

05:07
©1993

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ВЕЛИЧИН СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРА ДЛЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АМОΡФНЫХ ПЛЕНКАХ WO₃ И MoO₃

А.И.Гаврилюк

Интерес, проявляемый к аморфным пленкам (АП) WO₃ и MoO₃, во многом обусловлен легкостью образования в них окраски (ЦО). ЦО в пленках WO₃ и MoO₃ могут создаваться инъекцией водородных атомов [1].

Обычно концентрация ЦО в WO₃ и MoO₃ определяется по формуле Смакулы [2]

$$N \cdot f = 8.7 \cdot 10^{16} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \alpha_{\max} \cdot U_{0.5}, \quad (1)$$

где N — концентрация ЦО, см⁻³; n — показатель преломления; α_{\max} — коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения, см⁻¹; $\Delta U_{0.5}$ — полуширина полосы поглощения, эВ; f — сила осциллятора оптического перехода.

Сила осциллятора f , определяющая вероятность оптического перехода в окрашенных АП WO₃ и MoO₃, является важным параметром, по которому оценивается перспективность материала для использования в электрохромных и фотохромных системах [1].

Однако точное определение величины f для АП WO₃ и MoO₃ связано с серьезными трудностями. Ранее величина f определялась по данным ЭПР или по измерению инжантированного в пленки электрического заряда [3,4]. Обе эти методики не свободны от недостатков, так как далеко не все ЦО в WO₃ и MoO₃ являются парамагнитными, а инжантированный заряд тратится не только на образование ЦО.

В последнее время величина f для поликристаллических и АП WO₃ была определена с помощью ядерной реакции ²D(³He, p)α и фотоспилловера водорода в пленочной структуре, состоящей из поликристаллического и аморфного слоев WO₃ [1]. По данным [1], величина f составила $f = 0.35$ для поликристаллических пленок WO₃ и $f = 0.3$ для АП WO₃.

Определение таким же способом значения f для ЦО в АП MoO₃ невозможно, так как работа выхода электронов

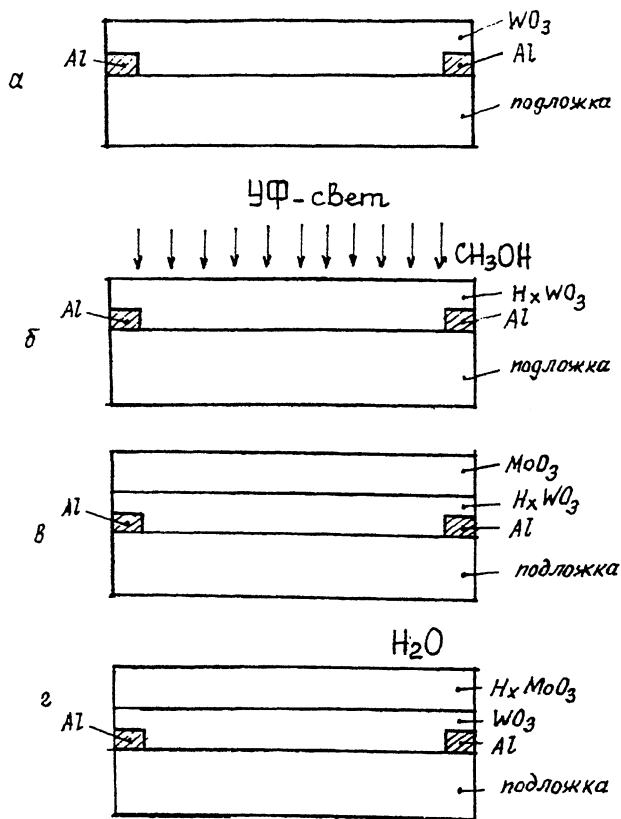


Рис. 1. Схема получения двухслойной пленочной структуры: а — после нанесения АП WO_3 , б — после инъекции водорода в АП WO_3 , в — после нанесения АП MoO_3 , г — после выдержки двухслойной структуры в парах H_2O . Толщина АП WO_3 $d = 1.06$ мкм, толщина АП MoO_3 $d = 1.25$ мкм.

для АП MoO_3 много больше работы выхода электронов для кристаллических пленок WO_3 и миграция водорода из АП MoO_3 не наблюдается даже при очень высоких уровнях инъекции в MoO_3 [1].

Поэтому в данной работе была использована новая методика, позволившая определить соотношение величин сил осциллятора для ЦО в АП WO_3 и MoO_3 в одном эксперименте.

Первоначально на кварцевую подложку с алюминиевыми электродами методом термического испарения в вакууме наносилась АП WO_3 (рис.1, а).

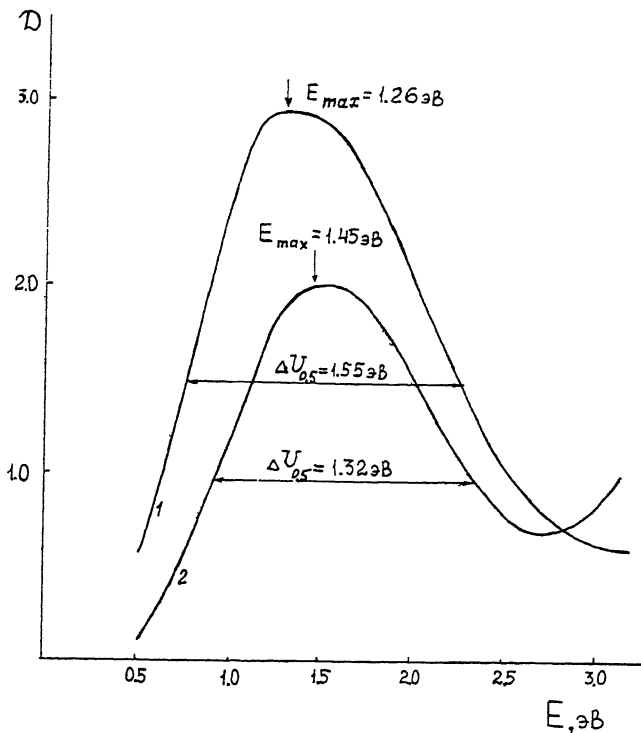


Рис. 2. Спектры оптической плотности D : 1 — для пленки WO_3 после инъекции водорода, 2 — для двухслойной пленочной структуры после выдержки в парах воды.

Сразу же после нанесения пленка WO_3 помещалась в герметичную кювету с кварцевым окном. Кювета откачивалась до давления $p = 10^{-2}$ мм рт. ст., после чего откачка прекращалась, и в кювету напускались пары метанола (CH_3OH), давление которых составляло $p = 40$ мм рт. ст. После этого АП WO_3 облучалась в течение 30 мин нефльтрованным светом ртутной лампы ПРК-4 мощностью 250 Вт. Расстояние между лампой и облучаемой пленкой составило 25 см. Как известно [1], при данном процессе происходит инъекция атомов водорода в WO_3 в результате их фотоотщепления от молекул CH_3OH , адсорбированных на поверхности оксида. Образуются водородовольфрамовые бронзы H_xWO_3 (рис. 1, б). Удельное сопротивление пленки уменьшилось от $\rho = 10^4$ Ом · см перед облучением до $\rho = 19.5$ Ом · см после облучения. После облучения измерялся также спектр поглощения пленки WO_3 (рис. 2, кривая 1).

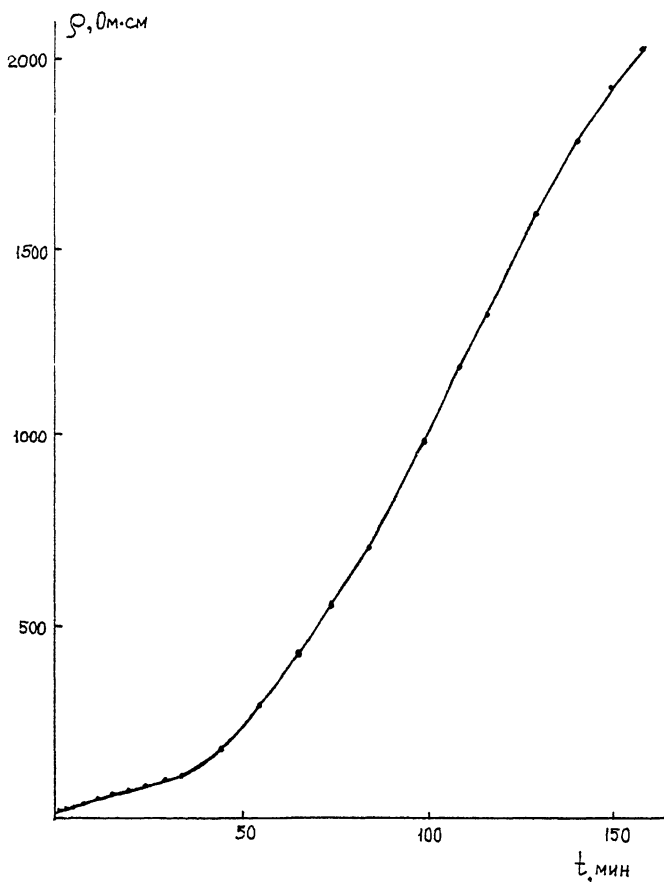


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления ρ двухслойной структуры от времени выдержки t в парах воды.

Затем на подложку с пленкой H_xWO_3 методом термического вакуумного испарения наносилась АП MoO_3 (рис. 1, в).

Сопротивление пленки H_xWO_3 измерялось в течение всего вакуумного цикла и практически не изменялось как во время откачки, так и во время нанесения пленки MoO_3 . Также не наблюдалось изменения сопротивления полученной двухслойной структуры при ее длительной вакуумной откачке.

Изменение сопротивления двухслойной структуры наблюдалось при прекращении откачки и напуске в камеру паров воды, давление которых составляло $p = 0.2$ мм рт. ст. (рис. 3). Примерно через сутки рост удельного сопро-

тивления практически прекращался, достигнув значения $\rho = 2.8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Образец извлекался из камеры, и измерялся спектр поглощения пленочной структуры (рис. 2, кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что в спектре произошли изменения: наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения от $E = 1.26$ к $E = 1.45$ эВ, а также уменьшение интенсивности полосы поглощения. Полоса поглощения, представленная кривой 2, полностью идентична полосе поглощения, возникающей в АП MoO_3 при их облучении УФ светом [5]. Это позволяет сделать вывод о том, что причиной изменения спектра поглощения и увеличения сопротивления пленочной структуры явилась диффузия водорода из АП WO_3 в АП MoO_3 по сетке водородных связей молекул воды, адсорбированных в порах пленок.

Если считать, что все ЦО мигрируют из WO_3 в MoO_3 , не учитывать потери на отражение и принять во внимание, что показатели преломления АП WO_3 и MoO_3 одинаковы и равны $n = 2.2$ [6,7], то можно легко получить выражение, определяющее соотношение величин силы осциллятора оптического перехода для АП WO_3 и MoO_3 . Используя формулу (1), получим

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{D_{1 \max} \cdot \Delta U_{10.5}}{D_{2 \max} \cdot \Delta U_{20.5}}, \quad (2)$$

где D — оптическая плотность, индекс 1 — для WO_3 , индекс 2 — для MoO_3 . Значения D_{\max} и $U_{0.5}$ могут быть определены непосредственно из рис. 2: $D_{1 \max} = 2.92$, $D_{2 \max} = 2.0$, $U_{10.5} = 1.55$ эВ, $U_{20.5} = 1.32$ эВ. Подставив эти значения в выражение (2), получим $f_1 : f_2 = 1.7$. Если использовать величину $f = 0.3$, полученную в [1] для АП WO_3 , то тогда для АП MoO_3 величина силы осциллятора составит $f = 0.18$.

Используя полученные величины силы осциллятора, можно вычислить параметры делокализации электронов, захваченных на катионы переходного металла при образовании центров окраски. Для этого можно использовать выражение [8]:

$$f = 0.09 E_{\text{opt}} \cdot 6 \xi^2 \cdot r^2, \quad (3)$$

где f — сила осциллятора, E — энергия, соответствующая максимуму полосы поглощения, ξ^2 — параметр делокализации, r — среднее расстояние между соседними катионами, Å. Множитель 6 указывает на число катионов, окружающих каждый центр окраски в первой координационной сфере. Подставив в (3) значения $E_{\text{opt}} = 1.26$ эВ и $r = 3.8 \text{ Å}$ [9] для АП WO_3 , и $E_{\text{opt}} = 1.45$ эВ и $r = 3.9 \text{ Å}$ [9] для АП MoO_3 ,

получим для WO_3 $\xi^2 = 0.03$, для MoO_3 — $\xi^2 = 0.015$. Параметр делокализации ξ^2 определяет долю времени, которое электрон, локализованный на определенном узле, проводит на каждом из шести соседних узлов катионной подрешетки. Таким образом, степень локализации электрона для ЦО в АП WO_3 составляет 82, а для ЦО в АП MoO_3 91%. Разница в степени локализации электрона и определяет большое различие в величине сопротивления АП WO_3 и MoO_3 при одинаковой концентрации ЦО.

В заключение автор выражает благодарность Ф.А. Чудновскому за поддержку и интерес к работе.

Список литературы

- [1] Гаврилюк А.И. Фотохромизм в тонких пленках триоксида молибдена и триоксида вольфрама. В кн.: А.И. Гаврилюк, Н.А. Секушин. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л., 1990. С. 40–100.
- [2] Dexter D.L. // Sol. State Phys. V. 6. P. 370–385.
- [3] Клеперис Я.Я., Цикмач П.Д. // Электрохромизм. Рига, 1987. С. 83–99.
- [4] Yoshimura T. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 3. P. 911–919.
- [5] Deb S.K., Choopoorian J.A. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4818–4825.
- [6] Deb S.K. // Phil. Mag. 1973. V. 27. N 4. P. 801–822.
- [7] Tubbs M.R. // Phys. Status Sol. A. 1974. V. 21. N 2. P. 253–260.
- [8] Faughnan B.W., Crandall R.S., Heyman P.M. // RCA Rev. 1975. V. 36. P. 177–197.
- [9] Раманс Г.М., Палмалниекс А.А. // Электрохромизм. Рига, 1987. С. 67–82.

Физико-технический
институт им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
23 августа 1993 г.