

6. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2002. - Т. 21, № 7. - С. 74.
7. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2003. - Т. 22, № 6. - С. 17.
8. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. - 2006. - № 3. - С. 17.
9. Суровой Э.П., Титов И.В., Бин С.В. и др. // Материаловедение. - 2007. - № 4. - С. 23.
10. Richardson T.J., Slack J.L., Rubin M.D. // 4th International Meeting on Electrochromism. - 2000. - P. 298.
11. Zhou G., Yang J.C. // Materials at high temperatures. - 2003. - V. 20. - P. 247.
12. Akan T., Ekem N. // Turk J Phys. - 2003. - V. 27. - P. 219.
13. Njeh A., Wieder T., Fuess H. // Surf. Interface Anal. - 2002. - V. 33. - P. 626.
14. Zhou G. Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM // Dissertation ... Doctor of Philosophy degree. University of Pittsburgh. - 2003. - p.146
15. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия, 1978., с.456
16. Волькенштейн Ф.Ф., Физико - химия поверхности полупроводников...- М.: Наука, 1972., с.399
17. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С., Химические и физические свойства простых оксидов металлов...- М.: Наука, 1983., с.239
18. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. // Материаловедение. - 2006. - № 7. - С. 16.
19. Борисова Н.В., Суровой Э.П. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 6. - С. 13.
20. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Известия вузов. Физика. - 2006. - № 10. Приложение. - С. 338.
21. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г., Термостимулированные токи в неорганических веществах...- Новосибирск: Наука, 1979., с.336
22. Суровой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. - 2005. - № 7. - С. 15.
23. Эпштейн М.И., Измерения оптического излучения в электронике...- Л.: Энергоатомиздат, 1990., с.256
24. Томашов Н.Д., Теория коррозии и защиты металлов...- М.: Изд-во АН СССР, 1960., с.592
25. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности...- М.: Иностран. лит-ра, 1962., с.415
26. Кубашевский О., Гопкинс Б., Окисление металлов и сплавов...- М.: Металлургия, 1965., с.429
27. Барре П., Кинетика гетерогенных процессов...- М.: Мир, 1976., с.400
28. Roy S.K., Sircar S.C. // Journal of Electrochem Soc. - 1981. - V. 30. - P. 179.
29. Кофстад П., Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов...- М.: Мир, 1975., с. 399.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ WO₃

Э.П. Суровой, С.В. Бин, Н.В. Борисова, Г.О. Еремеева, А.И. Мохов

Методом оптической спектроскопии установлено, что при термической обработке в течение ($\tau = 1 - 140$ мин) предварительно активированных пленок WO₃ толщиной ($d = 7 - 160$ нм) в интервале температур ($T = 373 - 573$ К), наряду с уменьшением в диапазоне $\lambda = 400 - 1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм, наблюдается увеличение оптической плотности в области $\lambda = 300 - 400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм и смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра. Предложена модель, включающая термическую ионизацию $[(e V_a)^{++} e]$ - центра и формирование $[(V_a)^{++} e]$ - центра.

Ключевые слова: оксид вольфрама (VI), термическая активация, оптические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям [1 - 5]. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид

вольфрама (VI) [6-23]. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния температуры и времени теплового воздействия на оптические свойства предварительно активированных наноразмерных пленок WO₃ различной толщины.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($2 - 160$ нм) пленок WO₃ на подложки из стекла,

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ WO_3

используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [21, 22, 25, 26]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые 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 [21, 22, 25, 26]. Подложки оптически прозрачны в диапазоне $\lambda = 300 - 1100$ 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 [21, 22, 25]. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (423 - 573 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1 - 140 минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании оптических свойств предварительно активированных наноразмерных пленок WO_3 ($d = 2-160$ нм), нанесенных на стеклянные подложки, было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов в значительной степени зависят от их толщины. Предварительная активация образцов разной толщины, наряду с появлением в длинноволновой области спектра заметного поглощения, приводит к смещению края полосы поглощения пленок WO_3 в коротковолновую область спектра. При этом, также как и для не активированных образцов, на спектральных кривых поглощения и отражения можно выделить характерные для пленок и монокристаллов WO_3 [8, 10-12, 14, 21, 22] две спектральные области поглощения и отражения: – коротковолновую $\lambda < 400$ нм и длинноволновую $\lambda > 400$ нм. Оптическую ширину запрещенной зоны оценивали по формулам [27], используя спектры поглощения предварительно активированных пленок WO_3 . Край полосы поглощения пленок WO_3 находится при $\lambda \approx 320$ нм и удовлетворительно совпадает с порогом собственного поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3,86 эВ) мелкокристаллических порошков, определенным по спектрам диффузного отражения и по результатам измерений спектра пропускания тонких нанесенных на кварцевую подложку пленок WO_3 [7, 10-14, 18, 21, 22].

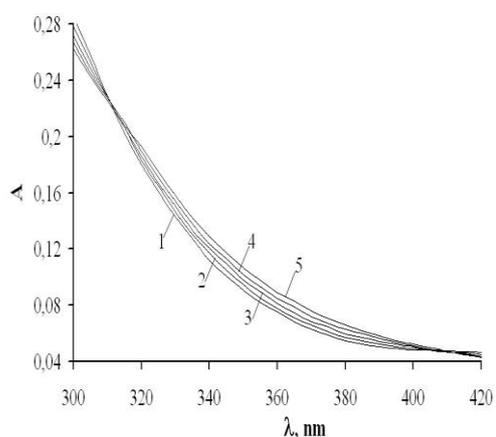


Рисунок 1. Спектры поглощения предварительно активированной пленки оксида вольфрама (VI) толщиной 15 нм до (1) и после термической обработки при 473 К в течение 2 (2), 4 (3), 7 (4), 12 (5) минут

В результате термической обработки предварительно активированных пленок WO_3 толщиной $d = 2-160$ нм в интервале температур $T = 423-573$ К в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок WO_3 , температуры и времени термообработки. На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены спектры поглощения и спектральная зависимость изменения оптической плотности ($\Delta A = f(\lambda)$, где $\Delta A = A_n^\lambda - A_t^\lambda$, A_n^λ и A_t^λ – начальная и текущая оптическая плотность при определенной длине волны) предварительно активированных пленок WO_3 до и после термической обработки при 473 К.

В процессе термической обработки на спектрах поглощения пленок WO_3 наблюдается увеличение оптической плотности образцов в интервале $\lambda = 310-410$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм (рис. 2) и, как следствие, смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра, а также уменьшение оптической плотности в интервале $\lambda = 450-1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм.

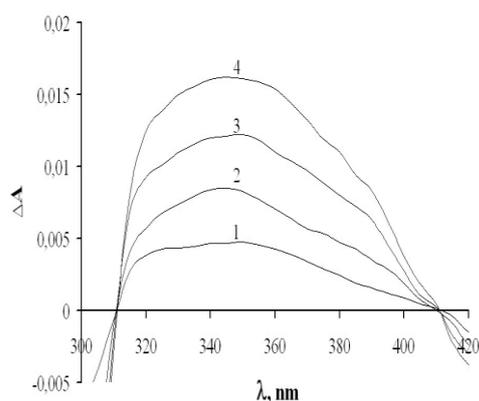


Рисунок 2. Спектральная зависимость изменения оптической плотности ($\Delta A = f(\lambda)$) предварительно активированной пленки оксида вольфрама (VI) толщиной 15 нм пленки после термической обработки при 473 К в течение 2 (1), 4 (2), 7 (3), 12 (4) минут

При увеличении или уменьшении температуры термообработки независимо от исходной толщины пленок WO_3 закономерности изменения спектров поглощения сохраняются – наблюдается увеличение и уменьшение оптической плотности образцов в коротковолновой и длинноволновой области спектра соответственно. При одинаковой исходной толщине пленок WO_3 с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок WO_3 (до 160 нм) при постоянной температуре (в интервале $T = 423-573$ К) и времени термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения предварительно активированных пленок оксида вольфрама (VI) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) при различных температурах термообработки ($T = 423-573$ К). Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha = f(\tau)$ был применен следующий подход [24]. Спектры поглощения пленок WO_3 , измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки. Слева и справа от изобестической точки поглощение (A) зависит от времени термической обработки, а при определенном вре-

мени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с наличием центра 1 ($A_{Ц1}$) в диапазоне $\lambda = 310-410$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм и центра 2 ($A_{Ц2}$) в интервале $\lambda = 410-1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм:

$$A_{обр} = A_{Ц1} + A_{Ц2}, \quad (3.6)$$

Если обозначить через α степень термического превращения центра 1 из центра 2, то при $\lambda = 350$ нм, соответствующей спектральной области, в пределах которой центр 1 поглощает, а центр 2 практически не поглощает свет, текущие оптические плотности центра 1 ($A_{Ц1}$) и центра 2 ($A_{Ц2}$) можно представить в следующем виде:

$$A_{Ц1} = A_{Ц1}^1 \cdot \alpha, \quad (3.7)$$

$$A_{Ц2} = A_{Ц2}^1 \cdot (1 - \alpha), \quad (3.8)$$

где $A_{Ц1}^1, A_{Ц2}^1$ – предельные значения оптической плотности центра 1 и центра 2 при $\lambda = 350$ нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения центра 1 из центра 2:

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

Учитывая [28], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание для расчета истинного вызванного поглощением света в веществе значения оптической плотности ($A_{обр}$) воспользовались уравнением [19]:

$$A_{обр} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень превращения пленок WO_3 зависит от их первоначальной толщины ($d = 2-160$ нм), температуры ($T = 423-573$ К) и времени ($\tau = 1-90$ мин) термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок WO_3 (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра 1 при $\lambda = 350$ нм) возрастает.

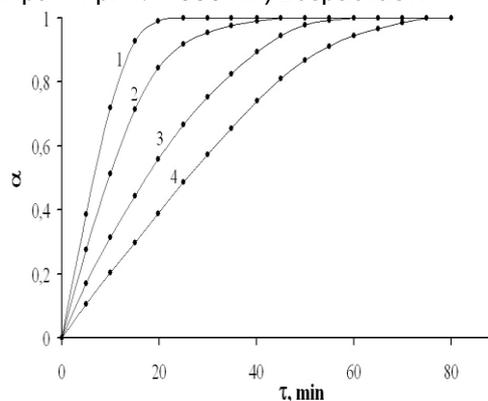


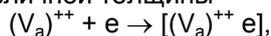
Рисунок 3. Зависимость степени превращения пленок WO_3 от времени термообработки при 473 К

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ WO₃

ния центра 1 от толщины предварительно активированной пленки оксида вольфрама (VI) при 423 К: 1) 15, 2) 33, 3) 67, 4) 90 нм

На рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок WO₃ в зависимости от первоначальной толщины образцов при 423 К. Видно, что по мере увеличения толщины пленок WO₃ (при постоянном времени термообработки) скорость термического превращения центра 1 уменьшается. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок WO₃) приводит к возрастанию скорости термического превращения центра 1 (рис. 4).

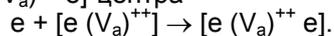
Полоса поглощения в диапазоне $\lambda = 300 - 410$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм (центр T₁) в области края собственного поглощения монокристаллов и пленок WO₃ связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода ((V_a)⁺⁺) с одним захваченным электроном [(V_a)⁺⁺ e] (аналог F-центра) [10-13, 21, 22]. Этот центр формируется в процессе приготовления пленок WO₃ различной толщины



где (V_a)⁺⁺ – анионная вакансия.

Глубина залегания [(V_a)⁺⁺ e]-центра составляет E_F¹ = 3,54 эВ (рис. 5).

В процессе термической активации имеет место переход электронов из валентной зоны на уровни [(V_a)⁺⁺ e]-центра (рис. 5, переход 1) с образованием дырок (p) и формирование [e (V_a)⁺⁺ e]-центра



При этом наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300 - 410$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм (край полосы поглощения смещается в коротковолновую область), а также увеличение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 410 - 1100$ нм с максимумом при $\lambda = 850$ нм. Таким образом, в процессе термической активации в интервале температур T = 423-573 К пленок WO₃ формируется [e (V_a)⁺⁺ e]-центр 2.

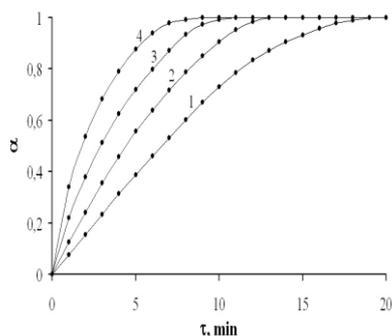
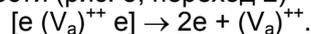


Рисунок 4. Зависимость степени превращения центра 1 предварительно активированных пленок оксида вольфрама (VI) толщиной 12-15 нм от температуры обработки: 1) 423 К, 2) 473 К, 3) 523 К, 4) 573 К

Оптическая энергия ионизации [e (V_a)⁺⁺ e]-центра составляет E_{опт} ≈ 1,4 эВ, а термическая E_{терм} ≈ 1,1 эВ. Мы полагаем, что в процессе термообработки предварительно активированных пленок WO₃ возможна термическая ионизация [e (V_a)⁺⁺ e]-центра сопровождающаяся переходом электронов в зону проводимости (рис. 5, переход 2)



Для того, чтобы обеспечить при термическом возбуждении электронной подсистемы твердого тела переход электрона с нижнего заполненного уровня на верхний незаполненный и обеспечить достаточную скорость этого процесса необходимо, чтобы средняя энергия фонона (kT) соответствовала величине преодолеваемого энергетического барьера [27]. Оценим возможность осуществления указанного процесса в реальных условиях эксперимента. Фононы не моноэнергетичны. Их распределение по энергиям подчиняется уравнению Больцмана [27].

Согласно уравнению Больцмана всегда есть вероятность того, что при температурах T = 423-573 К будет существовать фонон с энергией равной E = 1,1 эВ. Уравнение для скорости процесса термического возбуждения электрона с уровней [e (V_a)⁺⁺ e]-центра на уровни вблизи дна зоны проводимости WO₃ можно представить в следующем виде

$$W = \nu \cdot N \cdot \exp(-\Delta E / k_0 T),$$

где ν – частотный фактор (для фононов по порядку величины составляет 10¹³-10¹⁴), N – концентрация [e (V_a)⁺⁺ e]-центров, ΔE – величина преодолеваемого барьера (E = 1,1 эВ), k₀ – постоянная Больцмана (8,57·10⁻⁵ эВ/Т), T – температура (600 К).

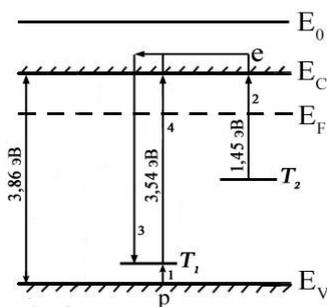
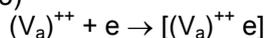


Рисунок 5. Диаграмма энергетических зон оксида вольфрама (VI): E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E₀ – уровень вакуума, T₁ – центр [(V_a)⁺⁺ e], T₂ – центр [e (V_a)⁺⁺ e]

Методами дифференциальной сканирующей спектроскопии, дифференциального термического анализа, электронной микроскопии и рентгеновской дифракции установлено, что область нестехиометрии WO_{3-γ}, в которой сохраняется неизменная структура оксида вольфрама (VI), очень мала и соответствует значению γ = 0,02 – 0,32 [10, 12,

13, 15, 17, 22]. Концентрация парамагнитных центров по данным ЭПР [13] составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Если оценить концентрацию $[(V_a)^{++} e]$ -центров $\approx 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и считать, что все электроны достигнут предназначенного для них места и не примут участия в других процессах, то в идеальном случае скорость процесса термического возбуждения электрона с уровней $[e (V_a)^{++} e]$ -центра на уровни вблизи дна зоны проводимости WO_3 составит $W_1 \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда следует, что при термическом возбуждении электронов с уровней $[e (V_a)^{++} e]$ -центра в зону проводимости в $\text{см}^{-3} WO_3$ за одну секунду переходит $\approx 5 \cdot 10^{19}$ электронов. Скорость процесса термического возбуждения электронов с уровней $[e (V_a)^{++} e]$ -центра на уровни вблизи дна зоны проводимости достаточно велика, чтобы обеспечить формирование центра 1 (рис. 5, переходы 2,3)



и, как следствие, увеличение оптической плотности в области $\lambda = 310-410 \text{ нм}$ с максимумом $\lambda = 350 \text{ нм}$ (рис. 1, 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002., с. 292
2. Гусев А.И., Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005., с.416
3. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: КДУ, 2006., с. 336.
4. Суздаев И.П., Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006., с. 592
5. Пул Ч., Оуэнс Ф., Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006., с. 336
6. Халманн М. Фотохимическая фиксация диоксида углерода // Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. – М.: Мир. – 1986. – С. 549–578.
7. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С., Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983., с. 239
8. Васьюк А.Т., Электрохимия молибдена и вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1977., с.172
9. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986., с. 176
10. Лусис А.Р. // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научных трудов ЛГУ им. П. Стучки. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки. – 1981. – С. 13 – 37.
11. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, Вып. 10. – С. 1450-1455.
12. Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе WO_3 // Дисплеи. Под редакцией Ж. Панкова. – М.: Изд-во «Мир». – 1982. – С. 316.
13. Круглов В.И., Денисов Е.П., Краевский С.А. // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научных трудов ЛГУ им. П. Стучки. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки. – 1981. – С. 66-85.
14. Giulio M.D., Manno D. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1998. – V. 9. – P. 317–322.
15. Габрусенко Е.В. // Электрохромизм. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П.Стучки, 1987., с. 143.
16. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С., Электропроводность окисных систем и пленочных структур.– М.: Изд-во «Наука», 1979., с. 168
17. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. // Физика и химия стеклообразующих систем. – 1976. – № 4. – С. 141-149.
18. Maosong Tong, Guorui Dai // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 2535-2538.
19. Раманс Г.М., Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. – Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987., с.143.
20. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я., Молибден и вольфрам. – М.: Изд-во «Наука», 1968., с.140
21. Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V. // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 10. Приложение. – С. 338-340.
22. Surovoy E.P., Bin S.V., Borisova N.V. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 8/2. – С. 227-230.
23. Тутов Е.А., Рябцев С.В., Андрюков А.Ю. // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 3. – С. 38-43.
24. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 2. – С. 2120-2125.
25. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 5. – С. 9-14.
26. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977., с. 664.
27. Панков Ж., Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973., с. 456
28. Эпштейн М.И., Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990., с. 256