

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи

Куликова Дарья Павловна

**Газохромные эффекты в наноструктурах на основе
оксидов переходных металлов и металлического
катализатора в водородосодержащей атмосфере**

Специальность:

1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в оптической лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института автоматики имени Н.Л. Духова (ФГУП «ВНИИА»).

Научный руководитель: **Барышев Александр Валерьевич**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Рыбин Михаил Валерьевич**
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник, профессор физического факультета
физико-технического мегафакультета Национального
исследовательского университета ИТМО

Любчанский Игорь Леонидович
доктор физико-математических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник отдела теории электронных и
кинетических свойств нелинейных систем Донецкого
физико-технического института имени А.А. Галкина

Шерстюк Наталия Эдуардовна
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры наноэлектроники Института перспективных
технологий и промышленного программирования МИРЭА —
Российского технологического университета

Защита диссертации состоится 17 декабря 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.013.6 на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, аудитория 4-28.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119192, г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27) и в сети Интернет: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3149>

Автореферат разослан « » ноября 2024 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.013.6,
доктор физико-математических наук, доцент
kosareva@physics.msu.ru

О.Г. Косарева

Общая характеристика работы

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию оптических свойств наноструктур на основе газочувствительных материалов (оксида вольфрама, оксида палладия и окисленного пермаллоя) с катализатором из палладия или платины и их изменений в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. При выполнении работы были изготовлены наноструктуры, изучены особенности в их оптических и магнитооптических спектрах, дана интерпретация механизма газохромного окрашивания оксида вольфрама, продемонстрировано формирование оксида палладия лазерным излучением и обнаружен газогирохромный эффект в случае окисленного пермаллоя.

Актуальность темы исследования

Ввиду развития водородной энергетики в России и во всём мире разработка высокочувствительных сенсоров для быстрого обнаружения низких концентраций H_2 в воздухе и любой другой газовой смеси является актуальной и важной задачей [1]. В данном контексте датчики, принцип работы которых основан на оптических эффектах, имеют очевидные преимущества [2]. В большинстве таких сенсоров используются газохромные материалы, в качестве которых чаще всего выступают оксиды переходных металлов; при взаимодействии с водородом изменяется их комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ (или комплексный показатель преломления $\eta = n - ik$), а именно диагональные элементы тензора. Эффективность (чувствительность, время отклика, селективность) сенсоров на основе таких материалов можно повысить с помощью наноструктур, имеющих высокодобротные резонансы в выбранном спектральном диапазоне. По этой причине необходимо достоверно знать не только дисперсионную зависимость оптических констант газочувствительного материала, но и скорость её изменения в процессе взаимодействия с H_2 [3], которые определяются механизмом газохромного окрашивания.

Ввиду высокой чувствительности наиболее часто используемым газохромным материалом для детектирования H_2 является оксид вольфрама WO_3 [4]: при протекании реакции восстановления в спектре поглощения оксида появляются дополнительные полосы. Обычно для ускорения реакции WO_3 используется в паре с катализаторами Pd или Pt, на поверхности которых происходит диссоциация молекулярного водорода на атомарный, вступающего в восстановительную реакцию с оксидом. Несмотря на множество теоретических и экспериментальных работ, посвящённых исследованию газохромного (электрохромного и фотохромного) окрашивания WO_3 , его механизм остаётся дискуссионным [4]. Дисперсионная зависимость ε оксида вольфрама обсуждается только для исходного (неокрашенного) состояния и на некоторой финальной стадии окрашивания – в литературе отсутствуют данные о зарождении полос поглощения на ранних стадиях и об эволюции спектра поглощения WO_3 непосредственно в процессе его восстановления в H_2 . Таким образом, *in-situ* определение диэлектрической проницаемости газочувствительных материалов во время их газохромного окрашивания имеет важное как фундаментальное, так и практическое значение [3].

В диссертационной работе предлагается подход к измерению спектров эллипсометрических параметров оксида вольфрама на различных стадиях окислительно-восстановительной реакции. В результате определена комплексная диэлектрическая проницаемость WO_3 и выявлен характер изменения её действительной и мнимой частей, на основе которого сделан вывод, что увеличение оптического поглощения в WO_{3-x} связано с дефицитом кислорода, т.е. с формированием кислородных вакансий на поверхности и в объёме материала. Определены спектральные диапазоны, в которых наблюдаются наиболее амплитудные и быстрые изменения n и k . Представленный подход и полученные результаты могут быть полезны в исследованиях не только газохромных, но и электро- и фотохромных материалов.

Палладий (и его сплавы) широко используются для детектирования водорода, так как молекулы H_2 диссоциируют на его поверхности, а атомарный водород интеркалирует в объём – таким образом, происходит гидрирование $Pd \rightarrow PdH_x$. Оксид палладия, в свою очередь, восстанавливается до $PdO \rightarrow Pd$ при взаимодействии с водородом. Данные явления сопровождаются значительными изменениями оптических свойств [5]. На основе Pd и PdO разработан ряд газочувствительных систем [6,7], однако времена и амплитуды их откликов неконкурентоспособны: быстрое (несколько минут) детектирование водорода возможно для больших концентраций H_2 (1-4 об. %) в атмосферах, не содержащих кислород. В рамках данной диссертационной работы с помощью отжига сфокусированным лазерным излучением на поверхности наноплёнки палладия изготовлены наноструктуры Pd/PdO и исследованы их структурные и оптические свойства в воздухе с повышенной концентрацией водорода. Показано, как влияют параметры лазерного излучения и геометрия наноструктур на амплитуду и скорость их откликов на H_2 , а также обсуждается роль палладиевого катализатора в данном процессе. Установлено, что при многократной перезаписи выбранной Pd/PdO наноструктуры и детектировании водорода скорость изменения оптического отклика на фиксированную концентрацию H_2 остаётся неизменной.

В многообразии материалов для оптических датчиков необходимо выделить магнитооптические [8,9]. В данном контексте появляется вопрос: возможно ли использование магнитных оксидов, шпинелей, гранатов и других материалов для обнаружения водорода при измерении их магнитооптического отклика? Например, в случае эффекта Фарадея появляется возможность в качестве полезного сигнала измерять угол поворота плоскости поляризации света, прошедшего через газочувствительный материал. Данный угол определяется недиагональными элементами тензора диэлектрической проницаемости ϵ . Также интерес к детектированию газов с помощью эффекта Фарадея обусловлен его невязимостью (несимметричностью), т.е. возможностью увеличения угла поворота плоскости поляризации при многократном прохождении света через намагниченный чувствительный элемент. Существуют исследования, посвящённые магнитооптическому отклику на водород материалов, состоящих из магнитного металла и катализатора Pd или Pt (сплавов и многослойных систем) [10,11]. Однако до настоящего

момента не было продемонстрировано исследований магнитооптических свойств оксидов магнитных металлов в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. В диссертационной работе изучаются наноплёнки пермаллоя: исследуется трансформация их структурных, магнитных, оптических и магнитооптических свойств в результате термического отжига. Обнаружено увеличение фарадеевского вращения на порядок в ближней инфракрасной области спектра для оптимальной температуры отжига. Экспериментально установлено, что оксидированные наноплёнки пермаллоя, покрытые платиновым катализатором, обладают как газохромными, так и газогирохромными свойствами в водородосодержащей атмосфере. Установлена невзаимная природа наблюдаемого газогирохромного эффекта, т.е. в многопроходном режиме наблюдалось кратное изменение магнитооптического отклика, обусловленного взаимодействием с водородом.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование оптических и магнитооптических свойств наноплёнок газохромных оксидов переходных металлов и металлических катализаторов и наноструктур на их основе в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Для этого в ходе выполнения данной работы были поставлены следующие задачи:

1. Измерить спектры эллипсометрических параметров оксида вольфрама на различных этапах его окрашивания в водороде и с помощью их анализа определить дисперсионную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости WO_{3-x} . Дать интерпретацию механизма газохромного окрашивания оксида вольфрама.
2. С помощью локального воздействия сфокусированным лазерным излучением на поверхность наноплёнок палладия изготовить чувствительные элементы на основе Pd и PdO. Исследовать структурные и оптические свойства наноструктур Pd/PdO и особенности их изменения при протекании реакции восстановления.
3. Изготовить магнитооптические оксидные наноплёнки с помощью термического окисления пермаллоя. Изучить структурные, оптические и магнитооптические свойства оксидированных наноплёнок пермаллоя. Исследовать изменение их спектров пропускания и фарадеевского вращения в атмосфере с повышенной концентрацией водорода.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются наноплёнки оксида вольфрама и оксидированного пермаллоя, покрытые тонким слоем катализатора Pd или Pt, и наноструктуры на основе WO_3/Pd и Pd/PdO. Предметом исследования являются оптические и магнитооптические эффекты в газохромных и газогирохромных плёнках и наноструктурах в процессе их изготовления и особенности трансформации этих свойств в атмосфере с повышенной концентрацией водорода.

Методология исследования

Для определения диэлектрической проницаемости материалов был использован спектральный эллипсометр V-VASE (J.A. Woollam). Анализ спектров эллипсометрических параметров проводился в программном пакете WVASE (J.A. Woollam). Для измерения спектров пропускания исследуемых образцов использовался двухлучевой спектрофотометр UV-3600Plus (Shimadzu) и спектрометр AvaSpec-ULS (Avantes). Магнитооптические спектры образцов были измерены с помощью экспериментальной установки на базе спектрального эллипсометра и электромагнита. Атомно-силовая микроскопия (АСМ; Ntegra Spectra, NT-MDT) и растровая электронная микроскопия (РЭМ; Carl Zeiss Auriga) применялись для определения структурных параметров образцов. Сведения о составе и строении изучаемых веществ были получены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР; Ntegra Spectra, NT-MDT). Численное моделирование оптических спектров было реализовано в программном пакете COMSOL Multiphysics. Для экспериментов по определению влияния атмосферы с повышенной концентрацией водорода на свойства исследуемых образцов были использованы газовые ячейки различных геометрий с кварцевыми окнами и газовый стенд с регуляторами расходов газов (Bronkhorst).

Научная новизна диссертационной работы:

1. Представлен способ измерения спектров эллипсометрических параметров материалов на различных стадиях окислительно-восстановительной реакции.
2. Впервые установлены закономерности изменения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости оксида вольфрама в процессе его газохромного окрашивания. Обнаружено, что увеличение оптического поглощения в WO_3 обусловлено формированием двух полос поглощения различных энергий, вклад которых в дисперсионную зависимость ϵ_2 проявляется на различных этапах окрашивания. На основе анализа полученных результатов предложена интерпретация механизма газохромного окрашивания, заключающаяся в формировании кислородных вакансий (центров окраски) на поверхности и в объёме оксида.
3. Продемонстрирован метод формирования наноструктур Pd/PdO на поверхности наноплёнки палладия с помощью отжига лазерным излучением. Изучены их структурные и оптические свойства в процессе необратимого восстановления в воздухе с повышенной концентрацией водорода. Показана возможность «лазерной перезаписи» наноструктур с целью их многократного использования.
4. Впервые обнаружено влияние водорода на свойства магнитооптического оксида. Установлено, что наблюдаемое изменение угла поворота плоскости поляризации – величины фарадеевского вращения – обусловлено газогирохромизмом оксидированного пермаллоя.

Практическая значимость диссертационной работы

Исследование оптических свойств газохромных материалов в атмосфере с повышенным содержанием водорода имеет большое значение, т.к. открывает перспективы для создания высокочувствительных и селективных оптических датчиков. Знания об особенностях изменения диэлектрической проницаемости материалов в различных стадиях их газохромного окрашивания позволяют оптимизировать структурные параметры чувствительных элементов до их изготовления и, как следствие, оптический отклик в спектральном диапазоне наибольших изменений коэффициентов преломления и/или поглощения. В контексте совершенствования характеристик чувствительных элементов важны результаты работы по изготовлению и исследованию оптических свойств наноструктур Pd/PdO, обладающих быстрым откликом на водород. Детектирование водорода с помощью магнитооптического материала в фарадеевской геометрии (по изменению поворота плоскости поляризации света) представляется перспективным. Это обусловлено независимостью полезного сигнала от интенсивности электромагнитной волны и возможностью его увеличения в многопроходных схемах. В диссертационной работе впервые обнаружено изменение фарадеевского вращения наноплёнки оксидированного пермаллоя в водороде, что открывает возможность приложения магнитооптических материалов для детектирования газовой среды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты для исследованных образцов оксида вольфрама с недостатком кислорода (WO_{3-x}) имеет контур поглощения, связанный с электронными переходами (E_1 и E_2) в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Действительная часть диэлектрической проницаемости WO_{3-x} уменьшается в видимом и нарастает в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне с увеличением дефицита кислорода.

2. При реакции восстановления WO_{3-x} центральная энергия переходов не изменяется $E_1 = 1,04$ эВ и $E_2 = 1,45$ эВ. Процесс сопровождается ростом интегрального оптического поглощения: на начальных этапах реакции площадь под гауссовой кривой E_1 превосходит по величине площадь E_2 , с течением реакции наблюдается обратная картина. Процесс формирования полос поглощения и величины первых производных оптических констант от времени течения реакции показывают, что полоса поглощения E_1 обусловлена образованием кислородных вакансий на поверхности наночастиц WO_{3-x} , а полосы E_2 – образованием вакансий в объёме.

3. Оптические свойства наноструктур Pd/PdO, сформированных лазерным излучением, необратимо изменяются в атмосфере с повышенной концентрацией водорода вследствие восстановления PdO. Скорость изменения оптических свойств наноструктур Pd/PdO, многократно формируемых в области предыдущего лазерного воздействия, остаётся неизменной для выбранной атмосферы.

4. Магнитооптическая добротность оксидированных наноплёнок пермаллоя увеличивается в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне на более чем порядок по величине по сравнению с исходной наноплёнкой пермаллоя. Угол фарадеевского вращения наноплёнок оксидированного пермаллоя, покрытых платиновым катализатором, изменяется в газовой среде с повышенным содержанием водорода, и наблюдаемое изменение кратно увеличивается в многопроходном режиме.

Достоверность результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов определяется использованием современного экспериментального оборудования и программ для анализа спектров эллипсометрических параметров и численного моделирования, воспроизводимостью результатов в пределах погрешности при проведении повторных измерений, соответствием экспериментальных данных численным и аналитическим расчётам и успешным прохождением этапов рецензирования результатов диссертации при их публикации в международных и российских рецензируемых научных журналах.

Апробация диссертационной работы

Результаты работы представлены на международных и всероссийских научных конференциях: Joint European Magnetic Symposia Conference (JEMS 2020, онлайн); International Symposium on Magnetism (INTERMAG 2021, онлайн); The 3d European Conference on Novel Photonic, Optoelectronic and Electronic Materials SPb-POEM 2021 (*награда «Best Women in STEMM Presentation»*) (Санкт-Петербург, Россия, 2021); International Conference “Functional Materials” ICFM-2021 (Алушта, Республика Крым, 2021); XXVI и XXVIII Международный симпозиум «Нанозлектроника» (*награда за лучший доклад в Конкурсе молодых учёных в 2024 г.*) (Нижний Новгород, Россия, 2022 и 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника-2022» (Красноярск, Россия, 2022), Samarkand International Symposium on Magnetism SISM-2023 (Самарканд, Узбекистан, 2023), V International Baltic Conference on Magnetism IBCM 2023 (Светлогорск, Калининградская область, Россия, 2023), XX Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям «HOLOEXPO 2023» (Сочи, Россия, 2023), XXV Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2023), Russian-Chinese International School “Superconducting functional materials for advanced quantum technologies” (Долгопрудный, Московская область, Россия, 2023), Photonics & Electromagnetics Research Symposium PIERS-2024 (Ченду, Китай, 2024), XXXV Всероссийская школа-семинар «Волновые явления: физика и применения» имени профессора А.П. Сухорукова (д. Красновидово, Московская область, Россия, 2024).

Исследование, посвящённое газогирохромизму оксидированного пермаллоя, отмечено на конкурсе молодых учёных имени Н.Л. Духова на лучшую работу в области

фундаментальных и прикладных исследований и перспективных технологий во ФГУП «ВНИИА».

Публикации

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 10 печатных работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, и 1 статье в рецензируемом журнале из перечня ВАК РФ. Полный список работ автора приведён в конце автореферата перед списком литературы.

Личный вклад автора

Личный вклад автора в исследования, представленные в диссертации, является определяющим. Результаты получены и проанализированы либо автором лично, либо при его непосредственном участии.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списков сокращений и цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 149 страниц, включающих 50 рисунков, 1 таблицу и 181 библиографическую ссылку.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор теоретических и экспериментальных работ, посвящённых исследованию свойств газочувствительных материалов и структур на их основе. Излагаются предлагаемые в литературе методы детектирования малых концентраций водорода в газовых смесях с использованием оптических и магнитооптических эффектов в наноструктурах. Обсуждаются преимущества и недостатки предлагаемых систем и подчеркивается недостаточность исследований оптических свойств газохромных материалов как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Таким образом, формулируются цели диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание эксперимента и результаты по определению эволюции дисперсионной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости оксида вольфрама в процессе его газохромного окрашивания в водороде [A9]. Образцы представляли собой плёнки WO₃ толщиной 180 нм с шероховатостью не более 3-5 нм, покрытые слоем катализатора Pd толщиной 1 нм, на кремниевых и кварцевых подложках. Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ материалов была восстановлена из спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ , измеренных с помощью эллипсометра в диапазоне длин волн $\lambda = 300-1700$ нм ($\approx 0,73-4,13$ эВ) при трёх углах падения света: $\alpha = 45; 60; 75^\circ$.

Модели для анализа плёнок WO_3 , не покрытых и покрытых палладием, представляли собой многослойные системы со следующими структурными элементами: кремниевая подложка (0,5 мм)/слой оксида вольфрама (≈ 180 нм)/слой эффективной среды по Бруггеману (≈ 5 нм), используемый для описания шероховатости плёнок или каталитического слоя Pd. Для аппроксимации спектров эллипсометрических параметров стехиометрического WO_3 использовались дисперсионные зависимости Таук-Лоренца и Коди-Лоренца с учётом и без учёта «хвоста» Урбаха. По результатам восстановления ϵ была определена ширина запрещённой зоны оксида вольфрама: $E_g = 3,3640 \pm 0,0016$ эВ. Наименьшая ошибка аппроксимации была получена для функции Коди-Лоренца с учётом «хвоста» Урбаха, поэтому на её основе с дополнительными осцилляторами были восстановлены дисперсионные зависимости ϵ нестехиометрического WO_{3-x} .

Для определения оптических свойств оксида вольфрама в водородосодержащей атмосфере бинарная плёнка WO_3/Pd была помещена в газовую ячейку. Отклик на водород представлял собой зависимость эллипсометрического параметра Ψ на $\lambda = 1200$ нм и $\alpha = 75^\circ$ от времени t в процессе подачи газовой смеси, см. рисунок 1. Исходное *Состояние 1* достигалось с помощью продувки ячейки чистым аргоном в течение 30 минут, по истечении этого времени были измерены спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ . Затем к аргону примешивался водород с концентрацией 0,05 об. %. На данном шаге происходило быстрое изменение параметра Ψ из-за протекания восстановительной реакции: ширина на полувысоте δ пика производной $d\Psi/dt$ составила ≈ 35 с. Важно отметить, что время измерения спектров Ψ и Δ при трёх углах падения света в диапазоне длин волн 300-1700 нм составляет 15 минут. Таким образом, проведение измерений непосредственно во время стремительного восстановления WO_3 является некорректным подходом.

Был предложен следующий способ измерения спектров Ψ и Δ на различных стадиях газохромного окрашивания $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{3-x}$. Плёнка восстанавливалась в водороде до *Состояния 2*, см. рисунок 1. Далее в течение времени dt в газовую ячейку поступала смесь газов 95 об. % $\text{Ar} + 5$ об. % O_2 , которая затем заменялась на поток аргона. Такое управление газовыми смесями приводило к частичному окислению и переходу в новое «замороженное» *Состояние 3*. С помощью периодической смены состава протекающего потока в соответствии с алгоритмом $\text{Ar} \rightarrow 95$ об. % $\text{Ar} + 5$ об. % O_2 ($dt =$ от 10 с до 2 минут при приближении к неокрашенному состоянию) $\rightarrow \text{Ar}$ контролировались *Состояния* окрашивания WO_3 , и спектры Ψ и Δ были измерены на каждом этапе. Было установлено, что *Состояния 3-11* оксида вольфрама эквивалентны состояниям окрашивания, отмеченным кругами на рисунке 1, между *Состояниями 1* и *2*, и соответствующие спектры Ψ и Δ характеризуют изменение дисперсионных зависимостей ϵ_1 и ϵ_2 в процессе окрашивания.

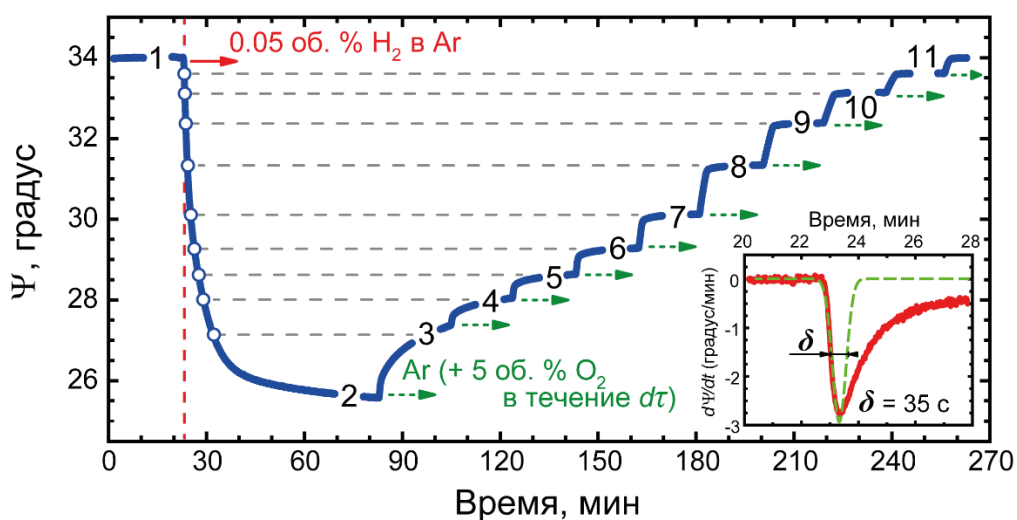


Рисунок 1 – Изменение Ψ во времени для бинарной плёнки WO_3/Pd на $\lambda = 1200$ нм и $\alpha = 75^\circ$ в ходе реакции восстановления в 0,05 об. % H_2 в Ar и поэтапного окисления с помощью кратковременного добавления 5 об. % O_2 в Ar. Вставка иллюстрирует первую производную по времени параметра Ψ

Спектры эллипсометрических параметров бинарной плёнки WO_3/Pd , измеренные в *Состоянии 2*, были аппроксимированы с использованием в общем случае функции Коди-Лоренца с учётом «хвоста» Урбаха и двух дополнительных функций, описывающих полосу оптического поглощения с максимумом на 1,1 эВ, обусловленную газохромным окрашиванием [рисунок 2(а)]. В ходе окрашивания ε_1 оксида вольфрама увеличилась в диапазоне 0,75-1,25 эВ и уменьшилась в диапазоне 1,25-4,0 эВ. Спектральная особенность в дисперсионной зависимости ε_2 была с высокой точностью аппроксимирована двумя функциями Гаусса, см. вставку на рисунке 2(а). В соответствии с данным подходом спектры Ψ и Δ были аппроксимированы для всех *Состояний 2-11*.

Центральные энергии гауссовых контуров для наиболее окрашенного *Состояния 2* составили $E_1 = 1,032 \pm 0,008$ эВ и $E_2 = 1,45 \pm 0,09$ эВ. Поэтапное изменение ε показано на рисунке 2(а). Установлено, что в процессе окрашивания центральные энергии обоих пиков не изменились [рисунок 2(б)], а ширина контура E_2 испытывала бóльший рост по сравнению с шириной контура E_1 [рисунок 2(в)]. Площади под гауссовыми кривыми возрастали параллельно во времени, при этом на начальных этапах окрашивания (первые две минуты) площадь E_1 была больше площади E_2 , а при дальнейшем течении реакции наблюдалась обратная картина.

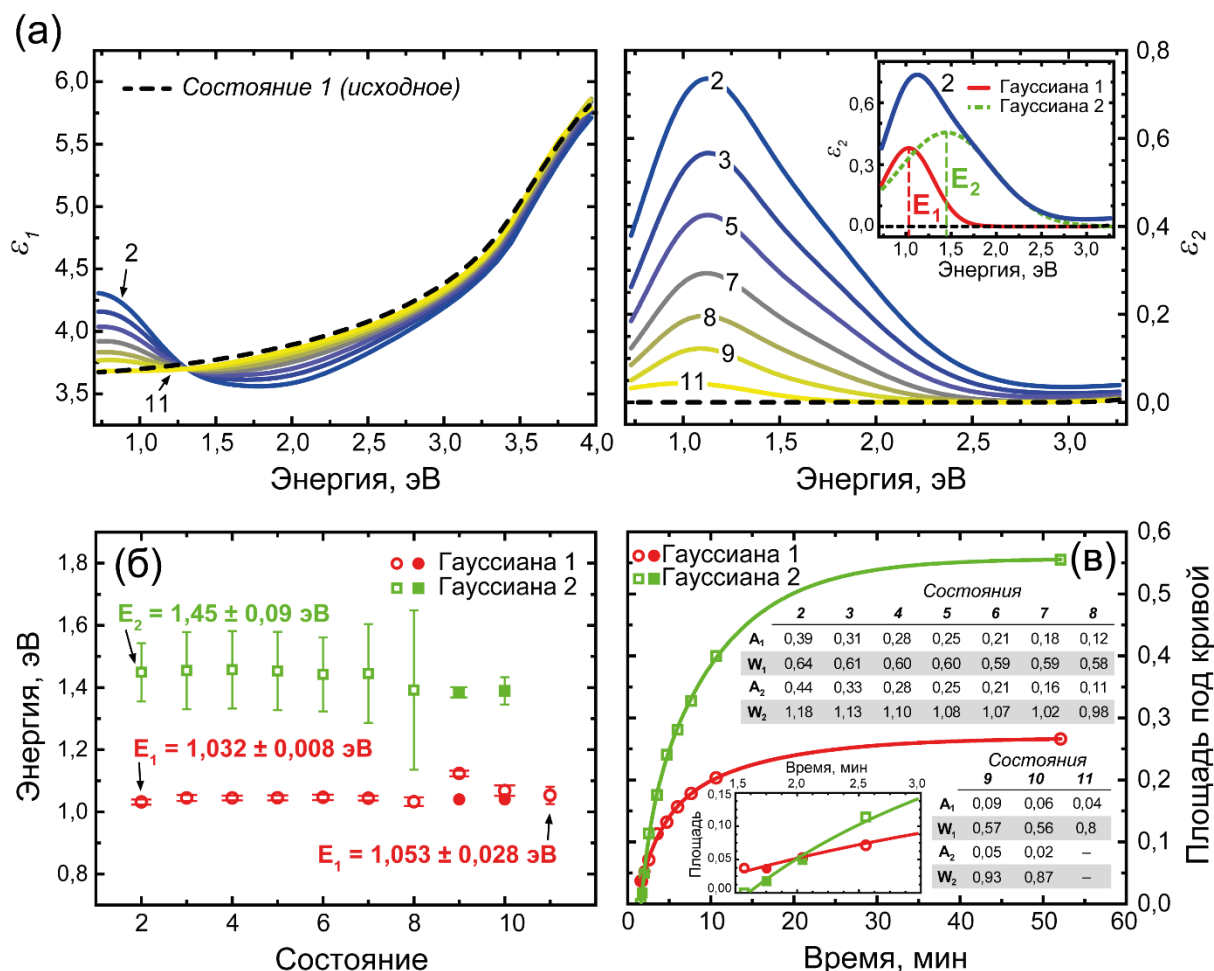


Рисунок 2 – (а) Спектральная зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости оксида вольфрама на различных этапах его окрашивания в 0,05 об. % H_2 в Ag. Номера кривых соответствуют *Состояниям* на рисунке 1. (б) Центральные энергии полос поглощения в *Состояниях* 2-11. (в) Изменение площадей под гауссовыми кривыми E_1 и E_2 от времени протекания реакции восстановления и таблица, отражающая изменение их амплитуд и ширин на полувысоте: $A_{1,2}$ и $w_{1,2}$

На основании анализа полученных зависимостей и представленных в литературе работ [12,13], в которых обсуждается оптическое поглощение в оксиде вольфрама с недостатком кислорода (WO_{3-x}), был сделан вывод: возникновение полосы поглощения E_1 обусловлено образованием кислородных вакансий на поверхности WO_{3-x} , а полосы E_2 – образованием вакансий в объёме. Отметим, что в процессе газохромного окрашивания отношение площадей E_1 и E_2 увеличилось от нуля до $\approx 2,09$. Также было обнаружено, что величина dn/dt достигает максимального значения на краю измеряемого спектрального диапазона – на $\lambda = 1700$ нм, а величина dk/dt – на $\lambda = 1100$ нм. Важно отметить, что на $\lambda = 930$ нм изменение показателя преломления n в процессе окрашивания было близко к нулю. Полученные данные полезны для разработки газочувствительных наноструктур на основе WO_3 [A2,A3,A5,A7].

Третья глава посвящена исследованию оптических свойств наноструктур Pd/PdO в атмосфере с повышенной концентрацией водорода [A8,A10]. На поверхности наноплёнки Pd толщиной 20 нм на подложке из плавленого кварца с помощью отжига лазерным излучением

с длиной волны $\lambda = 405$ нм и мощностями $P = 27,5; 29,5; 31,5$ мВт были сформированы девять наноструктур в виде меандра с расстояниями между модифицированными полосами $d = 3,2; 6; 7$ мкм, см. рисунок 3(а). Для упрощения введём обозначение наноструктур с соответствующими периодом и мощностью: например, **НС 3,2 мкм@27,5 мВт**. На рисунке 3(б) видно, что ширина отожжённых полос была равна ≈ 2 мкм, а высота профиля над поверхностью исходного Pd составляла 5 нм. С помощью спектроскопии КР было установлено, что в модифицированных лазерным излучением областях формируется оксид палладия [рисунок 3(в)], который в оптическом изображении наноструктуры имеет тёмный оттенок, см. рисунок 3(а). Были измерены спектральные зависимости интенсивности излучения (R), рассеянного **НС** в обратную полусферу, см. рисунок 4(а). Видно, что рассеяние значительно изменялось при уменьшении параметра d : R уменьшалось во всём исследованном спектральном диапазоне и наблюдался характерный спад на $\lambda = 500$ -600 нм. С помощью численного моделирования зависимости R показано, что данная особенность связана с увеличением объёмной доли PdO в **НС**.

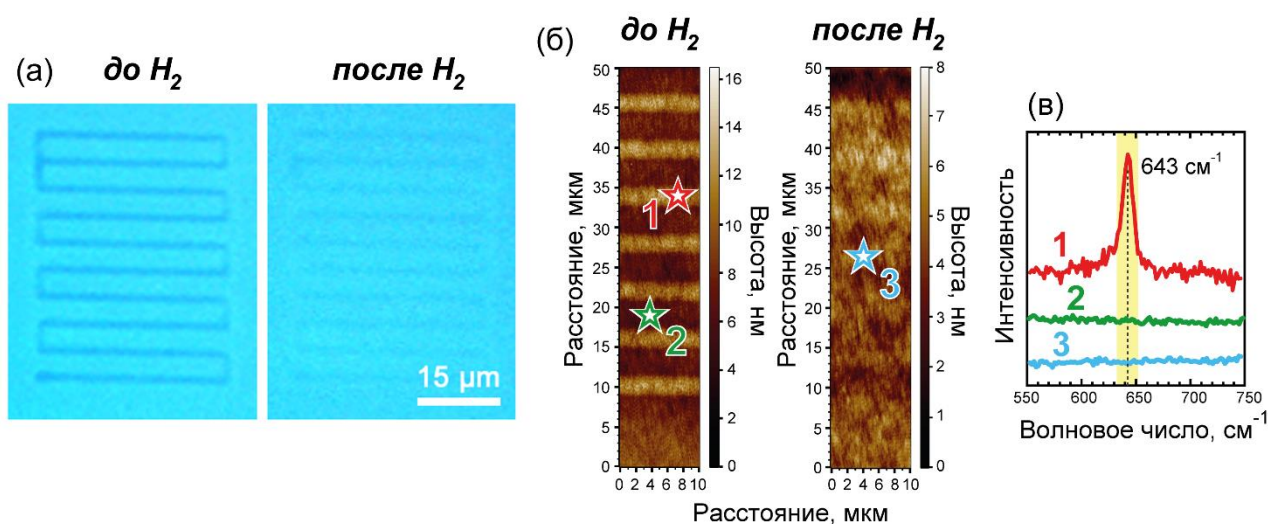


Рисунок 3 – (а) Оптическое изображение и (б) АСМ-карты поверхности **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** до и после взаимодействия с 0,5 об. % H₂ в воздухе в течение минуты. (в) Спектры КР, соответствующие областям 1-3 на (б)

Известно, что в водороде оксид палладия восстанавливается до Pd, и это приводит к значительным изменениям его оптических свойств [5]. Таким образом, с помощью измерения оптических спектров данных структур возможно детектирование H₂. Установлено, что в воздухе с повышенной концентрацией водорода PdO в **НС** действительно восстанавливается до Pd, и это сопровождается уменьшением высоты профиля **НС** и увеличением интенсивности рассеянного излучения. Для всех изготовленных **НС** была измерена временная зависимость параметра $SR(t) = \frac{R_{НС}(t) - R_{НС}(0)}{R_{Pd}(0)} \cdot 100\%$, где $R_{НС}(t)$ и $R_{НС}(0)$ – детектируемые интенсивности при рассеянии света от исследуемых наноструктур в момент

времени t и в начальный момент времени, соответственно, нормированные на $R_{Pd}(0)$ – интенсивность света, отражённого от наноплёнки палладия в начальный момент времени. Обнаружено, что наиболее амплитудное и быстрое изменение SR наблюдалось для **НС 6 мкм@29,5 мВт**: время отклика на 0,05 % H_2 составило единицы минут, см. рисунок 4(б). Это объясняется оптимальным соотношением $PdO:Pd$ в наноструктуре: количества Pd между отожжёнными областями достаточно для протекания автокаталитической реакции восстановления одновременно на всей площади **НС**, а количества PdO – для обеспечения большого оптического контраста в **НС** до и после взаимодействия с H_2 . Процесс изменения оптических свойств являлся необратимым. Изучены свойства **НС 6 мкм@29,5 мВт** в воздухе, содержащем концентрации водорода в диапазоне 0,025-4 об. %. Установлено, что скорость оптического отклика наноструктуры линейно зависит от концентрации H_2 не более 1 об. %, см. рисунок 4(в). Для бóльших концентраций отклонение зависимости от линейной обусловлено существенным вкладом гидрирования палладия в зависимость $SR(t)$.

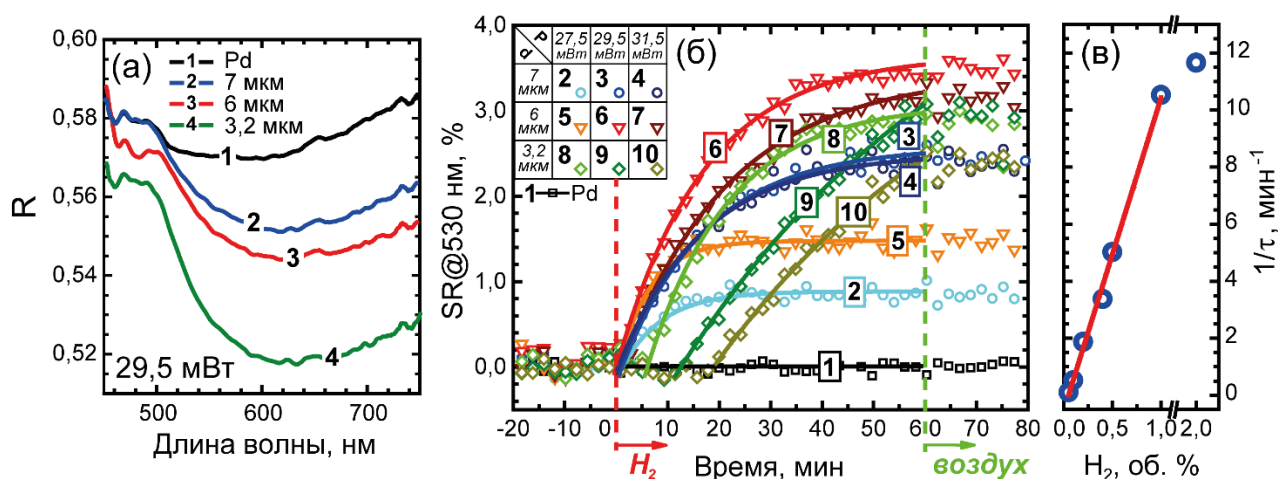


Рисунок 4 – (а) Спектры рассеяния в обратную полусферу и (б) оптический отклик SR на $\lambda = 530$ нм на 0,05 об. % H_2 в воздухе наноплёнки Pd и **НС** Pd/PdO с $d = 3,2; 6; 7$ мкм, сформированных лазерным излучением с $P = 27,5; 29,5; 31,5$ мВт. (в) Зависимость скорости отклика **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** от концентрации водорода в воздухе

Для проверки возможности многократного формирования и восстановления наноструктур в одной и той же области наноплёнки Pd были осуществлены четыре цикла записи **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** с последующим её восстановлением в 0,5 об. % H_2 в воздухе. Соответствующие изменения величины SR представлены на рисунке 5. С каждым циклом «окисление/восстановление» амплитуда отклика SR структуры уменьшалась, при этом время отклика оставалось неизменным, см. вставку на рисунке 5. Таким образом, функциональность наноструктуры как оптического индикатора водорода сохраняется при её многократном формировании в области предыдущего лазерного воздействия и цикла восстановления PdO в водороде.

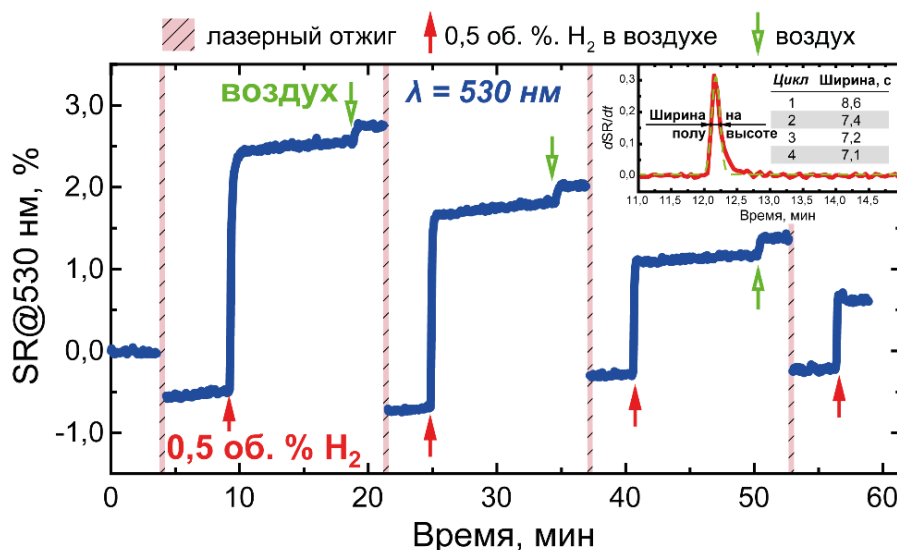


Рисунок 5 – Оптический отклик НС 6,0 мкм@29,5 мВт при проведении четырёх циклов отжига сфокусированным лазерным излучением и последующего восстановления в воздухе, содержащем 0,5 об. % H_2 . Стрелками обозначены моменты подачи газовых смесей, штрихованными областями – формирование полос PdO. На вставке – производная по времени величины SR первого срабатывания на H_2 , характерные времена для последующих срабатываний даны в таблице

В **четвёртой главе** представлены результаты исследования трансформации структурных, оптических и магнитооптических свойств наноплёнок пермаллоя в результате их термического отжига [A1,A6]. Также проведены эксперименты по определению магнитооптического отклика наноплёнки оксидированного пермаллоя с платиновым катализатором на водород [A4].

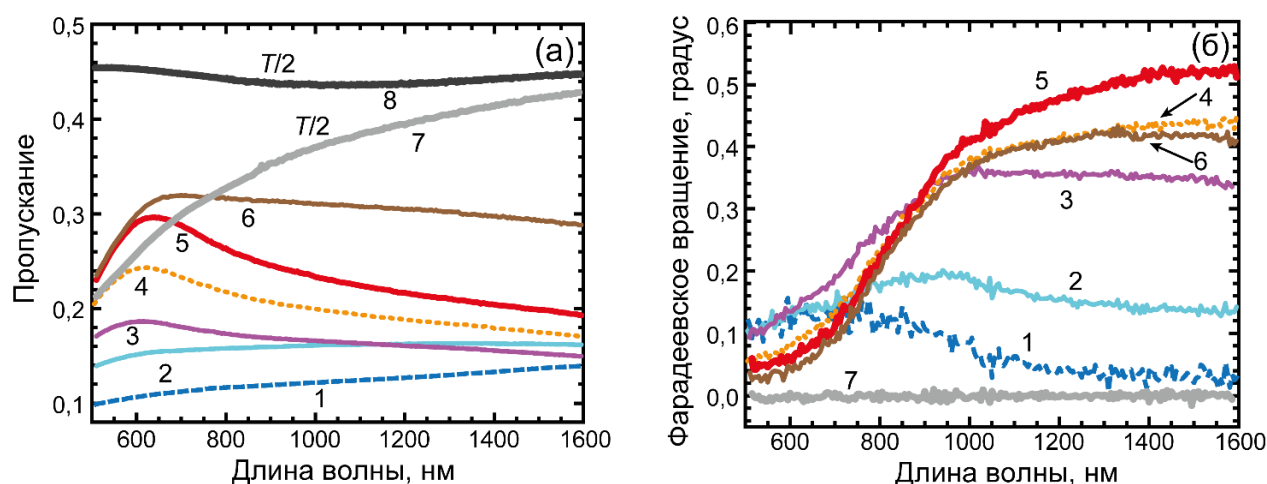


Рисунок 6 – (а) Спектры пропускания и (б) фарадеевского вращения. Исходная наноплёнка пермаллоя – кривая 1, кривые 2-7 соответствуют температурам отжига 300; 350; 400; 425; 450; 475 °C, соответственно, а кривая 8 – подложке. Продолжительность отжига – 1 час. Данные были получены во внешнем магнитном поле $H = 3,8$ кЭ. Коэффициенты пропускания образцов 7 и 8 на панели (а) разделены на два. Из зависимостей на графике (б) вычтена величина фарадеевского вращения подложки

Образцы наноплёнок пермаллоя толщиной 30-40 нм на стеклянных подложках были отожжены в воздухе при температурах в диапазоне 300-475 °С в течение часа. Установлено, что в результате окисления на поверхности исходно гладкой ($RMS = 1$ нм) наноплёнки формировался неупорядоченный массив наночастиц, имеющих характерные размеры 45 нм $\times$ 160 нм (высота над поверхностью $\times$ диаметр). Также было обнаружено, что по мере увеличения температуры отжига наноплёнки пермаллоя становились более прозрачными [см. спектры пропускания T на рисунке 6(а)], а в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне ($\lambda > 800$ нм) наблюдался рост фарадеевского вращения θ_F [рисунок 6(б)]. Максимальное увеличение удельного θ_F было получено для образца, отожжённого при 425 °С, с эффективной толщиной 60 нм, оценённой с помощью спектральной эллипсометрии [А6]: оно составило $\approx 9,5 \cdot 10^4$ °/см против $\approx 0,5 \cdot 10^4$ °/см для исходного образца на длине волны $\lambda = 1600$ нм. Следовательно, магнитооптическая добротность $\theta_F \sqrt{T}$ также увеличилась на более чем порядок по величине. Полное окисление наноплёнки при 475 °С приводило к тому, что её вклад в фарадеевское вращение был неразличим в спектре стеклянной подложки толщиной 1 мм, см. зависимость 7 на рисунке 6(б).

На основании результатов спектроскопии КР и спектральной эллипсометрии был сделан вывод, что отжиг наноплёнки пермаллоя при температурах ниже 450 °С приводит к градиентному распределению окислированных фаз по толщине: неокисленный пермаллой на границе плёнка/подложка и шпинель $NiFe_2O_4$ на поверхности разделены слоем $NiFeO_x$, представляющим собой смесь оксидов металлов Ni, Fe, Mo и др. и характеризующимся повышенным фарадеевским вращением [А6]. Вероятнее всего, наблюдаемый рост θ_F происходит ввиду формирования магнитной кристаллической фазы, где ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических позициях кристаллической решётки [14]. При более высоких температурах происходит полное окисление пермаллоя до $NiFe_2O_4$, что проявляется в уменьшении фарадеевского вращения наноплёнок в исследуемом диапазоне длин волн. Было экспериментально подтверждено кратное увеличение θ_F наноплёнок окисленного пермаллоя в многопроходном режиме.

Ввиду того, что изготовленные с помощью термического отжига наноплёнки представляют собой смесь магнитных оксидных фаз на основе переходных металлов, были проведены измерения их оптических и магнитооптических свойств в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Для этого эксперимента тонкий слой катализатора Pt толщиной 5 нм был нанесён на исходную наноплёнку пермаллоя (далее – NiFe) и на наноплёнку, отожжённую при 425 °С в течение часа (далее – $NiFeO_x$), так как она обладала наибольшим фарадеевским вращением. На рисунке 7(а) представлено изменение θ_F на $\lambda = 1100$ нм для наноплёнок $NiFeO_x$, NiFe/Pt и $NiFeO_x$ /Pt в азоте, содержащем 0,5 об. % H_2 . Видно, что величина угла фарадеевского вращения образца $NiFeO_x$ без катализатора не изменилась в водороде. Изменение не наблюдалось и в случае наноплёнки исходного пермаллоя, покрытой Pt (NiFe/Pt), несмотря на то, что водород растворяется в платине. Образец $NiFeO_x$ /Pt обладал магнитооптическим откликом на H_2 : θ_F увеличился на 0,05°.

Важно отметить, что после взаимодействия с водородом свойства наноплёнки не изменились и оставались стабильными в течение нескольких месяцев, т.е. обратная реакция окисления NiFeO_x/Pt в воздухе не происходила, что, вероятнее всего, связано с образованием гидроксидов железа (II) и (III), Fe-O-H связи в которых можно разрушить с помощью высокотемпературного нагрева [15]. Обнаружено, что газочувствительность образцов сохранялась после отжига при 300 °С в течение 30 минут: наблюдалось изменение угла фарадеевского вращения на $0,02^\circ$ в 0,5 об. % H_2 в азоте.

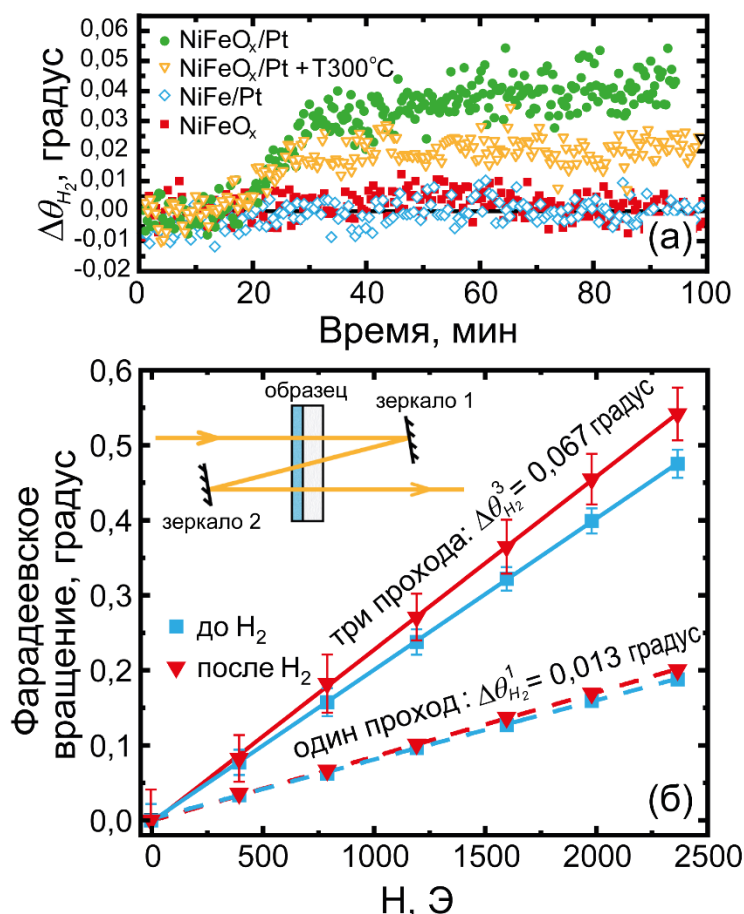


Рисунок 7 – (а) Магнитооптический отклик на водород наноплёнки NiFeO_x , наноплёнки исходного пермаллоя NiFe , покрытой Pt, NiFeO_x/Pt и той же наноплёнки NiFeO_x/Pt , отожжённой при 300 °С после восстановления в H_2 . Величина внешнего магнитного поля $H = 4,2$ кЭ. (б) Угол фарадеевского вращения наноплёнки NiFeO_x/Pt до и после взаимодействия с водородом в зависимости от величины напряжённости внешнего магнитного поля, измеренный в одно- и трёхпроходном режимах. На вставке показана схема, в которой реализуется трёхкратное прохождение света через образец. В эксперименте поток азота содержал 0,5 об. % H_2

С целью проверки гипотезы, что наблюдаемое изменение отклика, обусловленное влиянием водорода, является следствием невзаимного магнитооптического эффекта, были проведены измерения фарадеевского вращения в многопроходном режиме, обеспечивающем трёхкратное прохождение света через образец. Наблюдаемое на рисунке 7(б) увеличение θ_F

свидетельствует о накоплении угла поворота плоскости поляризации света, многократно прошедшего через образец. Обнаружено, что изменение фарадеевского вращения $\Delta\theta_F$ наноплёнки NiFeO_x/Pt до и после воздействия H_2 , обусловленное изменением магнитооптических свойств в водородосодержащей атмосфере, также увеличилось в ≈ 3 раза. Исследуемые наноплёнки NiFeO_x обладают газохромными свойствами, и, так как меняется кислородное окружение магнитных атомов в материале, меняется и их магнитный момент.

Заключение

При выполнении диссертационной работы изучены проявления газохромных и газогирохромных эффектов в наноплёнках и наноструктурах на основе оксидов переходных металлов и металлического катализатора в атмосфере с повышенной концентрацией водорода и достигнуты следующие результаты:

1. Продемонстрирован *in-situ* способ измерения эллипсометрических параметров газохромных материалов в процессе их окрашивания. Определена дисперсионная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости оксида вольфрама в промежуточных стадиях окислительно-восстановительной реакции и установлены закономерности изменения действительной и мнимой частей ϵ . На основе анализа результатов сделан вывод, что увеличение оптического поглощения в оксиде вольфрама обусловлено формированием кислородных вакансий на поверхности и в объёме материала. Определены спектральные диапазоны, в которых наблюдаются наиболее амплитудные и быстрые изменения оптических констант n и k WO_{3-x} с недостатком кислорода.

2. Предложен способ изготовления наноструктур Pd/PdO с помощью отжига лазерным излучением наноплёнок палладия. Установлено, что в ходе взаимодействия с водородом происходят необратимые изменения структурных, химических и оптических свойств наноструктур, обусловленные восстановлением оксида палладия. Показано, что объёмное соотношение Pd и PdO в наноструктурах определяет амплитуду и скорость их отклика на H_2 . Продемонстрирована возможность многократного формирования наноструктур Pd/PdO в области предыдущего лазерного воздействия после восстановления PdO в водороде, при этом время оптического отклика не изменяется для выбранной концентрации H_2 .

3. Для термически оксидированных наноплёнок пермаллоя обнаружен рост их магнитооптической добротности в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне. Установлен режим отжига, при котором наблюдается наибольшее фарадеевское вращение. Показано, что магнитооптические свойства наноплёнки оксидированного пермаллоя, покрытой платиновым катализатором, меняются в атмосфере с повышенной концентрацией водорода и это изменение можно описать эффектом газогирохромизма.

Публикации автора по теме диссертации

*Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих
Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:*

- A1. **Kulikova D.P.**, Afanasyev K.N., Bykov I.V., Efremova S.L., Pomozov A.R., Shalygina E.E., Baryshev A.V. *Transformation of magneto-optical figure of merit for permalloy nanofilms upon oxidation* // Optical Materials. — 2020. — Vol. 107. — P. 110067. **JIF = 3,8 (WoS)**. Общий объём статьи = 0,6 п.л., личный вклад = 0,1 п.л.
- A2. **Kulikova D.P.**, Dobronosova A.A., Kornienko V.V., Nechepurenko I.A., Baburin A.S., Sergeev E.V., Lotkov E.S., Rodionov I.A., Baryshev A.V., Dorofeenko A.V. *Optical properties of tungsten trioxide, palladium, and platinum thin films for functional nanostructures engineering* // Optics Express. — 2020. — Vol. 28, No. 21. — P. 32049–32060. **JIF = 3,2 (WoS)**. Общий объём статьи = 1,2 п.л., личный вклад = 0,15 п.л.
- A3. Nechepurenko I.A., **Kulikova D.P.**, Kornienko V.V., Afanasiev K.N., Shekoyan L.A., Baryshev A.V., Dorofeenko A.V. *Evaluating the response time of an optical gas sensor based on gasochromic nanostructures* // Sensors. — 2021. — Vol. 21, No. 24. — P. 8472. **JIF = 3,4 (WoS)**. Общий объём статьи = 1,0 п.л., личный вклад = 0,15 п.л.
- A4. **Kulikova D.P.**, Afanasyev K.N., Baryshev A.V. *Faraday effect of oxidized permalloy nanofilms upon hydrogenation* // Applied Surface Science. — 2023. — Vol. 613. — P. 155937. **JIF = 6,3 (WoS)**. Общий объём статьи = 1,0 п.л., личный вклад = 0,4 п.л.
- A5. **Kulikova D.P.**, Sgibnev Y.M., Yankovskii G.M., Chubchev E.D., Lotkov E.S., Ezenkova D.A., Dobronosova A.A., Baburin A.S., Rodionov I.A., Nechepurenko I.A., Baryshev A.V., Dorofeenko A.V. *Optical hydrogen sensing with high-Q guided-mode resonance of Al₂O₃/WO₃/Pd nanostructure* // Scientific Reports. — 2023. — Vol. 13, No. 1. — P. 890. **JIF = 3,8 (WoS)**. Общий объём статьи = 1,1 п.л., личный вклад = 0,1 п.л.
- A6. Rodionov S.A., **Kulikova D.P.**, Pomozov A.R., Afanasyev K.N., Merzlikin A.M., Baryshev A.V. *Polarization features in optical spectra of partially oxidized permalloy nanofilms* // Optical Materials. — 2023. — Vol. 145. — P. 114484. **JIF = 3,8 (WoS)**. Общий объём статьи = 1,125 п.л., личный вклад = 0,2 п.л.
- A7. **Куликова Д.П.**, Бабури́н А.С., Амирасла́нов А.Ш., Лотков Е.С., Пухов А.А., Родио́нов И.А., Бары́шев А.В., Дорофе́енко А.В. *Оптические свойства сверхтонких плёнок Pd и Pt на кварцевой подложке и на плёнках триоксида вольфрама* // Журнал радиоэлектроники. — 2023. — № 12. DOI: 10.30898/1684-1719.2023.12.7. **IF = 0,461 (РИНЦ)**. Общий объём статьи = 1,0 п.л., личный вклад = 0,15 п.л.
- A8. Shelaev A.V., **Kulikova D.P.**, Amiraslanov A.Sh., Baburin A.S., Rodionov I.A., Baryshev A.V. *Periodically structured Pd/PdO nanofilm as laser-written sensing element for hydrogen detection* // Nano-Structures and Nano-Objects. — 2024. — Vol. 39. — P. 101234. **SJR = 0,736 (Scopus)**. Общий объём статьи = 1,6 п.л., личный вклад = 0,3 п.л.

- A9. **Kulikova D.P.**, Baburin A.S., Lotkov E.S., Rodionov I.A., Baryshev A.V. *In-situ ellipsometric study of WO_{3-x} dielectric permittivity during gasochromic colouration* // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 82. — P. 767-775. **JIF = 8,1 (WoS)**. Общий объём статьи = 1,4 п.л., личный вклад = 0,35 п.л.

Публикация в рецензируемом журнале из перечня ВАК РФ:

- A10. **Куликова Д.П.**, Шелаев А.В., Мелёхина А.О., Степанов И.А., Родионов И.А., Барышев А.В. *Наноструктуры Pd/PdO для детектирования водорода* // Технологии электромагнитной совместимости. — 2023. — № 1(84). — С. 43-53. **IF = 0,242 (РИНЦ)**. Общий объём статьи = 1,2 п.л., личный вклад = 0,25 п.л.

Список цитируемой литературы

1. A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: Prospects and challenges / Avargani V. Madadi [et al.] // Energy Conversion and Management. — 2022. — Т. 269. — С. 115927.
2. Gasochromic WO_3 Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview / A. Mirzaei [et al.] // Applied Sciences. — 2019. — Т. 9. — С. 1775.
3. Dynamic optical properties of metal hydrides / K. Palm [et al.] // ACS Photonics. — 2018. — Т. 5(11). — С. 4677-4686.
4. A review on WO_3 gasochromic film: Mechanism, preparation and properties / C. Gao [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Т. 48. — С. 2442.
5. Room-temperature optical detection of hydrogen gas using palladium nano-islands / A.J. Corso [et al.] // Int. J. Hydrog. Energy. — 2018. — Т. 43, № 11. — С. 5783–5792.
6. Colorimetric hydrogen gas sensor based on PdO/metal oxides hybrid nanoparticles / Y.K. Kim [et al.] // Talanta. — 2018. — Т. 188. — С. 356–364.
7. Pd-decorated PdO nanoparticle nanonetworks: A low-cost eye-readable H_2 indicator with reactivation ability / S. Yang [et al.] // Sens. Actuators B Chem. — 2022. — Т. 368. — С. 132242.
8. Звездин А.К. Магнитооптика тонких пленок / А.К. Звездин, В.А. Котов. — М.: Наука, 1988. — 192 с.
9. Inoue M. Magnetophotonics: From theory to applications / M. Inoue, M. Levy, A.V. Baryshev. — Springer Science & Business Media, 2013.
10. Hydrogen absorption induced reversible effect on magneto-optical property of Pd/Fe, Pd/Co and Pd/Ni bilayers / W.-C. Lin [et al.] // Thin Solid Films. — 2013. — Т. 531. — С. 487–490.
11. Visualizing hydrogen diffusion in magnetic film through magneto-optical Kerr effect / Chang P.-C. [et al.] // Commun. Chem. — 2019. — Т. 2, № 1. — С. 89.

12. First-principles study of bulk and surface oxygen vacancies in SrTiO_3 crystal / V. Alexandrov [et al.] // The European Physical Journal B. — 2009. — Т. 72. — С. 53.
13. Anisotropic Effects of Oxygen Vacancies on Electrochromic Properties and Conductivity of γ -Monoclinic WO_3 / M. Gerosa [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2016. — Т. 120. — С. 11716.
14. Magneto-optical properties of iron oxide films / T. Tepper [et al.] // J. Appl. Phys. — 2003. — Т. 93, № 10. — С. 6948–6950.
15. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах / Н.Я. Турова. — Москва: Высший химический колледж РАН, 1997. — 115 с.