфрама (VI) в зависимости от первоначальной толщины образцов. Видно, что по мере увеличения толщины пленок оксида вольфрама (VI) степень их превращения уменьшается.

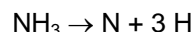
Авторами [7, 9, 14, 15, 17] было установлено, что полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 350$  нм для монокристаллов и поли-

кристаллических образцов оксида вольфрама (VI) связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном  $[(V_a)^{++} e]$  (аналог F-центра). Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления пленок оксида вольфрама (VI) различной толщины. Глубина залегания  $[(V_a)^{++} e]$  - центра составляет  $E_F^1 = 3,54$  эВ. Мы полагаем, что уменьшение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 300 - 500$  нм с максимумом поглощения при  $\lambda = 350$  нм в процессе хранения пленок оксида вольфрама (VI) в атмосфере аммиака взаимосвязанные процессы и являются результатом уменьшения концентрации центров  $[(V_a)^{2+} e]$ .

Согласно существующим представлениям [14, 15, 18, 24 – 26] взаимодействие твердого тела с газовой средой связано с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности и в приповерхностной области твердого тела, формирования на поверхности или в приповерхностной области сначала «зародышей», а после образования нескольких периодов решетки, переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

В процессе химической адсорбции [24] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование.

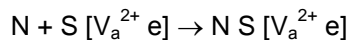
При химической адсорбции  $NH_3$  локализованный у анионной вакансии электрон  $[(V_a^{2+} e]$  – центр) оксида вольфрама (VI) (по мере приближения молекулы аммиака к поверхности  $WO_3$ ) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула аммиака. При этом между атомами азота и поверхностью  $WO_3$  возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами  $[(V_a^{2+} e)]$  и упрочняющиеся по мере приближения атома азота. Связь между атомами азота и водорода постепенно ослабевает. Молекула аммиака диссоциирует



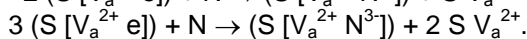
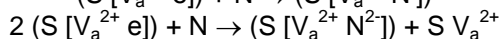
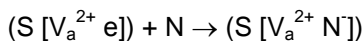
При этом между атомами азота и поверхностью оксида вольфрама (VI) возникают связи, обеспечиваемые локализованным электроном (S  $[V_a^{2+} e]$ ) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы аммиака.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК WO<sub>3</sub> С АММИАКОМ

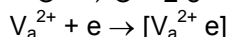
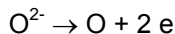
В итоге атомы азота оказываются связанными прочными связями с поверхностью WO<sub>3</sub>



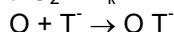
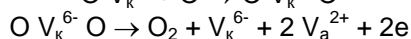
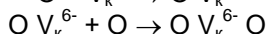
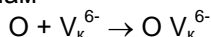
Хемосорбированные атомы азота встраиваются на поверхности WO<sub>3</sub> на места анионных вакансий, а необходимые для их ионизации электроны переходят от [V<sub>a</sub><sup>2+</sup> e] - центров



Формирование анионных вакансий может стимулировать дальнейший процесс превращения пленок оксида вольфрама (VI). Электроны из валентной зоны оксида вольфрама (VI) (анионной по природе и сформированной из уровней O<sup>2-</sup> [9]) переходят на уровни анионных вакансий с образованием [V<sub>a</sub><sup>2+</sup> e] - центров.



Атомы кислорода (дырки) захватываются собственными (катионные вакансии - V<sub>k</sub><sup>6-</sup>) или примесными дефектами (T<sup>-</sup>) и при взаимодействии с адсорбированными атомами водорода образуют молекулярный кислород и воду по схемам



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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов – М.: КомКнига. 2006. – 592 с.
3. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
4. Сергеев Г. Б. Нанохимия учебное пособие. – М.: КДУ, 2006. – 336 с.
5. Пул Ч, Оуэнс Ф. Нанотехнологии – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
6. Халманн М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. – М.: Мир. 1986. – 578 с.
7. Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Пармон В. Н. Фотокатализ дисперсными полупроводниками // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, 1991. С. 138 - 179.
8. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1974. – 364 с.
9. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
10. Васьюк А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977. 172 с.
11. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
12. Лусис А. Р., Клеперис Я. Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450 - 1455.
13. Фаунен Б. В., Крэнделл Р. С. Электрохромные дисплеи на основе WO<sub>3</sub> // Дисплеи. – М.: Изд-во «Мир», 1982. – 316 с.
14. Giulio M. D., Manno D. // J. of Mater. Sci: Materials in Electronics. - 1998. V. 9. P. 317-322.
15. Maosong Tong, Guorui Dai. // J. Mat. Sci. 2001. V. 36. P. 2535-2538.
16. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я.. Молибден и вольфрам.– М.: Изд-во «Наука», 1968г.– 140с.
17. Surovoy E. P., Borisova N. V., Titov I. V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338 - 341.
18. Суровой Э. П., Титов И. В., Бин С. В., Борисова Н. В. // Материаловедение. 2007. № 4. С. 23 - 29.
19. Суровой Э. П., Борисова Н. В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120 - 2125.
20. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977. Т. 1. – 664 с.
21. Эпштейн М. И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
22. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
23. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
24. Волькенштейн Ф. Ф. Физико - химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
25. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 415 с.
26. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.