

- таллов и сплавов. – М.: Металлургия. 1965. – 429 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – 1263 с.
  4. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь, 1987. – 254 с.
  5. Спиридонов А.В. // Строительные материалы. 1998. № 7. С. 4-6.
  6. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
  7. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физич. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663-668.
  8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир. 1969. – 392 с.
  9. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия. 1969. – 448 с.
  10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир. 1975. – 399 с.
  11. Метфессель, С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 272 с.
  12. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 239 с.
  13. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977., Т. 1. – 664 с.
  14. Борисова Н.В., Суrowой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 13-18.
  15. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Материаловедение. 2008. № 9. С. 34-39.
  16. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 104-108.
  17. Суrowой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4-10.
  18. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338-341.
  19. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120-2125.
  20. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.
  21. Суrowой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15-20.
  22. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
  23. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ WO<sub>3</sub>

Э.П. Суrowой, С.В. Бин, В.П. Морозов

*Облучение пленок WO<sub>3</sub> (d = 7-160 нм) светом ( $\lambda = 320$  нм,  $I = (1,5 - 7) \cdot 10^{15}$  квант см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) наряду со смещением края полосы поглощения в коротковолновую область спектра приводит к формированию полосы поглощения при  $\lambda = 850$  нм. Установлен край полосы собственного поглощения пленок WO<sub>3</sub> ( $\lambda = 320$  нм). Степень превращения пленок WO<sub>3</sub> при увеличении интенсивности падающего света и времени облучения (1-140 мин.), а также при уменьшении толщины пленок в атмосферных условиях – возрастает. Предложен механизм фотохимического превращения пленок WO<sub>3</sub>, включающий: генерацию электрон-дырочных пар, рекомбинацию части неравновесных носителей заряда, формирование центров [(e (V<sub>a</sub>))<sup>++</sup> e], выделение продуктов фотолиза.*

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием энергетических факторов, представляет интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки рекомендаций по применению реальных систем при различных внешних воздействиях [1-3]. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид вольф-

рама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [4-17]. WO<sub>3</sub> используют как исходный материал для получения вольфрама, его сплавов и других соединений. Его применяют в качестве катализатора при переработке нефти (крекинг, гидрогенизация), как составную часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных

дисплеев, электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [6-9, 11-14], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [10]. В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях  $WO_3$  различной толщины при облучении их светом из области собственного поглощения  $WO_3$  в зависимости от интенсивности падающего света и времени облучения.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких ( $d = 7-160$  нм) пленок  $WO_3$  на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [17 - 20]. 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 эллипсомер «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [17 - 19]. Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Акцинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после облучения образцов осуществляли спектрофотометрическим методом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате систематических исследований оптических свойств наноразмерных пленок  $WO_3$  было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до облучения существенно зависят от их толщины. На рисунке 1 в качестве примера приведены представительные спектры поглощения пленок  $WO_3$  разной толщины. Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов  $WO_3$

[4, 6, 9, 10, 17] – коротковолновую  $\lambda < 330$  нм и длинноволновую  $\lambda > 330$  нм области поглощения.

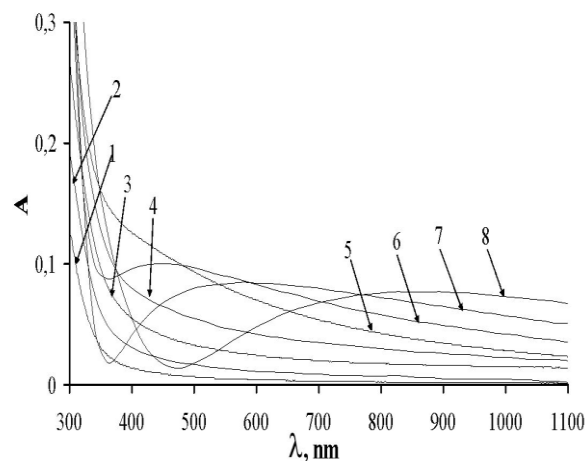


Рисунок 1. Спектры поглощения пленок оксида вольфрама (VI) разной толщины: 1) 7 нм; 2) 13 нм; 3) 36 нм; 4) 57 нм; 5) 80 нм; 6) 110 нм; 7) 140 нм; 8) 160 нм

Определение края полосы поглощения пленок  $WO_3$  в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале  $\lambda = 300-450$  нм с максимумом при  $\lambda = 350$  нм. После предварительной фотохимической обработки образцов светом из области собственного поглощения  $WO_3$  полоса поглощения с максимумом  $\lambda = 350$  нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок  $WO_3$  оценили по формулам [21], используя спектры поглощения образцов, подвергнутых предварительной фотохимической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок  $WO_3$  находится при  $\lambda \approx 320$  нм.

В длинноволновой области спектра по мере увеличения толщины пленок  $WO_3$  ( $d \approx 7-80$  нм) наблюдается бесструктурное увеличение оптической плотности. При дальнейшем увеличении толщины пленок  $WO_3$  ( $d \approx 80-160$  нм) формируется размытая полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 450$  нм, которая по мере увеличения толщины пленок  $WO_3$  постепенно смещается в длинноволновую область спектра. Появление полос поглощения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов и интерференцией [4-15].

При воздействии на пленки оксида вольфрама (VI) различной толщины светом из области собственного поглощения  $WO_3$  оптические свойства (спектры поглощения и

отражения) образцов претерпевают существенные изменения. Наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах и минимумах полос поглощения (реализуемых после воздействия на образцы света) зависят от толщины пленок  $WO_3$ , интенсивности падающего света и времени облучения.

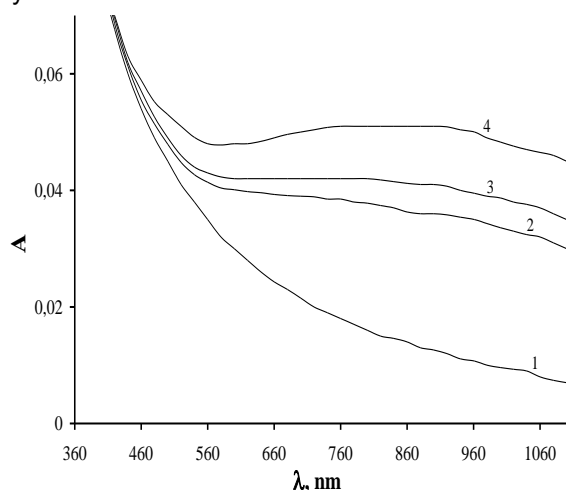


Рисунок 2. Спектры поглощения пленки оксида вольфрама (VI) толщиной 50 нм до (1) и после облучения светом  $\lambda = 320$  нм  $I = 2,7 \cdot 10^{15}$  квант  $см^{-2} с^{-1}$  при 293 К в течение 2 (2), 5 (3), 10 (4) мин

На рисунке 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленки  $WO_3$  толщиной  $d = 50$  нм до и после облучения светом из области собственного поглощения  $WO_3$  ( $\lambda = 320$  нм). В процессе облучения край полосы поглощения пленки  $WO_3$  смещается в коротковолновую область спектра. Область нестехиометрии, в которой сохраняется структура оксида вольфрама (VI), очень мала [5,11,12,15]. Мы полагаем [17,19], что полоса поглощения в диапазоне  $\lambda = 300-450$  нм с максимумом при  $\lambda = 350$  нм (центр  $T_1$ ) в области края собственного поглощения монокристаллов и пленок  $WO_3$  связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном  $[(V_o)^{++} e]$ . Этот центр формируется в процессе приготовления пленок  $WO_3$  различной толщины, а при воздействии света  $\lambda = 320$  нм претерпевает фотохимическое превращение - значения оптической плотности уменьшаются и, как следствие, край полосы поглощения пленки  $WO_3$  смещается в коротковолновую область спектра. В длинноволновой области спектра наблюдается увеличение значений оптической

плотности в интервале  $\lambda = 450-1100$  нм с максимумом  $\lambda = 850$  нм (формируется центр  $T_2$ ).

По мере увеличения толщины образцов (при облучении светом одинаковой интенсивности) наблюдается возрастание эффектов изменения оптической плотности во всем исследованном спектральном диапазоне. С увеличением интенсивности падающего света в диапазоне ( $I = 1,5 - 7 \cdot 10^{15}$  квант  $см^{-2} с^{-1}$ ) при одинаковой толщине пленок  $WO_3$  изменения оптической плотности возрастают. При облучении пленок  $WO_3$  различной толщины светом из длинноволновой области спектра ( $\lambda \geq 900$  нм) наблюдаются увеличение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 450-1100$  нм с максимумом  $\lambda = 850$  нм. При воздействии на предварительно облученные при  $\lambda = 320$  нм пленки  $WO_3$  светом  $\lambda = 850$  нм наблюдается уменьшение значений оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 450-1100$  нм с максимумом  $\lambda = 850$  нм. Одновременно наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра, которое связано с увеличением оптической плотности в коротковолновой области спектра  $\lambda = 300-450$  нм с максимумом  $\lambda = 350$  нм. Для выяснения закономерностей протекания процесса фотостимулированного превращения пленок оксида вольфрама (VI) различной толщины были рассчитаны и построены кинетические кривые степени превращения  $\alpha = f(\tau)$  (где  $\tau$  – время облучения) при  $\lambda = 850$  нм в зависимости от толщины пленок  $WO_3$  и интенсивности падающего света. При построении кинетических кривых степени превращения был применен подход предложенный в [17-19]. Спектры поглощения пленок  $WO_3$  (предварительно облученных светом из области собственного поглощения при различных интенсивностях и временах облучения) пересекаются в одной (изобестической) точке, в которой оптическая плотность не зависит от времени воздействия света. Слева и справа от изобестической точки поглощение ( $A_{обп}$ ) зависит от времени фотохимической обработки, а наблюдаемая оптическая плотность его при определенном времени облучения будет складываться из поглощения, связанного с наличием центра  $T_1$  ( $A_{ц1}$ ) и центра  $T_2$  ( $A_{ц2}$ ):

$$A_{обп} = A_{ц1} + A_{ц2}$$

Учитывая [22], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание для расчета ис-

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ WO<sub>3</sub>

тинного вызванного поглощением света в веществе значения оптической плотности воспользовались уравнением [19]:

$$A_{\text{обр.}} = A + \lg(1 - R)$$

где  $A$  – измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности, включающее несколько составляющих

$$A = A_{\text{обр.}} + A_{\text{отр.}} + A_{\text{рас.}}$$

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

Итоговое выражение для определения степени фотохимического превращения центра  $T_1$  в центр  $T_2$  [19]:

$$\alpha = (A_{\text{обр.}} - A_{\text{Ц1}}^1) / (A_{\text{Ц2}}^1 - A_{\text{Ц1}}^1),$$

где  $A_{\text{Ц1}}^1$ ,  $A_{\text{Ц2}}^1$  – предельная оптическая плотность центра  $T_1$  и центра  $T_2$  при  $\lambda = 850$  нм.

Степень фотохимического превращения центра  $T_1$  в центр  $T_2$  зависит от первоначальной толщины пленок WO<sub>3</sub>, времени облучения и интенсивности падающего света. Независимо от толщины пленок WO<sub>3</sub> и интенсивности падающего света при увеличении времени облучения степень превращения возрастает. На рисунке 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения в зависимости от толщины образцов.

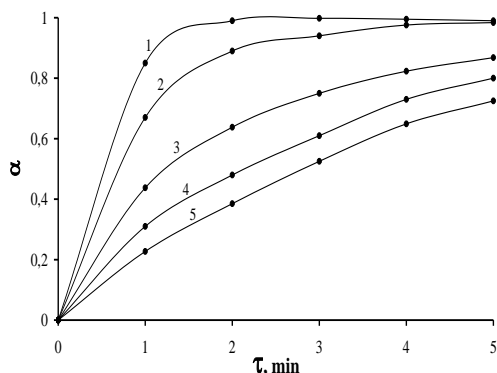


Рисунок 3. Зависимость степени превращения центра 2 от толщины пленок оксида вольфрама (VI) при облучении светом  $\lambda = 320$  нм и интенсивности  $I = 2,7 \cdot 10^{15}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>: 1 – 5 нм; 2 – 12 нм; 3 – 20 нм; 4 – 45 нм; 5 – 65 нм

Видно, что при облучении образцов светом из области собственного поглощения по мере увеличения толщины пленок WO<sub>3</sub> степень превращения уменьшается.

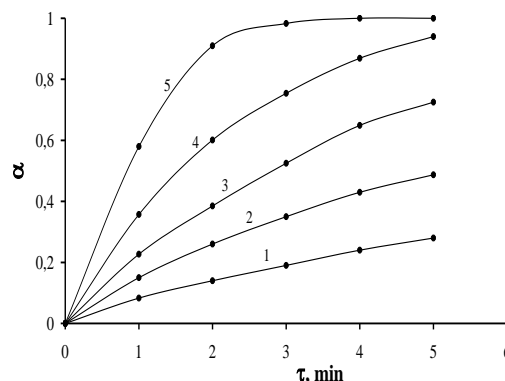


Рисунок 4. Зависимость степени превращения центра 2 пленок оксида вольфрама (VI) толщиной 65 нм от интенсивности падающего света ( $I = \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ): 1)  $1,5 \cdot 10^{15}$ , 2)  $1,8 \cdot 10^{15}$ , 3)  $2,7 \cdot 10^{15}$ , 4)  $5 \cdot 10^{15}$ , 5)  $7 \cdot 10^{15}$ .

Увеличение интенсивности падающего света (при постоянной толщине пленок WO<sub>3</sub>) приводит к возрастанию скорости фотохимического превращения (рисунок 4). При облучении пленок WO<sub>3</sub> светом  $\lambda = 850$  нм наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 450-1100$  нм с максимумом  $\lambda = 850$  нм и смещение края полосы поглощения WO<sub>3</sub> в длинноволновую область спектра.

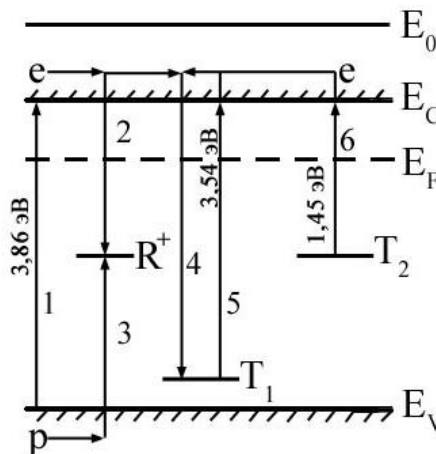
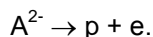


Рисунок 5. Диаграмма энергетических зон оксида вольфрама (VI),  $E_V$  - уровень потолка валентной зоны,  $E_C$  - уровень дна зоны проводимости,  $E_F$  - уровень Ферми,  $E_0$  - уровень вакуума,  $R^+$  - центр рекомбинации,  $T_1$  - центр  $[(V_a)^{++} e]$ ,  $T_2$  - центр  $[e (V_a)^{++}]$

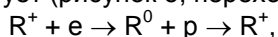
Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при  $\lambda = 350$  нм, а также формирование максимума поглощения при  $\lambda = 850$  нм в процессе облучения пленок WO<sub>3</sub> взаимосвязанные процессы и являются результатом фотостимулированного преобразования центра  $[(V_a)^{++} e]$ . На рисунке 5 приве-

дена диаграмма энергетических зон  $WO_3$ , при построении которой использованы результаты измерений спектров поглощения и отражения, образцов разной толщины, до и после воздействия света из различных спектральных областей.

При облучении оксида вольфрама (VI) светом из области собственного поглощения имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в  $WO_3$  (рисунок 5, переход 1)

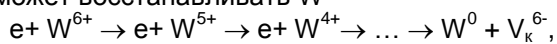


Часть неравновесных носителей заряда рекомбинирует (рисунок 5, переходы 2,3)

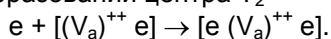


где  $R^+$  – центр рекомбинации.

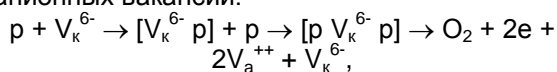
Другая часть неравновесных электронов может восстанавливать  $W^{6+}$



а также переходить из зоны проводимости на уровни центра  $T_1$  (рисунок 5, переход 4) участвуя в образовании центра  $T_2$

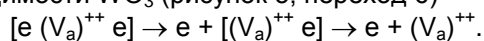


Дырки могут захватываться собственными ( $V_K^{6-}$ ) и примесными (T) дефектами с выделением кислорода и освобождением анионных вакансий:

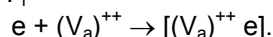


где  $V_K^{6-}$  и  $V_a^{++}$  – катионная и анионная вакансии.

При облучении пленок  $WO_3$  светом из длинноволновой области спектра ( $\lambda = 850$  нм) имеет место фотостимулированный переход электронов с уровней центра  $T_2$  в зону проводимости  $WO_3$  (рисунок 5, переход 6)



Уменьшение концентрации  $[e (V_a)^{++} e]$  – центров приведет и к соответствующему уменьшению оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 450-1100$  нм с максимумом  $\lambda = 850$  нм. Неравновесные электроны могут принимать участие в процессе восстановления  $W^{6+}$  (см. выше), а также взаимодействовать с анионными вакансиями с образованием центров  $T_1$



Формирование центров  $T_1$  приведет к увеличению оптической плотности в диапазоне  $\lambda = 300-450$  нм с максимумом при  $\lambda = 350$  нм и, как следствие, к смещению края полосы поглощения  $WO_3$  в длинноволновую область спектра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь. 1987. – 254 с.
2. Халманн М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. – М.: Мир. 1986. – 578 с.
3. Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Пармон В. Н. Фотокатализ дисперсными полупроводниками // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, 1991. С. 138 - 179.
4. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1974. – 364 с.
5. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
6. Васьюко А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977. 172 с.
7. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
8. Лусис А. Р., Клеперис Я. Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450 - 1455.
9. Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе  $WO_3$  // Дисплеи. – М.: Изд-во «Мир», 1982. – 316 с.
10. Giulio M.D., Manno D. // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. - 1998. V. 9. P. 317-322.
11. Габрусенок, Е.В. Динамика решетки триоксида вольфрама // Электрохромизм. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П.Стучки, 1987. – 143 с.
12. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур // – М.: Изд-во «Наука», 1979. – 168 с.
13. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. // Физика и химия стеклообразующих систем. 1976. № 4. С. 141-149.
14. Maosong Tong, Guorui Dai // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 2535-2538.
15. Раманс Г. М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. – Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987. – 143 с.
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. Борисова Н. В., Суевой Э. П., Титов И. В. // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16 - 21.
19. Суевой Э. П., Борисова Н. В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120 - 2125.
20. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977. Т. 1. – 664 с.
21. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
22. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.