

05

## Кристаллизация и термохромизм в пленках оксида вольфрама, отожженных в вакууме

© В.И. Шаповалов, А.Е. Лапшин, А.Е. Комлев, А.А. Комлев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова (Ленина) (ЛЭТИ)

E-mail: vishapovalov@mail.ru

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 20 февраля 2012 г.

Приведены результаты исследования кристаллических фаз в пленках оксида вольфрама после ступенчатого отжига в вакууме и на воздухе в диапазоне температур 500–750°C. Пленки были осаждены на подложку из кварцевого стекла методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Установлено, что термохромизм в пленках обусловлен дефектной по кислороду фазой  $WO_{3-x}$ , относящейся к гексагональной сингонии, которая интенсивно развивается при повышении температуры отжига от 650 до 750°C.

Традиционное применение пленок оксида вольфрама  $WO_{3-x}$ , развитое в последней четверти прошлого столетия, основано на электрохромном и фотохромном эффектах в видимом диапазоне длин волн [1]. В последние годы к этому материалу возник новый интерес. Во-первых, он связан с высокой чувствительностью пленок к воздействию различных газов ( $C_6H_6$ ,  $NO_x$ ,  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ), что позволяет создавать газовые сенсоры для контроля загрязнения окружающей среды, для медицинской диагностики и др. [2–4]. Во-вторых, было обнаружено, что фотохромизм пленок  $WO_3$  проявляется в более широком, чем оптический, диапазоне длин волн (от УФ- до длинноволнового ИК-диапазона) [5–7].

Для осаждения пленок  $WO_3$  многие исследователи применяют метод реактивного магнетронного распыления на постоянном токе [3–5, 8–14]. Чаще всего такие пленки, осаждаемые при температуре подложки до 100°C, являются рентгеноаморфными [5,8,9,11,13,14]. Дополнительная термообработка в воздушной среде приводит к появлению в аморфных

пленках кристаллической фазы. Однако публикуемые результаты весьма разноречивы. Авторы наблюдают разные модификации: гексагональную и моноклинную [4], моноклинную [3,8,10,12], тетрагональную [11,14], ромбическую [15,16] и др. Причем в некоторых работах отмечается появление в аморфной пленке кристаллической фазы при нагреве образцов до 200–400°C.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению кристаллизации в аморфных пленках  $WO_3$ , осажденных на подложки из кварцевого стекла  $SiO_2$  методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе в среде  $Ag + O_2$ . Вакуумная камера объемом  $8 \cdot 10^{-3} m^3$  оснащена плоским магнетроном с вольфрамовой мишенью диаметром 60 mm, осаждение пленок проводили при парциальном давлении  $Ag$ , равном 6 mTorr. Объемный расход  $O_2$  при распылении мишени устанавливали на уровне, обеспечивающем оксидный режим работы [17]. Осаждение пленок проводили при плотности тока разряда  $0.02 A/cm^2$ , напряжении на разряде 690 V, со скоростью около 65 nm/min. После осаждения структуры  $WO_3/SiO_2$  с пленками толщиной 110 nm подвергали отжигу. Одну партию структур подвергали термообработке в вакууме при остаточном давлении не выше  $5 \cdot 10^{-2}$  mTorr, ступенчато повышая температуру от 500 до 750° (время выдержки на каждой ступени составляло один час) и проводя исследования их фазового состава и оптических свойств на каждой ступени. В воздушной среде аналогичные эксперименты и исследования выполнены при температурах 500 и 700°C для другой партии структур.

Рентгенофазовые исследования пленок выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance „Bruker“ ( $CuK_{\alpha}$ -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, входящего в программное обеспечение дифрактометра.

Для измерения оптических спектров пропускания структур в диапазоне 400–1000 nm использован спектрометр, имеющий спектральное разрешение не более 2.5 nm и абсолютную ошибку измерения длины волны не более  $\pm 0.5$  nm. Источником излучения служила галогеновая лампа. Спектры пропускания в УФ-диапазоне структур измерены на спектрофотометре СФ-26.

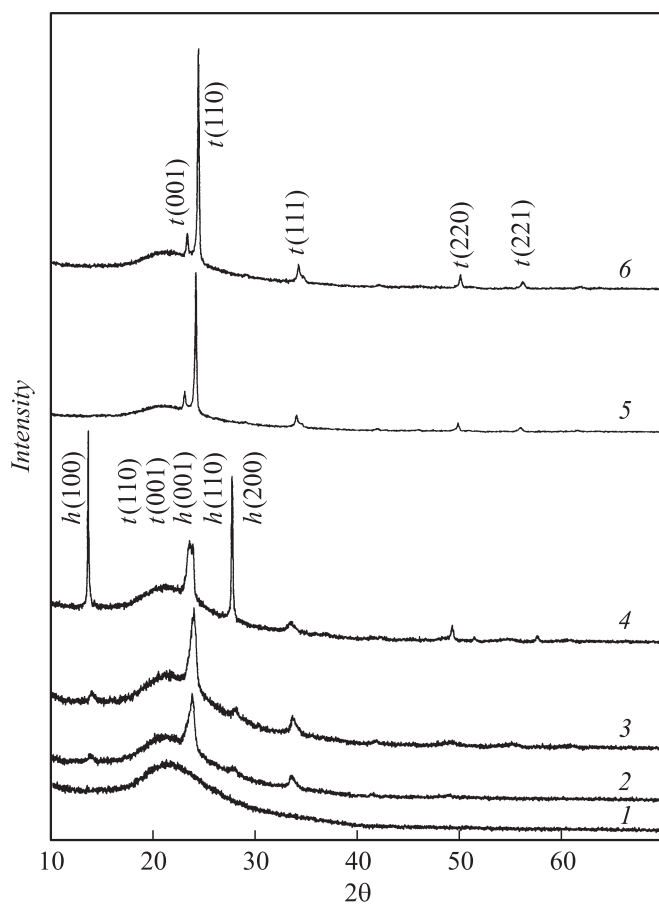
Сводные результаты ступенчатого отжига пленочных структур WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

№	T, °C	Отжиг в вакууме								R, %
		Тетрагональная фаза (P4/nmm)				Гексагональная фаза (P6 mmm)				
		a, Å	c, Å	d, nm	D, %	a, Å	c, Å	d, nm	D, %	
1	500	Рентгеноаморфная								
2	600	Рентгеноаморфная								
3	650	5.28	3.81	20	80	7.37	3.71	22	20	4.1
4	700	5.30	3.81	20	72	7.37	3.72	23	28	5.1
5	750	5.29	3.80	21	52	7.39	3.63	120	48	7.3
Отжиг в воздушной среде										
6	500	5.18	3.83	64	100	Нет				9.5
7	700	5.17	3.81	76	100	»				9.0

Примечание: *a* и *c* — параметры решетки, *d* — средний размер кристаллитов; *D* — доля данной фазы в кристаллической фазе пленки; *R* — фактор достоверности.

Типичные результаты рентгенофазового исследования структур WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> приведены в таблице и на рис. 1. После осаждения пленки во всех структурах были рентгеноаморфными.

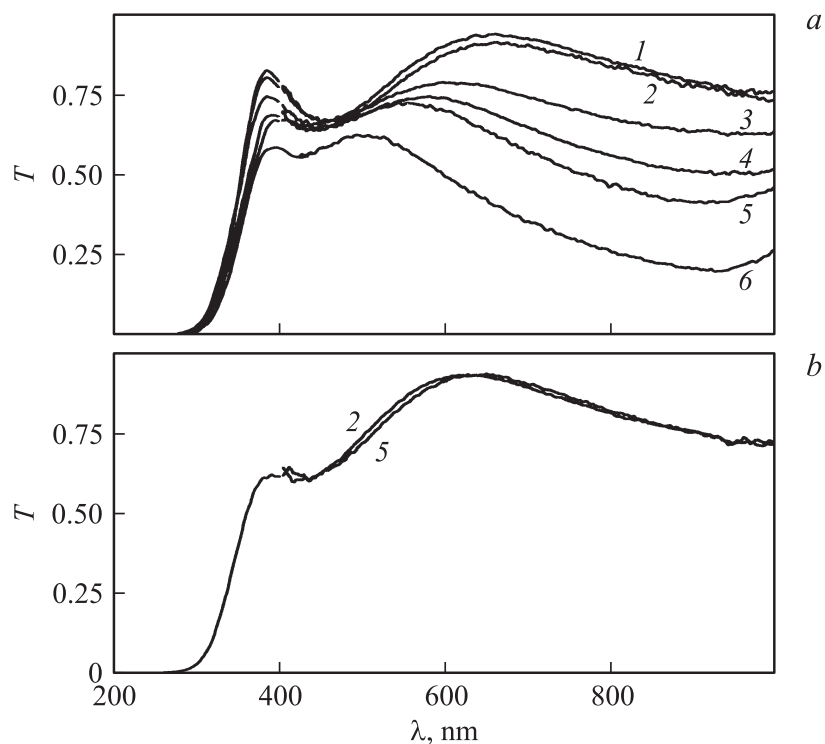
Аморфное гало, наблюдаемое на дифрактограммах всех образцов, обусловлено подложкой из кварцевого стекла и аморфной матрицей пленки. После отжига структур в вакууме при температурах 500 и 600°C кристаллическая фаза в пленках не обнаружена (рис. 1, кривая 1). В то же время после термообработки в воздушной среде при 500°C в пленках возникла тетрагональная фаза с наиболее интенсивным пиком при  $2\theta = 24.34^\circ$ , соответствующим плоскости *t*(110) (рис. 1, кривая 5). Помимо него на дифрактограмме присутствуют и слабо выраженные пики *t*(111), *t*(220) и *t*(221) при  $2\theta = 33.96^\circ$ ,  $49.88^\circ$  и  $55.76^\circ$  соответственно. Значения параметров решетки, приведенные в таблице (строка 6), соответствуют пленке оксида вольфрама стехиометрического состава. Отметим, что соотношение интенсивностей дифракционных максимумов в этом случае



**Рис. 1.** Рентгенограммы структуры  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ , отожженной в течение 60 min в вакууме при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 500 и 600; 2 — 650; 3 — 700; 4 — 750 и на воздухе при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ ): 5 — 500; 6 — 700.

соответствует расчетному, что свидетельствует об отсутствии текстуры роста.

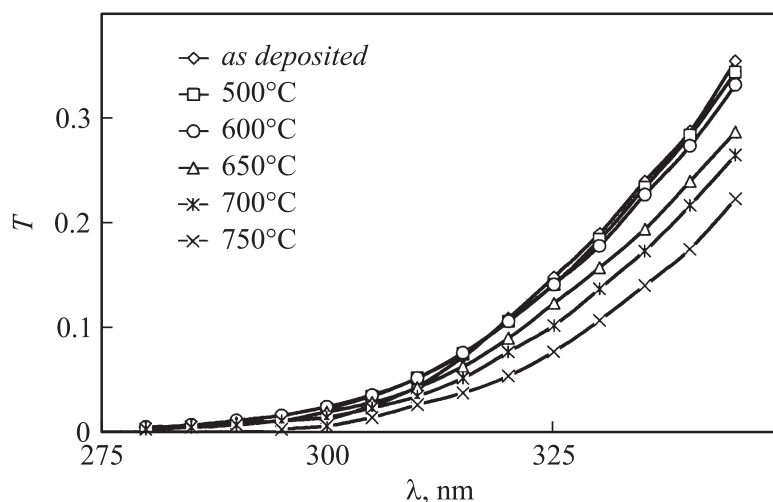
После отжига в вакууме при  $650^{\circ}\text{C}$  в аморфной матрице пленок были обнаружены тетрагональная и гексагональная фазы оксида вольфра-



**Рис. 2.** Спектры пропускания структуры  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  после осаждения (1) и отжига в течение 60 min в вакууме (a) и воздушной среде (b) при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ ): 2 — 500; 3 — 600; 4 — 650; 5 — 700; 6 — 750.

ма в весовом соотношении 8 : 2 (рис. 1, кривая 2 и таблица, строка 3). Размеры кристаллитов обеих фаз были порядка 20 nm. Гексагональной фазе на рентгенограмме соответствуют отдельно стоящие пики  $h(100)$  и  $h(200)$  ( $2\theta = 13.82^{\circ}$  и  $27.85^{\circ}$ ) и пики  $h(001)$   $h(110)$  ( $2\theta = 23.62^{\circ}$  и  $24.06^{\circ}$ ), перекрывающиеся с пиками тетрагональной фазы  $t(001)$  и  $t(110)$  ( $2\theta = 23.32^{\circ}$  и  $24.34^{\circ}$ ).

При повышении температуры отжига до 700 и 750 $^{\circ}\text{C}$  (рис. 1, кривые 3, 4 и строки 4, 5 в таблице) интенсивно развивалась только гексагональная фаза. Ее доля в конечном итоге выросла до 48%, а раз-



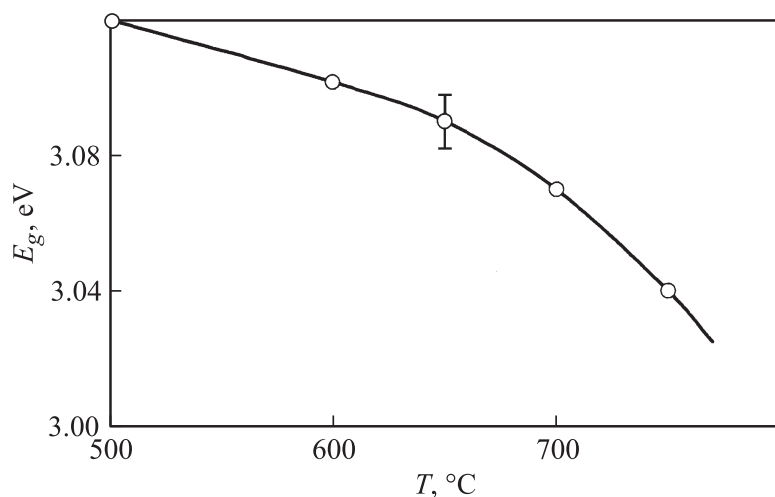
**Рис. 3.** Спектры пропускания структуры  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  в УФ-области после осаждения и отжига в вакууме в течение 60 min.

мер кристаллитов — до 120 nm. Размер кристаллитов тетрагональной фазы практически не изменился.

Отжиг структур в воздушной среде при температуре 700°C (рис. 1, кривая б и таблица, строка 7) привел к увеличению размера кристаллитов тетрагональной фазы примерно на 10%.

На рис. 2 приведены типичные спектры пропускания исследуемых структур  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . Из рис. 2, а видно, что при последовательном увеличении температуры отжига спектр пропускания претерпевает значительные изменения в видимом диапазоне. Обнаруженное в спектрах нарастающее подавление красной области соответствовало изменению окраски пленки  $\text{WO}_3$ , которая после каждого шага термообработки (от 650 до 750°C) приобретала все более насыщенный голубой цвет.

Выявленный нами термохромизм в пленках  $\text{WO}_3$  известен достаточно давно и, как установлено, связан с возникновением субоксидных фаз из-за ухода кислорода из поверхностного слоя при нагреве пленок в вакууме [18,19]. В связи с этим новую, интенсивно развивающуюся при увеличении температуры кристаллическую фазу следует отнести



**Рис. 4.** Зависимость ширины энергетической щели пленки  $\text{WO}_3$  от температуры отжига.

к дефектной по кислороду фазе  $\text{WO}_{3-x}$ , обладающей гексагональной структурой с параметрами, указанными в таблице.

Термообработка в вакууме приводит к изменению спектра пропускания исследуемых структур и в УФ-диапазоне (рис. 3), обусловленному изменением ширины энергетической щели пленок  $E_g$ . На рис. 4 приведена зависимость величины  $E_g$  от температуры отжига, которая была определена по спектрам на рис. 3 и модели для непрямых переходов  $\sqrt{\alpha E} \sim (E - E_g)$ .

Таким образом, исследование отжига структур  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  позволило установить, что:

- 1) в аморфных после осаждения пленках  $\text{WO}_3$  при последовательном увеличении температуры отжига в вакууме от 650 до 750 °C формируются две кристаллические фазы: тетрагональная  $\text{WO}_3$  и гексагональная  $\text{WO}_{3-x}$ ;
- 2) при повышении температуры развивается только гексагональная фаза  $\text{WO}_{3-x}$ , при этом в пленках возрастает термохромный эффект;

3) при последовательном увеличении температуры отжига ширина энергетической щели пленок, содержащих две фазы, уменьшается от 3.12 до 3.04 eV;

4) при последовательном увеличении температуры отжига в атмосферной среде от 500 до 700°C в пленках возникает и развивается только тетрагональная фаза WO<sub>3</sub>.

Исследования частично проводятся в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (госконтракт № 16.740.11.0374 от 1 декабря 2010 г.) при частичной поддержке РФФИ (грант 12-03-00731-а).

## Список литературы

- [1] *Тумов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А.* и др. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 7. С. 117–124.
- [2] *Chiang J.-L., Jan S.-S., Chou J.-C.* et al. // Sens. Actual. B. 2011. V. 76. P. 624–628.
- [3] *Shen Y., Yamazaki T., Liu Z.* et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2069–2072.
- [4] *Riecha I., Acosta M., Peña J.L.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2010. V. 28. P. 329–333.
- [5] *Sauvet K., Sauques L., Rougier A.* // J. Phys. Chem. Solid. 2010. V. 71. P. 696–699.
- [6] *Sauvet K., Sauques L., Rougier A.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. P. 2045–2049.
- [7] *Sauvet K., Rougier A., Sauques L.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. V. 92. P. 209–215.
- [8] *Cui H.N., Costa M.F., Teixeira V.* et al. // Sur. Sci. 2003. V. 532–535. P. 1127–1131.
- [9] *Ke M.-T., Lee M.-T., Lee C.-Y.* et al. // Sensors. 2009. V. 9. P. 2895–2906.
- [10] *Bendahan M., Boulmani R., Seguin J.L.* et al. // Sens. Actuat. B. 2004. V. 100. P. 320–324.
- [11] *Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 171 903 (3 pp.).
- [12] *Bathe S.R.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 314–323.
- [13] *Berggren L., Jonsson J.C., Niklasson G.A.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 083 538. 7 p.
- [14] *Karuppasamy A., Subrahmanyam A.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 113 522. 5 p.



- [15] *Логачева В.А., Лукин А.Н., Ховив А.М.* // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 8. С. 1284–1288.
- [16] *Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К.* и др. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 3. С. 383–389.
- [17] *Varybin A.A., Sharovalov V.I.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 054905.
- [18] *Кукуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П.* // ЖТФ. 1987. Т. 65. В. 7. С. 1957–1961.
- [19] *Kleperis J.J., Cikmach P.D., Lasis A.R.* // Phys. Stat. Solid. A. 1984. V. 83. P. 291–297.