

Кристаллизация и термохромизм в отожженных гетероструктурах, содержащих пленки оксидов титана и вольфрама

© В.И. Шаповалов,¹ А.Е. Лапшин,² А.Е. Комлев,¹ М.Ю. Арсентьев,² А.А. Комлев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, 197238, Санкт-Петербург, Россия

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vishapovalov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 15 мая 2012 г.)

Приведены результаты исследования кристаллических фаз в гетероструктурах, содержащих пленки оксидов титана и вольфрама, после ступенчатого отжига в вакууме и на воздухе в диапазоне температур 500–750°С. Пленки были осаждены на подложку из кварцевого стекла методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Установлено, что формирование кристаллических фаз в одиночных пленках и двухслойных структурах протекает различным образом. В двухслойных структурах на кристаллизацию оказывает влияние порядок расположения слоев на подложке. Термохромизм в структурах, отожженных в вакууме, обусловлен дефектной по кислороду фазой WO_{3-x} , относящейся к гексагональной сингонии, которая интенсивно развивается при повышении температуры от 650 до 750°С.

Введение

Одиночные пленки оксидов титана (TiO_2) и вольфрама (WO_3) служат основой при создании полупроводниковых устройств различного назначения. Пленки TiO_2 , имеющие высокую квантовую эффективность, низкое поглощение в оптическом диапазоне, достаточно высокий показатель преломления (2.1–2.6) и слабую дисперсию при длинах волн выше 500 nm, используют для изготовления газовых сенсоров, солнечных батарей, фотоприемников и других устройств [1]. Следует отметить перспективность фотокаталитических свойств пленок TiO_2 для эффективной очистки воздуха и воды от органических загрязнений, а также создания супергидрофильных поверхностей, способных к самоочищению и обладающих антитуманными свойствами [2–5]. Не менее важным следует считать применение пленок TiO_2 в медицинских приложениях [6].

Фотокатализ основан на способности TiO_2 , обладающего полупроводниковыми свойствами, при УФ-освещении формировать на своей поверхности активную окисляющую среду. Такая среда способствует окислению и полной минерализации многих органических соединений. Однако в тонких пленках TiO_2 рекомбинация свободных носителей заряда, возбужденных УФ-излучением, происходит с достаточно высокой скоростью. Это приводит к быстрой потере пленкой фотокаталитической активности в темновом режиме. Понижения скорости рекомбинации носителей достигают путем формирования оксидных гетероструктур и, в частности, TiO_2/WO_3 , в которых верхним слоем служит пленка TiO_2 [7].

Традиционное применение пленок оксида вольфрама WO_3 , развитое в последней четверти прошлого столетия, основано на электрохромном и фотохромном эффектах в видимом диапазоне длин волн [8]. В последние

годы к этому материалу возник новый интерес. Во-первых, он связан с высокой чувствительностью пленок к воздействию различных газов, что позволяет создавать газовые сенсоры для контроля загрязнения окружающей среды, для медицинской диагностики и др. [9–11]. Во-вторых, было обнаружено, что фотохромизм пленок WO_3 проявляется в более широком, чем оптический, диапазоне длин волн (от УФ до длинноволнового ИК-диапазона) [12–14].

Для повышения эффективности электро- и фотохромных устройств формируют пленки твердых растворов TiO_2-WO_3 [15–17] или изготавливают пленочные гетероструктуры TiO_2/WO_3 [18] или WO_3/TiO_2 [19].

Пленки TiO_2 и WO_3 многие исследователи осаждают методом реактивного магнетронного распыления [10–12, 20–34]. В пленках диоксида титана встречаются кристаллические фазы двух модификаций: анатаз и рутил. При осаждении методом реактивного распыления обычно получают аморфные [20–23] или текстурированные пленки со структурой анатаза [24–26]. Пленки WO_3 , осаждаемые при температуре подложки до 100°С, чаще всего являются аморфными [12, 28, 29, 31, 33, 34].

Одним из способов управления физическими свойствами пленок служит изотермический отжиг. При этом его результаты не всегда однозначны. В некоторых работах показано, что после термообработки аморфных пленок TiO_2 на воздухе в интервале температур 300–700°С на дифрактограммах возникают пики анатаза и наиболее интенсивный из них соответствует плоскости (004) [20]. В других случаях в пленках, прошедших термообработку в интервале температур 400–700°С, фиксируется незначительная доля рутила [35].

После отжига в воздушной среде в аморфных пленках WO_3 авторы наблюдают разные кристаллические модификации: гексагональную и моноклинную [11], мо-

ноклинную [10,28,30,32], тетрагональную [31,34], ромбическую [36,37] и др. Причем в некоторых работах отмечается появление в аморфной пленке кристаллической фазы при нагреве образцов до 200–400°C.

В гетероструктурах, содержащих аморфные после осаждения слои TiO_2 и WO_3 , в результате отжига наблюдалась фаза анатаза, смешанная с тетрагональной [38], триклинной [39] или орторомбической [40] фазами WO_3 .

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению кристаллизации в одиночных аморфных пленках TiO_2 , WO_3 и гетероструктурах, содержащих эти пленки, осажденных на подложки из кварцевого стекла SiO_2 . Частично результаты исследования опубликованы в работах авторов [41,42].

Условия эксперимента

Пленки были осаждены на кварцевое стекло (SiO_2) методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$. Вакуумная камера объемом $8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ оснащена двумя плоскими магнетронами с мишенями диаметром 60 mm из титана и вольфрама. Осаждение пленок проводили при парциальном давлении Ar , равном 6 mTorr. Объемный расход O_2 при распылении мишени устанавливали на уровне, обеспечивающем оксидный режим работы [43]. Осаждение пленок проводили при плотности тока разряда 0.02 A/cm^2 . Скорость роста пленки TiO_2 при напряжении на разряде 400 V была около 1.8 nm/min , для пленки WO_3 эти параметры были равны 690 V и 65 nm/min соответственно. Эксперименты выполнены с четырьмя типами образцов: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, WO_3/SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, каждая пленка в которых имела толщину 100–110 nm. Для определения толщины пленок использован метод эллипсомеррии.

Часть образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в течение 1 h подвергали термообработке в вакууме при остаточном давлении не выше $5 \cdot 10^{-2} \text{ mTorr}$ или воздушной среде при температуре 500°C, другую часть подвергали обработке при 700°C с последующим изучением фазового состава и оптических свойств. Для образцов WO_3/SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ была принята другая технология термообработки: часть из них подвергали термообработке в вакууме при остаточном давлении не выше $5 \cdot 10^{-2} \text{ mTorr}$, ступенчато повышая температуру от 500 до 750°C (время выдержки на каждой ступени составлял 1 h) и проводя исследования их фазового состава и оптических свойств после каждой ступени. В воздушной среде аналогичные эксперименты и исследования выполнены на другой части образцов при температурах 500 и 700°C.

Рентгенофазовые исследования пленок выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance „Bruker“ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 40 kV при токе 40 mA). Фазовый анализ проведен с использованием международной базы данных ICDD-2006. Средний

размер кристаллитов, определявшийся по методу Шерера с учетом инструментального уширения профилей пиков, и соотношение фаз вычислялись с использованием комплекса программ TOPAS (метод Ритвелда) и из сопоставления интегральных интенсивностей соответствующих пиков.

Для измерения оптических спектров пропускания образцов в диапазоне 400–1000 nm использован спектрометр ISM3600 (разработка СПбГЭТУ „ЛЭТИ“), имеющий спектральное разрешение не более 2.0 nm и абсолютную ошибку измерения длины волны не более $\pm 0.5 \text{ nm}$. Оптический сигнал вводился в измерительный прибор через кварцевое моноволокно диаметром 0.4 mm. Источником излучения служила галогеновая лампа. Спектры пропускания в УФ-диапазоне структур измерены на спектрофотометре СФ-26.

Обсуждение результатов

1. Образцы $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Сводные результаты рентгенофазового анализа образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ после изотермического отжига приведены в табл. 1. Из них следует, что при термообработке в вакууме кристаллическая фаза в пленках практически не формируется, и пленки остаются рентгеноаморфными. Нагрев в вакууме инициирует зарождение в пленке TiO_2 кристаллических фаз. Их следы обнаружены на дифрактограммах (табл. 1, строки 1 и 2), но развития фаз не произошло. Это связано, во-первых, с известной высокой дефектностью магнетронных пленок по кислороду [33] и, во-вторых, с повышением концентрации таких дефектов при нагреве пленок в вакууме из-за ухода кислорода из поверхностного слоя [44].

В то же время термообработка в воздушной среде приводит к формированию фазы анатаза. На рис. 1 показаны дифрактограммы этих структур после термообработки на воздухе. Сопоставление средних размеров кристаллитов (табл. 1) показывает их рост с увеличением температуры отжига.

Таблица 1. Сводные результаты отжига образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

№	T, °C	Тетрагональная TiO_2 ($P4_2/mnm$)				R, %
		a, Å	c, Å	d, nm	M, %	
Вакуум						
1	500	Следы анатаза и рутила				
2	700	то же				
Воздушная среда						
3	500	3.79	9.49	140	100	4.9
4	700	3.78	9.48	180	100	2.2

Примечание. a и c — параметры решетки, d — средний размер кристаллитов, M — доля данной фазы в кристаллической фазе пленки, R — фактор недостоверности.

При изучении оптических свойств структур $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ было установлено (рис. 2), что отжиг только при 700°C как в вакууме, так и воздушной среде значимо влияет на спектр пропускания исключительно в УФ-области (рис. 2, *b*), что свидетельствует об изменении шири-

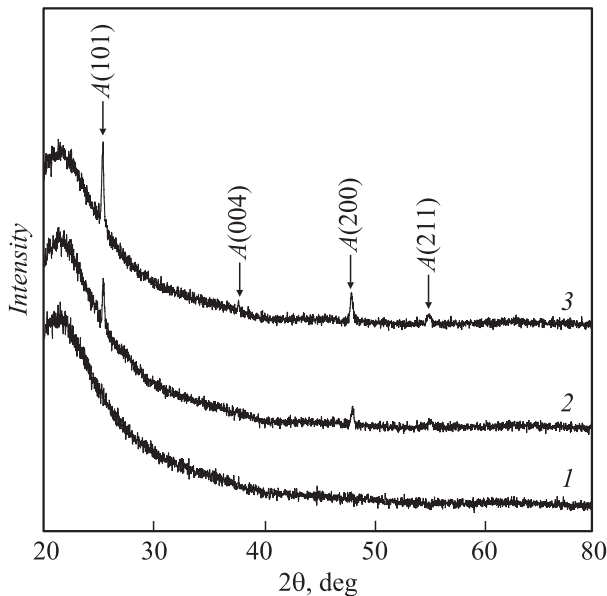


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ после осаждения (1) и отжига в воздушной среде при температуре ($^\circ\text{C}$): 2 — 500, 3 — 700.

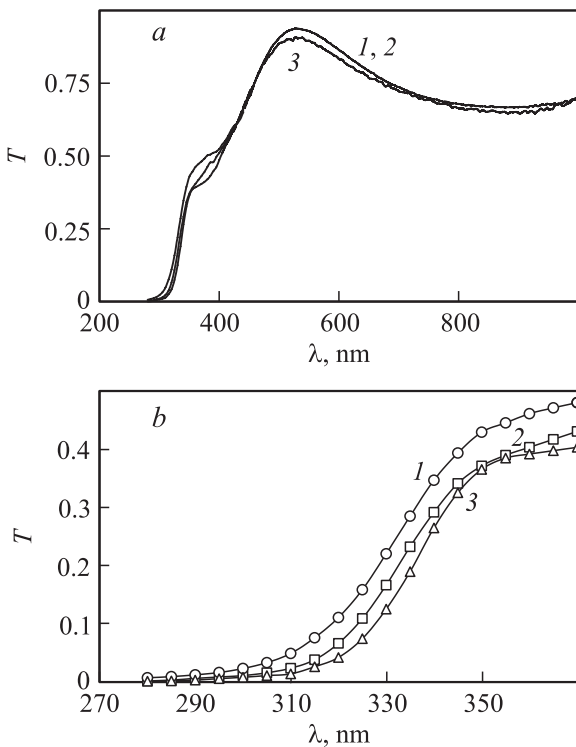


Рис. 2. Полные спектры пропускания образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (*a*) и спектры в УФ-области (*b*) после осаждения (1) и отжига при температуре 700°C в вакууме (2) и воздушной среде (3).

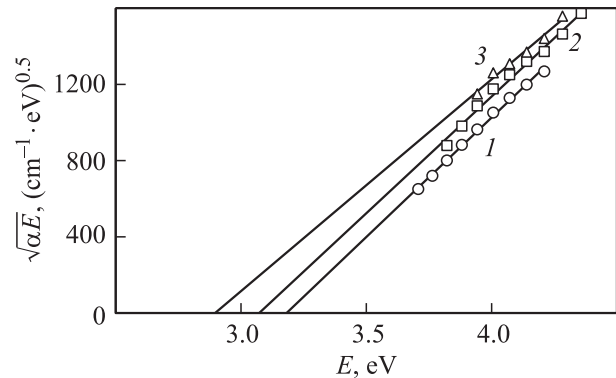


Рис. 3. Зависимости величины $\sqrt{\alpha E}$ от энергии фотонов для пленок TiO_2 после осаждения (1) и отжига при температуре 700°C в вакууме (2) и воздушной среде (3) (точки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация).

ны энергетической щели пленок E_g . Незначительное уменьшение коэффициента пропускания после отжига в воздушной среде, наблюдаемое на рис. 2, *a*, кривая 3, может быть отнесено к рассеянию излучения на кристаллической фазе.

Рис. 3 иллюстрирует зависимости $\sqrt{\alpha E} = f(E)$, построенные по экспериментальным спектрам пропускания на рис. 2, *b*, где α — размерный коэффициент поглощения пленки (обычно имеет порядок 10^5 cm^{-1}), E — энергия фотона. Выполняя преобразование спектра пропускания пленки в области фундаментального поглощения в зависимость $\sqrt{\alpha E} = f(E)$, предполагают, что при УФ-возбуждении в пленке происходят не прямые переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости (с одновременным изменением энергии и импульса). Этот тип перехода наиболее характерен для пленок простых оксидов переходных металлов [43]. Предположение о не прямых переходах корректно, если экспериментальные точки ложатся на прямую вида $\sqrt{\alpha E} = A(E - E_g)$. Тогда, экстраполируя эту прямую до пересечения с осью абсцисс, определяют значение E_g .

Из рис. 3 видно, что в исследованных пленках TiO_2 действительно происходят не прямые переходы. Для пленок, обозначенных на рис. 3 цифрами 1, 2 и 3, вычисленные значения величины E_g равны 3.18, 3.07 и 2.90 eV соответственно, что хорошо согласуется с данными других авторов [21,23,25].

2. Образцы WO_3/SiO_2

Результаты рентгенофазового исследования образцов WO_3/SiO_2 приведены в табл. 2 и на рис. 4.

После осаждения пленки во всех структурах были рентгеноаморфными. После отжига структур в вакууме при температурах 500 и 600°C кристаллическая фаза в пленках также не обнаружена (рис. 4, дифрактограмма 1).

В то же время в результате термообработки в воздушной среде при 500°C в пленках сформировалась

Таблица 2. Сводные результаты ступенчатого отжига образцов WO_3/SiO_2

№	$T, ^\circ C$	Тетрагональная фаза (P4/nmm)					Гексагональная фаза (P6/mmm)					R, %
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	d, nm	$I_{\text{int}}^h, \text{cps} \cdot \text{deg}$	M, %	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	d, nm	$I_{\text{int}}^h(100), \text{cps} \cdot \text{deg}$	M, %	
Вакуум												
1	500	Рентгеноаморфная										
2	600	"										
3	650	5.28	3.81	20	6.7(1)	80	7.37	3.71	22	0.6(1)	20	4.1
4	700	5.30	3.81	20	8.0(1)	78	7.37	3.72	23	0.8(1)	22	5.1
5	750	5.29	3.80	21	8.0(1)	36	7.39	3.63	120	5.0(1)	64	7.3
Воздушная среда												
6	500	5.18	3.83	64	–	100	Нет					9.5
7	700	5.17	3.81	76	–	100	"					9.0

тетрагональная фаза WO_3 (табл. 2, строка 6) с наиболее интенсивным пиком при $2\theta = 24.34^\circ$, соответствующим плоскости $t(110)$ (рис. 4, дифрактограмма 5). Помимо него на этой дифрактограмме присутствуют и слабо выраженные пики $t(001)$, $t(111)$, $t(220)$ и $t(221)$. Значения параметров элементарной ячейки, приведенные в табл. 2, строка 6, соответствуют пленке оксида вольфрама стехиометрического состава.

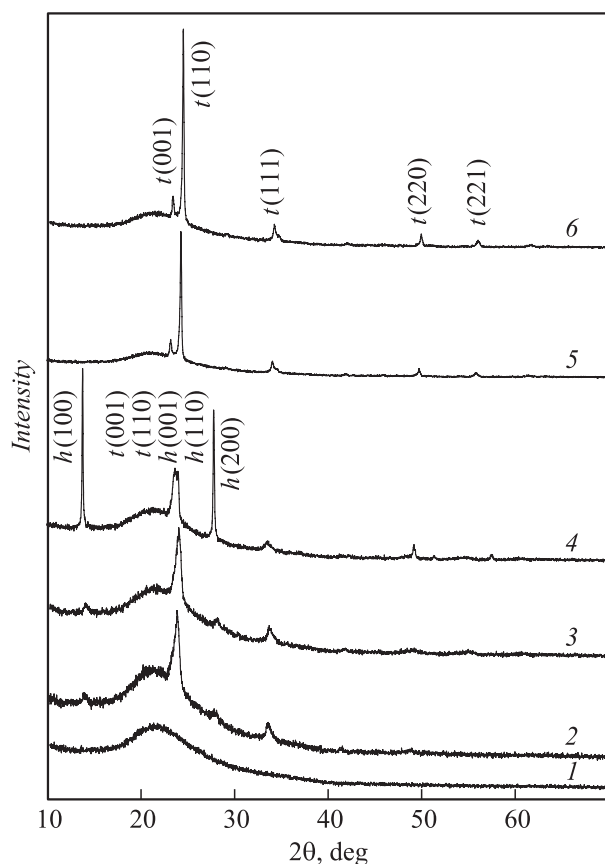


Рис. 4. Рентгенограммы образцов WO_3/SiO_2 , отожженных в вакууме при температуре ($^\circ C$): 1 — 500 и 600, 2 — 650, 3 — 700, 4 — 750 и на воздухе при температуре ($^\circ C$): 5 — 500, 6 — 700.

После отжига в вакууме при $650^\circ C$ в аморфной матрице пленок были обнаружены тетрагональная и гексагональная фазы WO_3 (рис. 4, дифрактограмма 2 и табл. 2, строка 3). Размеры кристаллитов обеих фаз были порядка 20 nm. Отметим, что часть пиков обеих фаз перенакладываются. Гексагональной фазе на рентгенограмме соответствуют отдельно стоящие пики $h(100)$ и $h(200)$ ($2\theta = 13.82^\circ$ и 27.85°) и пики $h(001)$, $h(110)$, перенакладывающиеся с пиками тетрагональной фазы $t(001)$ и $t(110)$ ($2\theta \sim 23.5^\circ$), образующие пик суперпозиции.

Поскольку в пленках невозможно заранее гарантировать отсутствие преимущественной ориентации образующихся кристаллитов, оценка количественного содержания фаз WO_3 в исследованных образцах при различных температурах отжига в вакууме проводилась нами из сопоставления интегральных интенсивностей самого сильного, отдельно стоящего пика $h(100)$ гексагональной фазы I_{int}^h и сильного пика I_{int}^t , являющегося суперпозицией отражений от плоскостей $h(001)$ и $h(110)$ гексагональной и $t(001)$ и $t(110)$ тетрагональной фаз WO_3 . Пики при больших углах не анализировались, поскольку они также являлись суперпозицией нескольких пиков и их интенсивности были существенно меньшими.

Для образца WO_3/SiO_2 отжиг в вакууме при 650, 700 и $750^\circ C$ приводил к следующим значениям интегральных интенсивностей пиков гексагональной фазы $I_{\text{int}}^h(100)$: 0.6(1), 0.8(1) и 5.0(1) cps · deg (count per second) соответственно, тогда как величина I_{int}^t принимала значения 6.7(1), 8.0(1) и 8.0(1) cps · deg соответственно. Таким образом, повышение температуры от 650 до $700^\circ C$ привело к незначительному увеличению $I_{\text{int}}^h(100)$, тогда как последующее повышение от 700 до $750^\circ C$ вызвало более чем шестикратный рост $I_{\text{int}}^h(100)$ (на 4.2 cps · deg). В то же время при переходе от 650 к $700^\circ C$ величина I_{int}^t выросла на $\sim 19\%$ (1.3 cps · deg) и не изменилась при дальнейшем повышении температуры. Из порошковой базы данных ICDD (карточка 75-8127, гексагональная модификация WO_3) следует, что $I_{\text{int}}^h(100)$ и сумма пиков (001) и (110) соотносятся как 100:89. Это означает, что в предположении изотропного роста кристаллита вдоль

кристаллографических направлений увеличение интенсивности пика $I_{\text{int}}^h(100)$ на $4.2 \text{ cps} \cdot \text{deg}$ должно было бы приводить к увеличению I_{int}^h на $\sim 3.7 \text{ cps} \cdot \text{deg}$, что не наблюдалось. С учетом этого можно предположить, что, во-первых, кристаллиты растут анизотропно в виде иголок, вытянутых вдоль оси a . Во-вторых, увеличение температуры в интервале $700\text{--}750^\circ\text{C}$ приводит к интенсивному формированию в пленке только гексагональной фазы (рис. 4, дифрактограммы 3, 4), тогда как количество тетрагональной фазы WO_3 не изменяется, а, возможно, даже понижается в результате твердофазного перехода части кристаллитов тетрагональной модификации в гексагональную. При этом размер кристаллитов гексагональной фазы вырос до 120 nm , а тетрагональной фазы практически не изменился (табл. 2, строки 4, 5).

Относительное содержание тетрагональной и гексагональной фаз WO_3 в пленке можно оценить из данных, полученных из анализа методом Ритвелда дифрактограммы образца, отожженного при температуре 650°C , который дает их соотношение как $80:20$. Можно предположить, что в начальный период зарождения фаз кристаллиты имеют изометрическую форму и поэтому влияние текстуры на форму пиков не очень сильно. Тогда с учетом вклада $I_{\text{int}}^h(100)$ и $I_{\text{int}}^h(110)$ в увеличение I_{int}^h отжиг при 700°C приводит к соотношению тетрагональной и гексагональной фаз $78:22$, которое хорошо согласуется с данными, полученными методом Ритвелда ($72:28$), т.е. подтверждает наше предположение об изометрической форме нанокристаллитов на начальных этапах кристаллизации (при 650 и 700°C). Дальнейший отжиг при 750°C приводит к весовому соотношению этих фаз в пленке $36:64$. Отметим, что расчет проведен в предположении постоянного количества тетрагональной модификации в пленке, что может быть не вполне корректно, как отмечалось выше.

Отжиг структур в воздушной среде при температуре 700°C (рис. 4, дифрактограмма b и табл. 2, строка 7) привел к увеличению абсолютного содержания тетрагональной фазы примерно на 10% (это следует из увеличения интегральной интенсивности пика (110)) и размера кристаллитов на 20% .

На рис. 5 приведены спектры пропускания образцов WO_3/SiO_2 . Из рис. 5, a видно, что при последовательном увеличении температуры отжига в вакууме спектр пропускания претерпевает значительные изменения в видимом диапазоне. Обнаруженное в спектрах нарастающее подавление красной области соответствовало изменению окраски пленки WO_3 , которая после каждого шага термообработки (от 650 до 750°C) приобретала все более насыщенный голубой цвет.

Выявленный нами термохромизм в пленках WO_3 известен достаточно давно. Основным структурным элементом кристаллической решетки WO_3 является кислородный октаэдр WO_6 , в центре которого расположен ион W^{6+} [45,46]. При этом установлено, что возможными центрами окраски F -типа являются ионы W^{5+} (возможно, и W^{4+}), концентрация которых в пленке

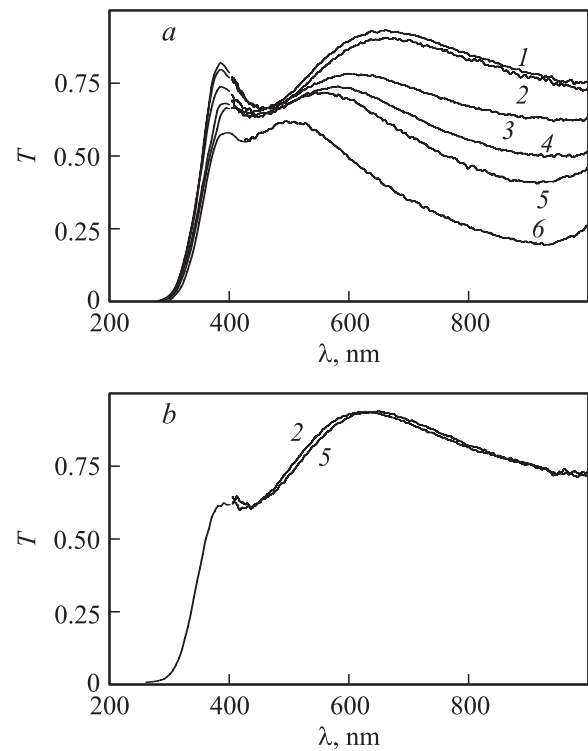


Рис. 5. Спектры пропускания образцов WO_3/SiO_2 после осаждения (1) и отжига в вакууме (а) и воздушной среде (б) при температуре ($^\circ\text{C}$): 2 — 500, 3 — 600, 4 — 650, 5 — 700, 6 — 750.

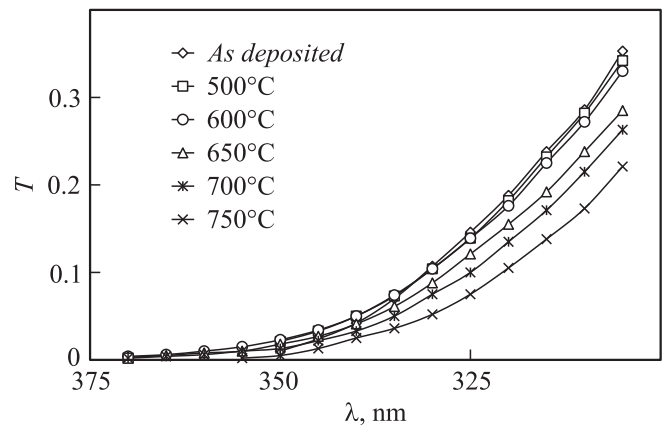
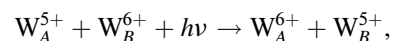


Рис. 6. Спектры пропускания образцов WO_3/SiO_2 в УФ-области после осаждения и отжига в вакууме.

при нагреве в вакууме возрастает из-за ухода кислорода из поверхностного слоя [44,45]. Это позволяет допустить, что наблюдаемая в спектрах на рис. 5, a полоса поглощения в красной области является результатом межвалентного переноса электронов [45]:



где A и B — близко расположенные ионы вольфрама, $h\nu$ — энергия фотона. В связи с этим новую, интенсивно развивающуюся при увеличении температуры

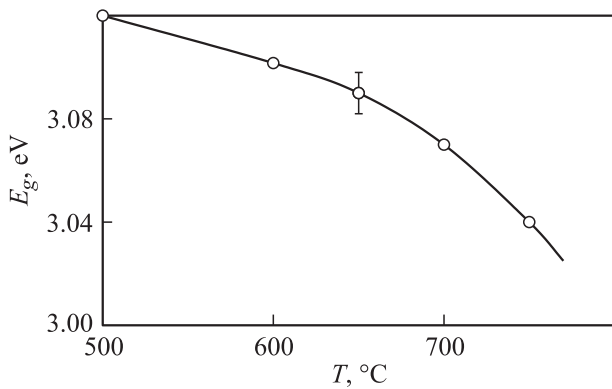


Рис. 7. Зависимость ширины энергетической щели пленки WO₃ от температуры отжига.

кристаллическую фазу следует отнести к дефектной по кислороду фазе WO_{3-x}, обладающей гексагональной структурой с параметрами, указанными в табл. 2.

Термообработка в вакууме приводит к изменению спектра пропускания исследуемых структур и в УФ-диапазоне (рис. 6), обусловленному изменением ширины энергетической щели пленок E_g. На рис. 7 приведена зависимость величины E_g от температуры отжига, которая была определена, как и для пленок TiO₂, по спектрам на рис. 6 с применением модели для непрямых переходов.

3. Образцы TiO₂/WO₃/SiO₂

Результаты рентгенофазового исследования образцов TiO₂/WO₃/SiO₂ приведены на рис. 8 и в табл. 3. После отжига в вакууме при температуре 500 °C кристаллическая фаза в образцах не обнаружена (рис. 8, дифрактограмма 1), тогда как после термообработки в воздушной среде при 500 °C (рис. 8, дифрактограмма б) в гетероструктурах появились следы анатаза TiO₂ [пик A(101)] и тетрагональная фаза WO₃ с наиболее интенсивным пиком t(110) и пиками t(001), t(111) и t(220). Значения параметров решетки, приведенные в табл. 3, строка 6, соответствуют триоксиду вольфрама стехиометрического состава.

Дальнейшее повышение температуры отжига в вакууме до 600 и 650 °C привело к формированию в аморфной матрице образцов следов анатаза TiO₂ и тетрагональной фазы WO₃ с размером кристаллитов около 20 nm (рис. 8, дифрактограммы 2, 3 и строки 2, 3 в табл. 3). Интегральная интенсивность пика I_{int}^{ht} суперпозиции отражений от плоскостей t(001) и t(110) равна 5.6 и 6.3 cps · deg соответственно при 600 и 650 °C.

При 700 °C фаза анатаза в образце не развивалась, но начала формироваться гексагональная фаза, I_{int}^h(001) = 0.6 cps · deg, хотя величина I_{int}^{ht} осталась прежней, равной 6.3 cps · deg (рис. 8, дифрактограмма 4). После нагрева образца при 750 °C интенсивно развивалась только гексагональная фаза WO₃ (величина I_{int}^h(001) выросла до 3 cps · deg, а размер кристаллитов

Таблица 3. Сводные результаты отжига образцов TiO₂/WO₃/SiO₂

№	T, °C	Тетрагональная TiO ₂ (P4 ₂ /mm)			Тетрагональная Ti ₄ O ₅ (I4/m)			Тетрагональная WO ₃ (P4/nmm)			Гексагональная WO _{3-x} (P6/nmm)			R, %		
		a, Å	c, Å	d, nm	M, %	a, Å	c, Å	d, nm	M, %	a, Å	c, Å	d, nm	I _{int} ^h (100), cps · deg	M, %	R, %	
1	500	Следы анатаза ≤ 1%			Нет			5.36 3.72 21			5.6			Нет		4.3
2	600	"			"			5.32 3.84 22			6.3			"		4.4
3	650	"			"			5.25 4.00 25			6.3			55 0.6		5.9
4	700	Следы анатаза и рутила ≤ 1%			76			6.65 4.27 76			7.39 3.87 125			20 72		5.0
5	750	Следы анатаза и рутила ≤ 1%			≤ 1%			5.33 3.70 7.39			3.3			3.0		5.0
Вакуум																
Рентгеноаморфная																
6	500	Следы анатаза ≤ 1%			Нет			5.18 3.81 45			-			Нет		10.6
7	700	"			"			5.20 3.84 50			-			"		8.3
Воздушная среда																

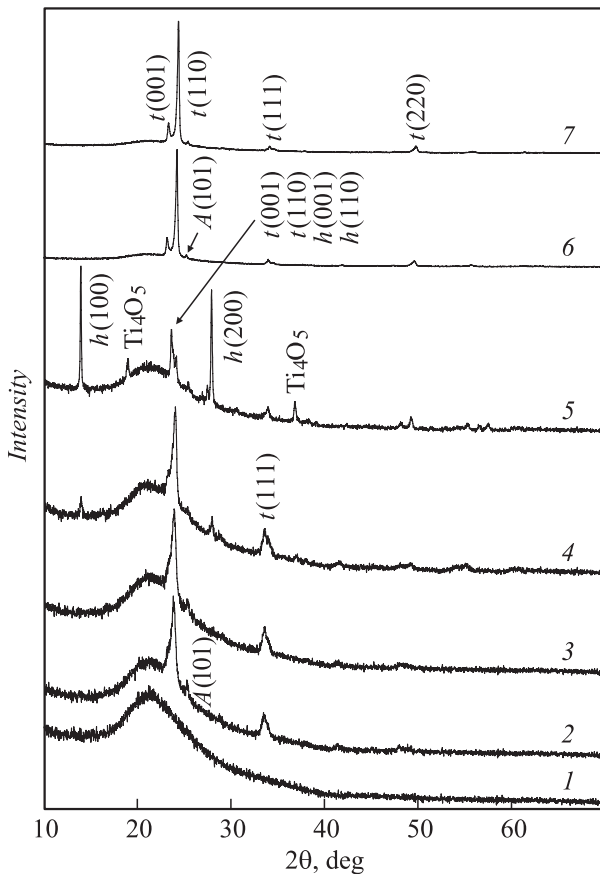


Рис. 8. Рентгенограммы образцов $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$, отожженных в вакууме при температуре ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 500, 2 — 600, 3 — 650, 4 — 700, 5 — 750 и на воздухе при температуре ($^{\circ}\text{C}$): 6 — 500, 7 — 700.

до 125 nm), тогда как величина I_{int}^h уменьшилась до значения 3.3 cps · deg (рис. 8, дифрактограмма 5), т.е. количество тетрагональной фазы уменьшилось. Из этого можно заключить, что, как и в образце WO_3/SiO_2 , кристаллиты гексагональной фазы WO_3 растут в виде иголок и при 750°C происходит фазовый переход части тетрагональной фазы WO_3 в гексагональную. Отметим, что трансформировавшаяся в данном случае доля тетрагональной фазы существенно больше, чем в образце WO_3/SiO_2 , что, возможно, объясняется наличием пленки TiO_2 . Для оценки весовых долей тетрагональной и гексагональной фаз WO_3 в пленке после нагрева образца при 750°C опять предполагаем, что при 700°C сформированные кристаллиты еще имеют изометрическую форму и весовое соотношение этих фаз, полученное методом Ритвельда (80:20), можно считать корректным.

Положим также, что вклад в интегральную интенсивность пика суперпозиций I_{int}^h гексагональной фазы при 700°C ($0.6 \cdot 0.89 = 0.534$ cps · deg) не изменился после отжига образца при 750°C . Тогда с учетом этих допущений соотношение весовых долей тетрагональной и гексагональной фаз в образце $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$, отожженном при 750°C , равно 28:72.

Отжиг образцов в воздушной среде при температуре 700°C тоже не привел к развитию фазы анатаза. Размер кристаллитов тетрагональной фазы увеличился примерно на 10% (рис. 8, дифрактограмма 7 и строка 7 в табл. 3).

Выше указано, что в одиночных пленках оксида титана после отжига в воздушной среде при температурах 500 и 700°C было выявлено развитие фазы анатаза с параметрами решетки, соответствующими стехиометрическому составу TiO_2 (табл. 1 и рис. 1). Иной результат для пленки оксида титана в образцах $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ можно отнести к влиянию процесса кристаллизации в нижнем слое WO_3 на развитие кристаллической фазы в верхнем слое TiO_2 . Отметим также формирование субоксидной фазы Ti_4O_5 при отжиге образца в вакууме при температуре 750°C .

На рис. 9 показаны спектры пропускания образцов $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$. Из рис. 9, а видно, что при последовательном увеличении температуры отжига в вакууме, как и для образцов WO_3/SiO_2 , спектр пропускания претерпевает значительные изменения в видимом диапазоне. Обнаруженное в спектрах нарастающее поглощение в красной области соответствовало изменению окраски гетероструктур, которая после каждого шага термообработки (от 650 до 750°C), как и для WO_3/SiO_2 (рис. 5, а), приобретала все более насыщенный голубой цвет. Уменьшение спектрального коэффициента пропускания гетероструктур в результате отжига в воздушной

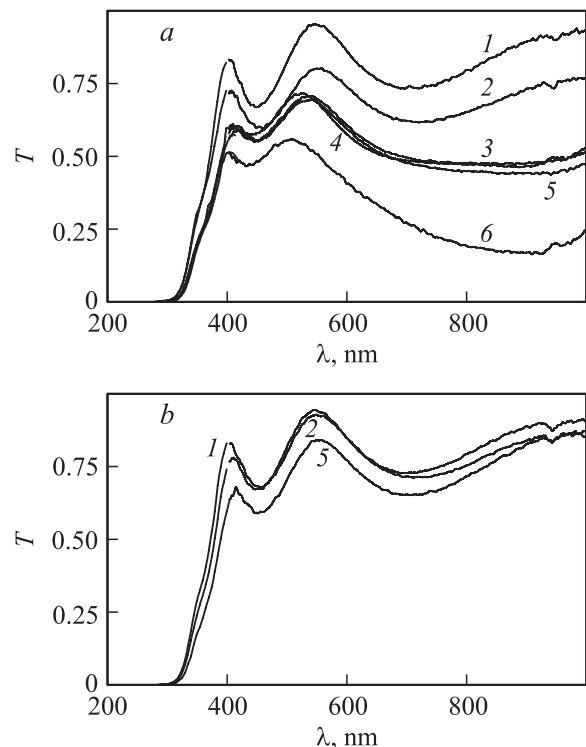


Рис. 9. Спектры пропускания образцов $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ после осаждения (1) и отжига в вакууме (а) и воздушной среде (б) при температуре ($^{\circ}\text{C}$): 2 — 500, 3 — 600, 4 — 650, 5 — 700, 6 — 750.

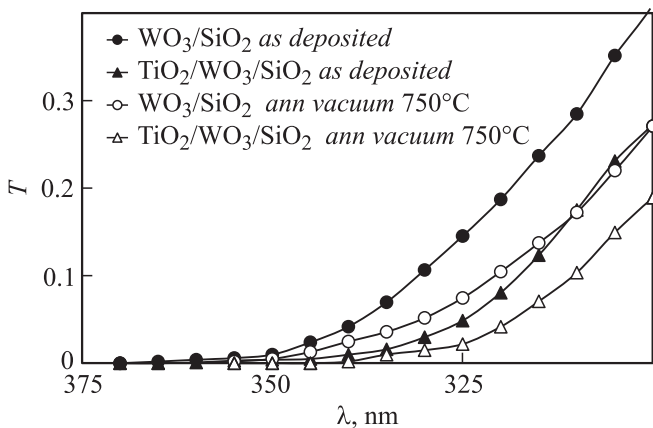


Рис. 10. Спектры пропускания образцов в УФ-области после осаждения и отжига в вакууме при температуре 750°C.

среде (рис. 9, *b*) связано с рассеянием излучения на развивающейся кристаллической фазе.

Идентичность изменения спектров пропускания образцов WO_3/SiO_2 (рис. 5, *a*) и $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ свидетельствует о том, что термохромизм в последних обусловлен только свойствами пленки WO_3 . Поэтому новую интенсивно развивающуюся при увеличении температуры кристаллическую фазу (рис. 8, дифрактограммы 4 и 5), обладающую гексагональной структурой с параметрами, указанными в табл. 3, тоже следует отнести к дефектной по кислороду фазе WO_{3-x} .

Изменения в области фундаментального поглощения в образцах $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$, происходящие вследствие отжига, показаны на рис. 10, где для сравнения приведены спектры пропускания образцов WO_3/SiO_2 , видно, что в образцах $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ происходит красный сдвиг, обусловленный уменьшением ширины щели E_g в пленке WO_3 . При этом не следует забывать, что в одиночной пленке TiO_2 в результате отжига величина E_g тоже уменьшается (рис. 3). Однако установить количественные изменения в пленках TiO_2 и WO_3 двухслойной структуры авторам не удалось.

4. Образцы $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Изменение последовательности слоев в образцах привело к иным результатам термообработки, которые отражены на рис. 11 и в табл. 4. Так же как и в предыдущем случае, в этих образцах после отжига в вакууме обнаружен термохромизм, связанный с формированием гексагональной фазы триоксида вольфрама. После отжига образцов в вакууме при 700°C происходит зарождение гексагональной фазы (рис. 11, дифрактограмма 3, строка 4 в табл. 4), количество которой значительно возрастает при отжиге при 750°C (рис. 11, дифрактограмма 4 и строка 5 в табл. 4). Значения интегральной интенсивности $I_{\text{int}}^h(100)$ для этих температур равны 0.3 и 1.1 cps · deg соответственно. Интегральные интенсив-

ности пика суперпозиции при тех же температурах равны 9.0 и 5.8 cps · deg соответственно, т. е. качественно картина формирования модификаций оксида вольфрама подобна предыдущему образцу. Делая те же допущения, что и выше, а также учитывая весовое соотношение тетрагональной и гексагональной фаз после отжига при 700°C, полученное методом Ритвелда (90:10), и изменение интегральных интенсивностей после нагрева образца при 750°C, получаем весовое соотношение тетрагональной и гексагональной фаз 61:39.

В отличие от образца $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$, в данном образце при температуре 650°C начинается зарождение анатаза TiO_2 (рис. 11, дифрактограмма 2 и табл. 4, строка 3), слабо подверженное влиянию повышения температуры в исследованном диапазоне, тогда как субоксидная фаза Ti_4O_5 не возникает во всем исследованном температурном диапазоне.

Заметим также, что в дополнительных экспериментах после выдержки в вакууме всех трех образцов при 750°C еще в течение 2 h величина $I_{\text{int}}^h(001)$ увеличилась, а I_{int}^h — уменьшилась, что согласуется с предположением

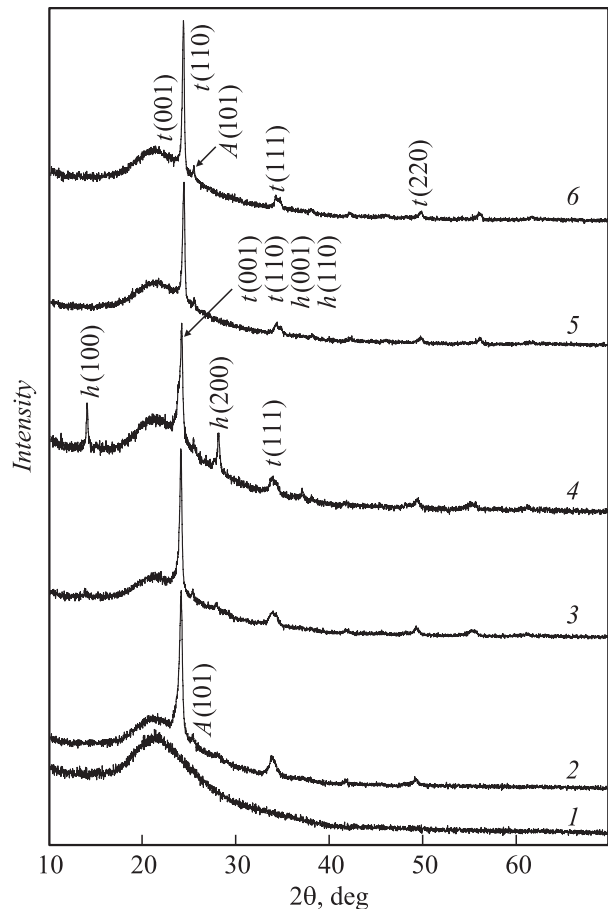


Рис. 11. Рентгенограммы образцов $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, отожженных в вакууме при температуре (°C): 1 — 500 и 600, 2 — 650, 3 — 700, 4 — 750 и на воздухе при температуре (°C): 5 — 500, 6 — 700.

Таблица 4. Сводные результаты отжига образцов $WO_3/TiO_2/SiO_2$

№	T, °C	Тетрагональная TiO_2 ($P4_2/mnm$)				Тетрагональная WO_3 ($P4/nmm$)					Гексагональная WO_{3-x} ($P6/mmm$)					R, %
		a, Å	c, Å	d, nm	M, %	a, Å	c, Å	d, nm	I_{int}^h , cps · deg	M, %	a, Å	c, Å	d, nm	$I_{int}^h(100)$ cps · deg	M, %	
Вакуум																
1	500	Рентгеноаморфная														
2	600	"														
3	650	Следы анатаза $\leq 1\%$				5.22	3.78	28	9.0	99						5.4
4	700	"				5.22	3.78	32	9.0	90	7.32	3.68	20	0.3	10	5.6
5	750	"				5.25	3.82	40	5.8	61	7.37	3.76	40	1.1	39	4.8
Воздушная среда																
6	500	3.78	9.47	185	2	5.19	3.76	47	–	98	Нет				6.0	
7	700	3.78	9.46	198	7	5.19	3.75	53	–	93	"				5.8	

о твердофазном переходе тетрагональной фазы в гексагональную.

После отжига в воздушной среде в образцах зарождаются и развиваются две кристаллические фазы: анатаз TiO_2 и тетрагональная фаза WO_3 (рис. 11, дифрактограммы 5, 6 и строки 6, 7 в табл. 4), причем параметр c

элементарной ячейки последней заметно меньше, чем в образцах WO_3/SiO_2 и $TiO_2/WO_3/SiO_2$, что также можно объяснить влиянием нижнего слоя на формирование верхнего.

На рис. 12 показаны спектры пропускания образцов $WO_3/TiO_2/SiO_2$. Из него видно, что при последовательном увеличении температуры отжига в вакууме в образцах также развивается термохромизм, как и во всех предыдущих, содержащих пленку WO_3 . Необходимо отметить, что концентрация F -центров в образцах разного типа после отжига при температуре $750^\circ C$ примерно одинакова (рис. 13). Спектры образцов $WO_3/TiO_2/SiO_2$ в УФ-диапазоне незначительно отличаются от спектров, приведенных на рис. 10. То же самое относится и к спектрам образцов, отожженных в воздушной среде (рис. 9, b).

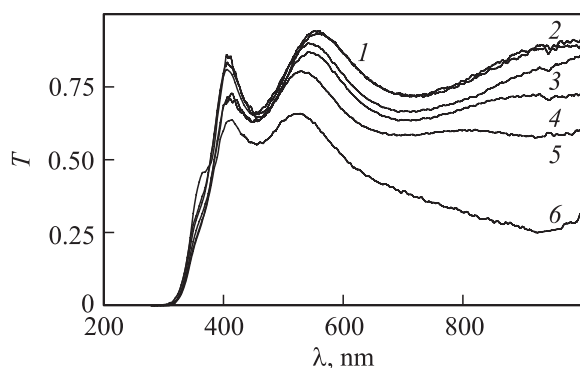


Рис. 12. Спектры пропускания образцов $WO_3/TiO_2/SiO_2$ после осаждения (1) и отжига в вакууме при температуре ($^\circ C$): 2 — 500, 3 — 600, 4 — 650, 5 — 700, 6 — 750.

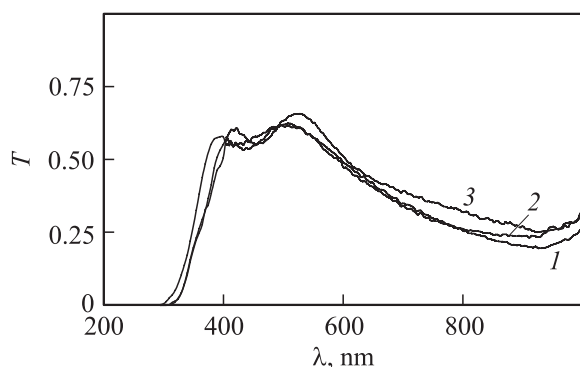


Рис. 13. Спектры пропускания отожженных в вакууме при температуре $750^\circ C$ образцов: 1 — WO_3/SiO_2 , 2 — $TiO_2/WO_3/SiO_2$, 3 — $WO_3/TiO_2/SiO_2$.

Заключение

Исследование гетероструктур, содержащих пленки оксидов титана и вольфрама, осажденных на кварцевое стекло методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе, позволило установить, что:

1. При отжиге в вакууме гексагональная фаза WO_3 начинает формироваться в рентгеноаморфной пленке в образцах WO_3/SiO_2 при $650^\circ C$ и в $TiO_2/WO_3/SiO_2$ и $WO_3/TiO_2/SiO_2$ при $700^\circ C$. Интенсивное формирование гексагональной фазы в образцах происходит при температуре отжига $750^\circ C$, причем кристаллиты растут преимущественно в направлении оси a .

2. Тетрагональная фаза WO_3 формируется в образцах WO_3/SiO_2 и $WO_3/TiO_2/SiO_2$ при $650^\circ C$, а в образце $TiO_2/WO_3/SiO_2$ при $600^\circ C$. Отжиг при $750^\circ C$ приводит к твердофазному переходу части тетрагональной фазы в гексагональную.

3. Отжиг образцов TiO_2/SiO_2 в вакууме при температурах 500 и $700^\circ C$ с рентгеноаморфными после осаждения пленками TiO_2 приводит к зарождению в них кристаллических фаз анатаза и рутила. Термообработка

в воздушной среде при тех же температурах стимулирует формирование в пленках только фазы анатаза.

4. Кристаллизация пленок TiO_2 смещает край фундаментального поглощения в область меньших энергий.

5. Ступенчатый отжиг образцов WO_3/SiO_2 в вакууме при температуре 600°C и более с рентгеноаморфными после осаждения пленками WO_3 приводит к возникновению и развитию в них термохромного эффекта, связанного с увеличением концентрации центров окраски F -типа, но кристаллические фазы (тетрагональная WO_3 и гексагональная WO_{3-x}) обнаруживаются только после отжига при температуре 650°C и более.

6. При последовательном увеличении температуры отжига образцов WO_3/SiO_2 в вакууме от 500 до 750°C край фундаментального поглощения пленок WO_3 смещается в область меньших энергий.

7. Отжиг образцов WO_3/SiO_2 в воздушной среде при температурах 500 и 700°C приводит к формированию в пленках WO_3 только тетрагональной фазы WO_3 .

8. В образцах WO_3/SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ увеличение температуры отжига в вакууме от 650 до 750°C приводит к развитию термохромизма, обусловленного только свойствами пленки WO_3 и связанного с формированием гексагональной кристаллической фазы WO_{3-x} .

9. В гетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ обнаружено взаимное влияние слоев TiO_2 и WO_3 на формирование и развитие кристаллических фаз. В частности, только в образцах $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ после термообработки в вакууме при температуре 750°C сформировалась субоксидная фаза Ti_4O_5 с тетрагональной решеткой.

Исследования проводятся при поддержке РФФИ (грант 12-03-00731-а).

Список литературы

- [1] Rawal S.K., Chawla A.K., Chawla V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256. P. 4129–4135.
- [2] Vorontsov A. V., Kozlov D. V., Smirniotis P.G. et al. // Kinet. Catal. A. 2005. Vol. 46. P. 189–203.
- [3] Liaoa M.C., Niub H., Chena G.S. // Thin Sol. Films. 2010. Vol. 518. P. 7258–7262.
- [4] Шаповалов В.И. // ФХС. 2010. Т. 36. № 2. С. 148–193.
- [5] Masaya M., Afshin E., Masaki N. et al. // Res. Chem. Intermed. 2009. Vol. 35. P. 997–1004.
- [6] Panda A.B., Laha P., Harish K. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 1611–1617.
- [7] Takahashi T., Nakabayashi H., Yamada N. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. Vol. 21. P. 1409–1413.
- [8] Тумов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А. и др. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 117–124.
- [9] Chiang J.-L., Jan S.-S., Chou J.-C. et al. // Sens. Actuat. B. 2011. Vol. 76. P. 624–628.
- [10] Shen Y., Yamazaki T., Liu Z. et al. // Thin Sol. Films. 2009. Vol. 517. P. 2069–2072.
- [11] Riecha I., Acosta M., Peña J.L. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2010. Vol. 28. P. 329–333.
- [12] Sauvet K., Sauques L., Rougier A. // J. Phys. Chem. Sol. 2010. Vol. 71. P. 696–699.
- [13] Sauvet K., Sauques L., Rougier A. // Sol. Energ. Mater. Sol. Cells. 2009. Vol. 93. P. 2045–2049.
- [14] Sauvet K., Rougier A., Sauques L. // Sol. Energ. Mater. Sol. Cells. 2008. Vol. 92. P. 209–215.
- [15] Su D., Wang J., Tang Y. et al. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 4231–4233.
- [16] He J., Cai Q.Z., Zhu D. et al. // Curr. Appl. Phys. 2011. Vol. 11. P. 98–100.
- [17] Faia P.M., Ferreira A.J., Furtado C.S. // Sens. Actuat. B: Chem. 2009. Vol. 140. P. 128–133.
- [18] Miyauchi M. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 1858–1864.
- [19] Галямов Б.Ш., Обвинцева И.Е., Рогинская Ю.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 74–77.
- [20] Hou Y.-Q., Zhuang D.-M., Zhang G. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 218. P. 98–106.
- [21] Sirghi L., Hatanaka Y. // Surf. Sci. 2003. Vol. 530. P. 323–327.
- [22] Zywitzki O., Modes T., Sahm H. et al. // Sur. Coat. Technol. 2004. Vol. 180–181. P. 538–543.
- [23] Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 2335–2344.
- [24] Zhang W., Li Y., Zhu S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. Vol. 21. P. 1877–1882.
- [25] Wenjie Z., Ying L., Shenglong Z. et al. // Surf. Coat. Technol. A. 2004. Vol. 182. P. 192–198.
- [26] Zhang W., Li Y., Zhu S. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 373. P. 333–337.
- [27] Гончаров А.А., Евсюков А.Н., Костин Е.Г. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 127–135.
- [28] Cui H.N., Costa M.F., Teixeira V. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 532–535. P. 1127–1131.
- [29] Ke M.-T., Lee M.-T., Lee C.-Y. et al. // Sensors. 2009. Vol. 9. P. 2895–2906.
- [30] Bendahan M., Boulmani R., Seguin J.L. et al. // Sens. Actuat. B. 2004. Vol. 100. P. 320–324.
- [31] Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 171903.
- [32] Bathe S.R., Patil P.S. // Sol. Stat. Ionics. 2008. Vol. 179. P. 314–323.
- [33] Berggren L., Jonsson J.C., Niklasson G.A. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 083538.
- [34] Karuppasamy A., Subrahmanyam A. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 113522.
- [35] Chen X., Wang X., Hou Y. et al. // J. Catal. 2008. Vol. 255. P. 59–67.
- [36] Логачева В.А., Лукин А.Н., Ховив А.М. // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 8. С. 1284–1288.
- [37] Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 3. С. 383–389.
- [38] Comini E., Sberveglieri G., Guidi V. // Sens. Actuat. 2000. Vol. 70. P. 108–114.
- [39] Higashimoto S., Sakiyama M., Azuma M. // Thin Sol. Films. 2006. Vol. 503. P. 201–206.
- [40] Lethy K.J., Beena D., Mahadevan Pillai V.P. et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 033515.
- [41] Комлев А.Е., Лапшин А.Е., Магдысюк О.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 20. С. 29–34.
- [42] Шаповалов В.И., Лапшин А.Е., Комлев А.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 12. С. 8–16.

- [43] *Barybin A.A., Sharovalov V.I.* // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 054 905-1-10.
- [44] *Кужуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П.* и др. // ЖТФ. 1987. Т. 65. Вып. 7. С. 1957–1961.
- [45] *Kleperis J.J., Cikmach P.D., Lasis A.R.* // Phys. Stat. Sol. A. 1984. Vol. 83. P. 291–297.
- [46] *Гаврилюк А.И., Прохвятилов В.Г., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 4. С. 982–992.