

05;07;11;12

©1994

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРА ОПТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $WO_3$

*А.И.Гаврилюк, Г.М.Гусинский, Т.Г.Ланская*

В настоящее время интенсивно изучаются механизм образования и природа центров окраски (ЦО), возникающих в тонких пленках  $WO_3$  при инжекции водородных атомов.

Инжекция водорода в тонкие пленки  $WO_3$  может осуществляться двумя способами:

1) катодной поляризацией пленок  $WO_3$  в растворах протонных электролитов [1];

2) фотостимулированным отщеплением водородных атомов от водородосодержащих молекул, предварительно адсорбированных на поверхности пленок  $WO_3$  [2].

Одним из важнейших параметров ЦО, образующихся в  $WO_3$  при инжекции водородных атомов, является величина силы осциллятора оптического перехода  $f$ . Величина  $f$  обычно определяется с помощью формулы Смакулы [3]

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

где  $N$  — концентрация ЦО,  $\text{см}^{-3}$ ;  $n$  — показатель преломления пленок  $WO_3$ ;  $\alpha_{\max}$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы ЦО,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\Delta U_{0.5}$  — полуширина полосы поглощения, эВ;  $f$  — сила осциллятора оптического перехода. Величина показателя преломления  $n$  для пленок  $WO_3$  известна. Величины  $\alpha_{\max}$  и  $\Delta U_{0.5}$  могут быть получены из измерений спектров пропускания пленок. Если пренебречь отражением на границах пленка-воздух и пленка-подложка, то

$$\alpha = 2.3 \frac{D}{d}, \quad (2)$$

где  $D$  — оптическая плотность пленок;  $d$  — толщина пленок, см. Оптическая плотность

$$D = 1g \frac{1}{T} \quad (3)$$

(где  $T$  — пропускание пленок) определяется непосредственно из оптических измерений.

Таким образом, для вычисления величины силы осциллятора  $f$  из формулы Смакулы, помимо проведения оптических измерений, необходимо с помощью независимой методики определить концентрацию  $N$  инжескированных ЦО. Ранее для этой цели использовались две методики. По первой из них инжеския водорода проводилась катодной поляризацией пленок  $WO_3$  в растворе протонного электролита [4,5]. При этом измерялась величина электрического заряда и считалось, что весь этот заряд тратится только на образование ЦО. Это давало основание связать величину измеряемого заряда с концентрацией ЦО.

По второй методике инжеския водородных атомов осуществлялась с помощью их фотостимулированного отщепления от молекул органических соединений, адсорбированных на поверхности  $WO_3$  [6]. Концентрация ЦО определялась по величине сигнала ЭПР и из измерений статической магнитной восприимчивости. При этом считалось, что все инжескированные в  $WO_3$  ЦО являлись парамагнитными.

Обе методики не свободны от недостатков. При использовании первой из них нет достаточных оснований считать, что весь электрический заряд тратится только на инжескцию атомов водорода в  $WO_3$ . Существует большая вероятность протекания и других процессов в электролитической ячейке. В этом случае значение концентрации инжескированных ЦО (или водородных атомов) может оказаться завышенной, что в свою очередь приведет к занижению величины силы осциллятора  $f$ , определенной из формулы Смакулы.

В то же время хорошо известно, что в  $WO_3$  далеко не все ЦО являются парамагнитными. В ряде случаев наблюдается спаривание состояний  $W^{5+}$  и образование диамагнитных биполяронов [7]. Поэтому заниженное значение концентрации ЦО, полученное из данных ЭПР, может привести к завышению величины  $f$ .

Поэтому в данной работе была предложена и использована новая методика определения величины силы осциллятора оптического перехода. Для этой цели использовалась пленочная гетероструктура, изображенная на рис. 1. Технология изготовления подобных пленочных структур подробно описана в [8]. Сразу после изготовления пленочная гетероструктура помещалась в герметичную кювету с кварцевым окном. Кювета откачивалась до давления  $\sim 10^{-2}$  мм рт.ст., после чего в нее напускались пары дейтерированного метанола  $CD_3OD$ . Давление паров составляло 30 мм рт.ст.

Уф-свет

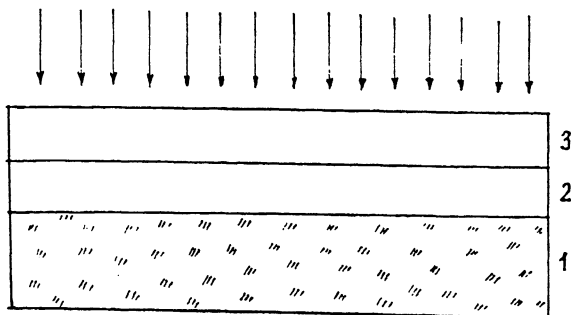


Рис. 1. Пленочная гетероструктура для определения силы осциллятора оптического перехода ЦО в поликристаллических пленках  $WO_3$ . 1 — кварцевая подложка, 2 — поликристаллическая пленка  $WO_3$  толщиной  $d = 1.0$  мкм, 3 — аморфная пленка  $WO_3$  толщиной  $d = 0.6$  мкм.

Затем через кварцевое окно проводилось облучение гетероструктуры нефильтрованным светом ртутной лампы ПРК-4 мощностью 250 Вт.

Как известно из [2,8], при этом происходит инжекция водородных атомов, отщепленных от молекул метанола, в аморфную пленку  $WO_3$ . Затем водородные атомы мигрируют через аморфный слой в поликристаллическую пленку  $WO_3$ , изменяя ее оптические и электрические параметры.

После проведения облучения пленочная гетероструктура вынималась из кюветы и аморфная пленка  $WO_3$  стравливалась в течение нескольких секунд в 1%-м водном растворе щелочи. После этого проводилось измерение спектра пропускания поликристаллической пленки  $WO_3$  и осуществлялся анализ микроколичеств инжектированного в пленку водорода. Измерение спектра пропускания проводилось в вакуумной кювете для того, чтобы избежать окисления инжектированного в  $WO_3$  водорода кислородом воздуха, а также чтобы избежать нежелательного изотопного обмена между инжектированным в  $WO_3$  дейтерием и протонами молекул атмосферной влаги в случае нахождения на воздухе.

Анализ микроколичеств инжектированного водорода осуществлялся с помощью ядерной реакции  ${}^2D({}^3He, p)\alpha$ , проведенной на циклотроне ФТИ им. А.Ф. Иоффе и подробно описанной в [9,10]. Поскольку анализ микроколичеств водорода проводился по его изотопу — дейтерию, — то облучение гетероструктуры проводилось в парах дейтерированного метанола  $CD_3OD$ . Проведение анализа по дейтерию дает возможность “отстроиться” от адсорбционного фона, который присутствует при использовании основного изото-

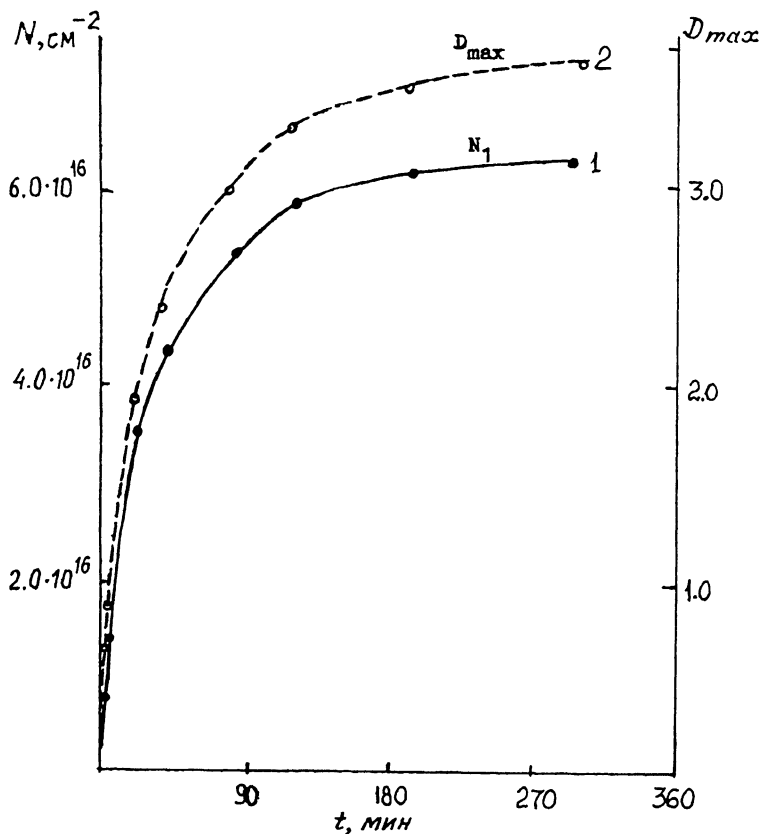


Рис. 2. Зависимости содержания дейтерия  $N_1$  (кривая 1) и оптической плотности  $D_{\text{max}}$  (кривая 2) в максимуме фотоиндуцированной полосы поглощения при  $E = 0.69$  эВ и  $\lambda = 1.8$  мкм от времени облучения  $t$  пленочной гетероструктуры в парах дейтерированного метанола  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Параметры  $N_1$  и  $D_{\text{max}}$  определены после стравливания аморфной пленки  $\text{WO}_3$ .

па вследствие адсорбции на поверхности оксида молекул воды и органических загрязнений. Известно, что поликристаллические пленки  $\text{WO}_3$  гетероструктуры, изображенной на рис. 1, обладают малой удельной поверхностью и в силу этого малой адсорбционной способностью по отношению к таким достаточно большим молекулам, как молекула метанола [2,8,9]. Это и обуславливает их практическую нечувствительность к световому облучению в присутствии паров метанола. Все вышесказанное дает основание считать, что увеличение содержания дейтерия в поликристаллических

пленках  $WO_3$  при облучении гетероструктуры УФ светом связано с инъекцией водорода, отщепленного от молекул метанола, адсорбированных на поверхности аморфных пленок  $WO_3$ . Это подтверждает рис. 2, из которого видно, что зависимости содержания дейтерия  $N_1$  в поликристаллических пленках  $WO_3$  и оптической плотности  $D_{\max}$  в максимуме фотоиндуцированной полосы поглощения от времени облучения  $t$  имеют одинаковый характер. Если подставить выражение (2) в формулу Смакулы (1), то можно легко получить выражение определения величины силы осциллятора оптического перехода для ЦО в поликристаллических пленках  $WO_3$ :

$$f = 8.7 \cdot 10^{16} \frac{n}{N_1(n^2 + 2)^2} \cdot 2.3 D_{\max} \Delta U_{0.5}, \quad (4)$$

$$N_1 = N \cdot d, \quad (5)$$

где  $N_1$  — содержание дейтерия,  $\text{см}^{-2}$ .

Как известно, полуширина полосы поглощения для поликристаллических пленок  $WO_3$  составляет  $\Delta U_{0.5} = 0.8$  эВ, а величина показателя преломления  $n = 2.5$  [2]. Подставив эти значения в выражение (4), а также данные, приведенные на рис. 2, можно вычислить величину силы осциллятора, которая составляет  $f = 0.35$ . Этот результат отличается как от величины  $f = 0.1$ , полученной путем измерения заряда в электролитической ячейке [4,5], так и от величины  $f = 0.7$ , полученной по данным ЭПР [6]. Причины отличия обсуждались выше.

В заключение авторы выражают благодарность Ф.А. Чудновскому за поддержку и интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С. Дисплеи. М.: Мир, 1982. С. 228–266.
- [2] Гаерилюк А.И., Секушин Н.А. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л.: Наука, 1990. 104 с.
- [3] Dexter D.L. // Sol. State Phys. 1958. V. 6. P. 370–385.
- [4] Faughnan B.W., Grandall R.S., Heyman R.H. // RCA Revue. 1975. V. 36. N 1. P. 177–197.
- [5] Schirmer O.F., Wittwer V., Baur G., Brandt G. // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Tech. 1977. V. 124. N 5. P. 749–753.
- [6] Цикмач П.Д. Автореф. канд. дис. Рига, 1985. 16 с.
- [7] Schirmer O.F., Salje E. // J. Physics C. 1980. V. 13. N 36. L. 1067–1072.

- [8] *Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г., Чудновский Ф.А.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 8. С. 1617-1622.
- [9] *Гаврилюк А.И., Гусинский Г.М., Мансуров А.А., Рассадин Л.А., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 7. С. 2053-2056.
- [10] *Ланская Т.Г.* Автореф. канд. дис. Л., 1991. 211 с.

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

Поступило в Редакцию  
4 февраля 1994 г.

---