

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВТОМАТИКИ ИМЕНИ Н.Л. ДУХОВА**

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Барышев Александр Валерьевич

Москва – 2024

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Оптические эффекты для детектирования водорода: современное состояние исследований	17
1.1 Оптическое детектирование водорода с помощью газохромного WO_3	19
1.1.1 Газохромные свойства оксида вольфрама	19
1.1.2 Диэлектрическая проницаемость WO_3	22
1.1.3 Газочувствительные структуры на основе WO_3	27
1.1.4 Механизм газохромного окрашивания WO_3	30
1.1.5 Спектральная эллипсометрия для восстановления оптических констант тонких плёнок	35
1.2 Газочувствительные оптические элементы на основе Pd и PdO	41
1.2.1 Оптические и структурные свойства палладия и оксида палладия в водороде	41
1.2.2 Структуры на основе Pd и PdO для оптического детектирования водорода	46
1.3 Магнитооптические эффекты для детектирования водорода	49
1.3.1 Магнитооптические эффекты в изотропных тонких плёнках	49
1.3.2 Применения магнитооптических материалов в сенсорах	53
1.3.3 Модификация физических свойств материалов с помощью термического отжига	56
Глава 2. Диэлектрическая проницаемость оксида вольфрама на различных стадиях газохромного окрашивания в водороде	59
2.1 Изготовление образцов и проведённые эксперименты	59
2.2 Комплексная диэлектрическая проницаемость неокрашенного WO_3	62
2.3 Дисперсионная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости WO_{3-x} в процессе газохромного окрашивания	66

2.4 Центры окраски в WO_{3-x}	73
2.5 Комплексный показатель преломления WO_{3-x} на различных стадиях газохромного окрашивания	77
Заключение по Главе 2.....	80
Глава 3. Оптические свойства газохромных наноструктур на основе палладия и оксида палладия, сформированных лазерным излучением	82
3.1 Изготовление образцов и проведённые эксперименты	82
3.2 Оптические свойства планарных плёнок Pd и PdO	86
3.3 Структурные свойства наноструктур Pd/PdO	90
3.4 Газочувствительность наноструктур Pd/PdO	91
Заключение по Главе 3.....	101
Глава 4. Оптические и магнитооптические свойства оксидированных наноплёнок пермаллоя и их газогирохромизм.....	102
4.1 Изготовление образцов и проведённые эксперименты	102
4.2 Структурные и магнитные свойства оксидированных наноплёнок пермаллоя	106
4.3 Оптические и магнитооптические свойства наноплёнок оксидированного пермаллоя	109
4.4 Газогирохромизм оксидированных наноплёнок пермаллоя	115
Заключение по Главе 4.....	125
Заключение.....	127
Благодарности	129
Публикации автора по теме диссертации	130
Список литературы	132

Список сокращений и условных обозначений

АСМ	атомно-силовая микроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
КР	комбинационное рассеяние
ppm	parts per million (миллионная доля)
УФ	ультрафиолетовый
DFT	density functional theory (теория функционала плотности)
ИК	инфракрасный
FWHM	full width at half maximum (ширина на полувысоте)
EMA	effective medium approximation (модель эффективной среды)
ПЗС	прибор с зарядовой связью
RMS	root mean square (среднеквадратичное отклонение)
МО	магнитооптический
МОД	магнитооптическая добротность
MSE	mean square error (среднеквадратичная ошибка)
ТЛ	Таук-Лоренц
КЛ	Коди-Лоренц
КЛ\У	Коди-Лоренц без учёта «хвоста» Урбаха
НС	наноструктура
УФВ	угол фарадеевского вращения
МКД	магнитный круговой дихроизм

Введение

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 невзаимностью (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 плёнок) [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 (ИК) области спектра для оптимальной температуры отжига. Экспериментально установлено, что окисленные наноплёнки пермаллоя, покрытые платиновым катализатором, обладают как газохромными, так и газогирохромными свойствами в водородосодержащей атмосфере. Установлена невязанная 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-

РОЕМ 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 «Нанофизика и наноэлектроника» (*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 диссертационной работы 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, объём и краткое содержание 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.

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 с использованием спектральной эллипсометрии. Для восстановления оптических констант плёнок WO_3 на кремниевых подложках использовались дисперсионные функции Таук-Лоренца и Коди-Лоренца, а для описания их шероховатости и сверхтонкого (1 нм) слоя палладиевого катализатора – модель эффективной среды Бруггемана. Наилучшая аппроксимация спектров эллипсометрических параметров была получена для функции Коди-Лоренца. Установлено, что при восстановлении в водороде в дисперсионной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости

оксида вольфрама формируется особенность, с хорошей точностью аппроксимируемая двумя гауссовыми функциями. Проведён анализ изменения спектральных положений, амплитуд, ширин и площадей под кривыми гауссовых функций в процессе окрашивания и предложена интерпретация эффекта, связывающая увеличение оптического поглощения в плёнке с формированием кислородных вакансий на поверхности и в объёме WO_{3-x} .

В **третьей главе** предложен способ формирования наноструктур Pd/PdO на поверхности наноплёнки палладия с помощью отжига лазерным излучением и исследованы их физико-химические свойства в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Обнаружено, что интенсивность света, рассеянного наноструктурой в обратную полусферу, увеличивается в H_2 ввиду восстановления PdO. Исследовано влияние геометрических параметров наноструктур и мощности лазерного излучения на характеристики оптического отклика на водород: для оптимального режима отжига время отклика на 1 об. % H_2 в воздухе составило 15 секунд. Продемонстрировано, что скорость отклика на фиксированную концентрацию водорода наноструктуры Pd/PdO сохраняется при её многократном формировании в области предыдущего лазерного воздействия и цикла восстановления PdO.

Четвёртая глава посвящена исследованию трансформации структурных, оптических и магнитооптических свойств наноплёнок пермаллоя, подвергнутых термическому отжигу. При увеличении температуры отжига наблюдался рост магнитооптической добротности наноплёнок оксидированного пермаллоя на более чем порядок в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне, что связано с формированием магнитооптической оксидной фазы. Для определения чувствительности к водороду на образец оксидированного пермаллоя, характеризующийся наибольшим фарадеевским вращением, был нанесён тонкий слой платинового катализатора. Обнаружено, что в атмосфере с повышенной концентрацией H_2 изменяется его угол фарадеевского вращения, и показано, что наблюдаемый отклик кратно увеличивается в многопроходных схемах, т.е. является следствием газогирохромизма оксидированного пермаллоя.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Глава 1. Оптические эффекты для детектирования водорода: современное состояние исследований

Разработка газовых сенсоров для детектирования водорода необходима в связи с утверждением Концепции развития водородной энергетики в России и во всём мире [4,12–16]. Водород используется в технологических циклах в различных отраслях промышленности (химическая и металлургическая промышленность, нефтеперерабатывающие заводы и т.д.); также существует опасность его образования на атомных электростанциях. Данный газ характеризуется высокой взрывоопасностью при достижении им концентрации 4 об. % в воздухе, и, соответственно, необходимо его обнаружение на ранних стадиях утечки. H_2 не имеет цвета, запаха и вкуса и, таким образом, не может быть распознан человеком без специального оборудования. В литературе приводятся следующие основные характеристики «идеального» датчика водорода:

- высокая чувствительность (до десятков/сотен ppm),
- безопасность,
- быстрый отклик (единицы секунд),
- независимость от внешних условий (температуры, давления, влажности и т.д.),
- высокая селективность по отношению к другим газам,
- большое время жизни (более 5 лет),
- малые размеры, низкое энергопотребление и стоимость.

Возможно прямое детектирование водорода с помощью, например, спектроскопии комбинационного рассеяния, однако измеряемый таким образом отклик не ярко выраженный. Для детектирования концентраций H_2 менее 1 об. % требуется использование многопроходных схем и излучение высокой мощности [16]. По этой причине активно исследуются датчики на основе

газочувствительных материалов, свойства которых значительно меняются при взаимодействии с целевым газом. В настоящее время разрабатываются сенсоры водорода различных типов: каталитические, электрохимические, резистивные, оптические и пр. [13] Особенностью датчиков H_2 является их чувствительность ко многим газам-восстановителям и влажности; также отклик сильно зависит от давления и температуры [13,15,17,18]. По этой причине детектирование водорода в газовых смесях является нетривиальной задачей, и существует необходимость мониторинга не только абсолютных изменений физических свойств газочувствительного материала, но и скорости этих изменений [19]. Детектирование водорода с помощью наиболее распространённых – резистивных датчиков – реализуется за счёт изменения электрических параметров газочувствительного материала при его взаимодействии с газом. В качестве чувствительного элемента в таких сенсорах часто выступают тонкие плёнки металлов (Pd, Pt) [20] или оксидов металлов (SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 и пр.) [21,22]. Важной особенностью резистивных датчиков является то, что они работают при высоких температурах более $100\text{ }^\circ\text{C}$ и отличаются ограниченной селективностью [23,24]. Оптические газовые сенсоры, в которых детектирование происходит с помощью анализа светового излучения, прошедшего через чувствительный элемент или отражённого от него, выступают в качестве альтернативы резистивным сенсорам и обладают значимыми преимуществами:

1. Использование высокодобротных резонансных оптических структур на основе газочувствительного материала может обеспечивать высокую чувствительность детектирования.
2. Существует возможность анализа спектра электромагнитного излучения, что важно для решения задачи повышения селективности.
3. Оптические сенсоры более безопасны, т.к. в них отсутствует контакт электрического проводника и анализируемой газовой смеси.
4. Оптическое детектирование не требует нагрева газочувствительного материала до высоких температур.

5. С помощью оптических датчиков возможна реализация удалённого мониторинга газов.

Таким образом, изучение оптических свойств газочувствительных материалов и микро- и наноструктур на их основе является перспективным направлением исследований для фундаментальной и прикладной физики.

1.1 Оптическое детектирование водорода с помощью газохромного WO₃

В настоящем разделе излагаются данные о газохромном оксиде вольфрама WO₃, наиболее часто используемом в качестве чувствительного материала в оптических датчиках водорода. Приведён литературный обзор результатов исследований газочувствительных структур на основе WO₃. Рассматриваются оптические и структурные свойства оксида вольфрама и их изменения при протекании реакции восстановления в H₂; внимание уделено работам, обсуждающим механизм газохромного окрашивания. В конце раздела кратко описывается методика спектральной эллипсометрии и её применимость в задаче определения дисперсионных свойств тонких плёнок WO₃.

1.1.1 Газохромные свойства оксида вольфрама

Существуют материалы, обладающие способностью обратимо менять свои оптические свойства при воздействии различных внешних факторов: протекание заряда, освещение УФ-излучением, взаимодействие с газовой средой и пр. Такие материалы называются *электрохромными*, *фотохромными* и *газохромными*, соответственно. В результате такого воздействия происходит изменение их комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ (или показателя

преломления $\eta = n - ik$), а именно диагональных элементов тензора [25]. Изменяется как действительная, так и мнимая часть ε : последнее выражается в увеличении поглощения света материалом. Газохромные материалы представляют большой интерес в контексте разработки газовых сенсоров, т.к. позволяют осуществлять детектирование с помощью оптических методов.

Явление газохромизма характерно для оксидов переходных металлов: WO_3 , MoO_x , TiO_2 , NiO , V_2O_5 [2,26–28] и пр. Переходными называют элементы (*металлы*), в атомах или ионах которых d - и f -внутренние оболочки частично заполнены электронами. В рамках данной диссертационной работы исследуются соединения на основе некоторых d -металлов, заполнение электронами d -подуровня у которых начинается с элементов 3-й группы Периодической системы (Sc, Y, La) и формально заканчивается у элементов 11-й группы (Cu, Ag, Au):

Группа железа ($3d$ -элементы)

(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^x 4s^{1-2}$

Группа палладия ($4d$ -элементы)

(Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag) – $\dots 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^x 5s^{0-2}$

Группа платины ($5d$ -элементы)

(La, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au) – $\dots 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 5d^x 6s^{1-2}$,

кроме La, у которого $4f^0$.

Особенностью данных металлов является то, что они проявляют несколько степеней окисления, при этом наибольшее их разнообразие характерно для элементов середины каждого d -ряда. Также важно отметить, что магнитные свойства атомов определяются незаполненными электронными оболочками [29,30].

Окислительно-восстановительные реакции с участием газохромных оксидов протекают по-разному в газовых смесях с различными концентрациями водорода, других газов-восстановителей, кислорода и водяного пара: различается как величина детектируемого сигнала, так и скорость его изменения [31–33],[A5]. Это свидетельствует в пользу перспективности использования таких материалов

для детектирования водорода. Другим важным принципиальным преимуществом газохромных оксидов является то, что характер изменения их комплексного показателя преломления зависит от типа внешнего фактора, влияние которого привело к данным изменениям [34],[A5].

Чаще всего в литературных источниках обсуждаются результаты исследований оптических свойств оксида вольфрама WO_3 ввиду его рекордного отклика в процессе газохромного [15,28,34–38], электрохромного [39–41] и фотохромного окрашивания [42]. Газохромные оксиды в основном используются в паре с катализаторами Pd или Pt [2,15,27,28], на которых молекулы водорода диссоциируют на атомы, что запускает процесс окрашивания и увеличивает скорость и амплитуду отклика сенсора. Важно отметить, что характер изменений спектральных зависимостей поглощения (или диэлектрической проницаемости) WO_3 , обусловленных газо-, фото- и электрохромным окрашиванием, качественно совпадает.

Например, в работе [43] показано характерное изменение пропускания в атмосфере с повышенной концентрацией водорода простейшей бинарной системы – плёнки WO_3 (200-1000 нм), покрытой сверхтонким слоем катализатора (рисунок 1.1). Видно, что восстановление оксида в H_2 приводит к существенному увеличению поглощения в материале. Подобное изменение оптических свойств WO_3 может быть фундаментом для разработки оптических сенсоров водорода. Однако конкурирующим процессом является окислительная реакция с участием кислорода O_2 – по этой причине амплитуда и скорость отклика оксида вольфрама на водород уменьшаются при наличии кислорода в анализируемой газовой смеси [31,44,45].

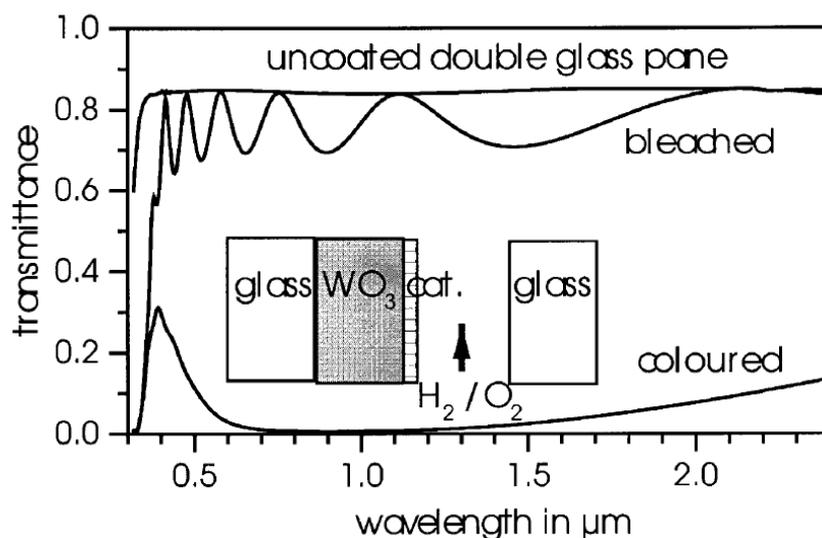


Рисунок 1.1 – Характерное изменение спектра пропускания образца WO_3 /катализатор в водородосодержащей атмосфере [43]

1.1.2 Диэлектрическая проницаемость WO_3

Оксид вольфрама WO_3 является полупроводником n-типа; характерная ширина запрещённой зоны для кристаллического WO_3 варьируется в диапазоне 2,6-3,0 эВ, а для аморфного – в диапазоне 3,2-3,5 эВ [46]. Кристаллическая решётка оксида вольфрама WO_3 в своём нормальном состоянии является кубической и состоит из WO_6 -октаэдров – каждый ион вольфрама W^{6+} окружён шестью ионами кислорода O^{2-} , см. рисунок 1.2(a). В зависимости от температуры и прочих параметров происходит перестройка положения ионов в октаэдре и самих октаэдров друг относительно друга и реализуются иные типы кристаллических структур [46]. При комнатной температуре стабильной фазой WO_3 является γ -моноклинная кристаллическая решётка – по этой причине большинство работ посвящено исследованиям данной модификации WO_3 [4]. Также экспериментально установлено, что наиболее выраженным газохромным откликом обладает аморфный оксид вольфрама.

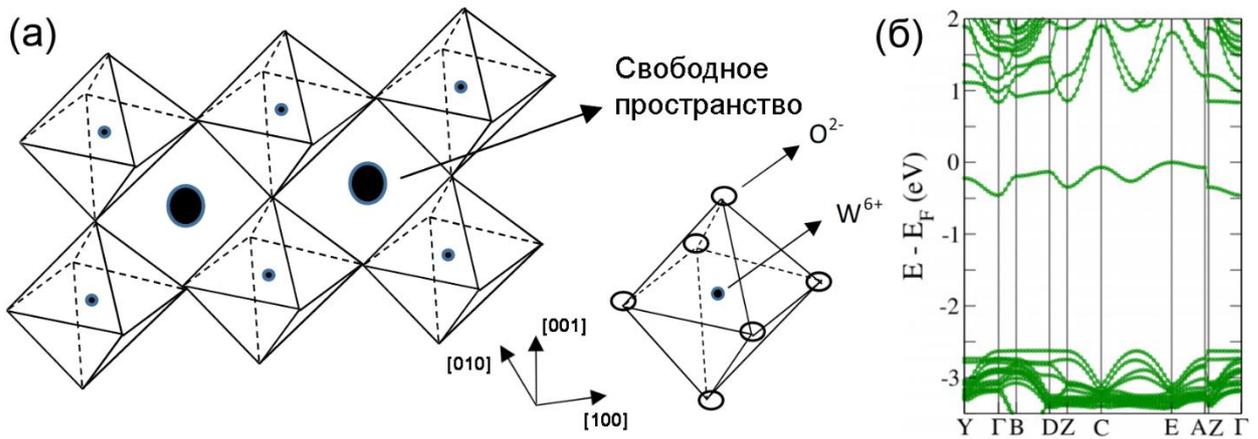


Рисунок 1.2 – (а) Кристаллическая структура WO_3 [46].

(б) Электронная зонная структура для WO_{3-x} с γ -моноклинной кристаллической решёткой и с нейтральными кислородными вакансиями [47]

Изменение оптических свойств оксида вольфрама в процессе окислительно-восстановительной реакции напрямую связано с трансформацией его электронной зонной структуры. Например, в ряде работ [47–49] на основании DFT-расчётов (density functional theory) обсуждается влияние кислородных вакансий на электронную структуру нестехиометрической модификации WO_{3-x} с γ -моноклинной кристаллической решёткой. Показано, что наличие кислородных вакансий, расположенных в кристаллической решётке в цепочках W-O-W вдоль различных кристаллографических осей, обуславливает формирование дефектных уровней в запрещённой зоне [рисунок 1.2(б)]. Это приводит к появлению дополнительных электронных переходов и, следовательно, к оптическому поглощению или фотолюминесценции, что подтверждено экспериментально в работах [50–54]. Так, например, в [50] показано, что в спектре поглощения нестехиометрического оксида вольфрама наблюдается полоса с максимумом на 1300-1500 нм, а в спектре фотолюминесценции – ряд линий в диапазоне 400-600 нм, см. рисунок 1.3.

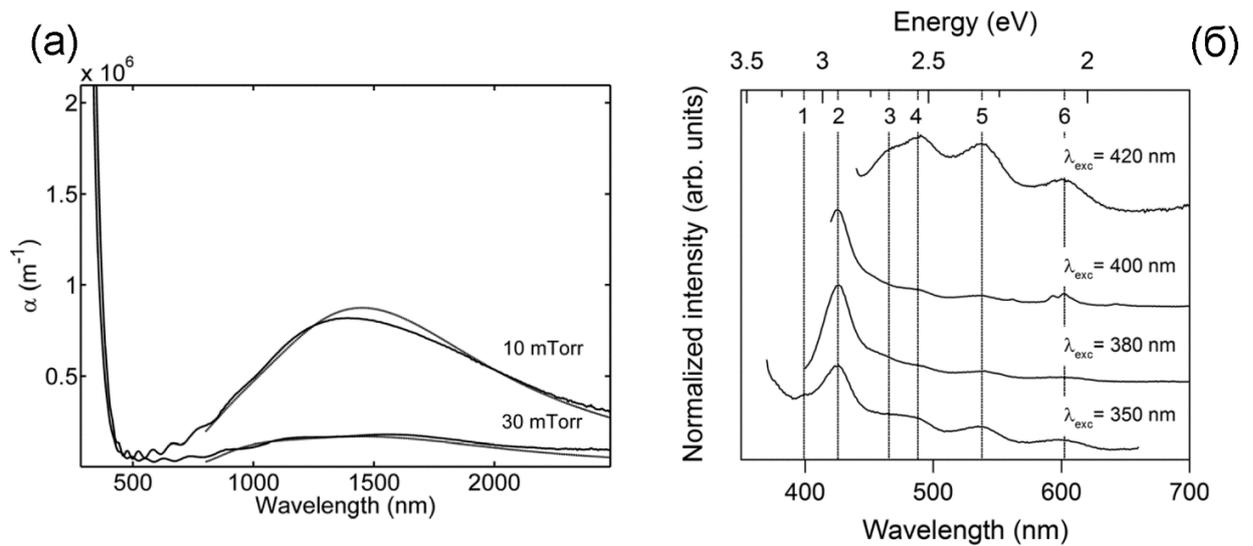


Рисунок 1.3 – (а) Спектр поглощения WO_{3-x} , изготовленного методом магнетронного распыления при давлениях в камере

10 мТорр (нестехиометрический) и 30 мТорр (стехиометрический).

(б) Спектры фотолюминесценции WO_{3-x} , осаждённого при давлении 10 мТорр, для различных длин волн возбуждающего излучения [50]

Важной оптической характеристикой материала является дисперсионная зависимость его комплексной диэлектрической проницаемости (показателя преломления). Оптические константы для неокрашенного (стехиометрического) оксида вольфрама в случае различных способов изготовления опубликованы в работах [25,40,55,56 и ссылки в них]. Наиболее достоверный подход был использован в [40,55], где показатель преломления WO_3 был определён исходя из анализа спектров эллипсометрических параметров (см. Раздел 1.1.5), пропускания и отражения (рисунок 1.4). Также возможно определение оптических констант исключительно из спектров пропускания/отражения [25,56], однако данный способ менее точен ввиду влияния спектральных особенностей, обусловленных интерференцией, рассеянием и пр., на результат.

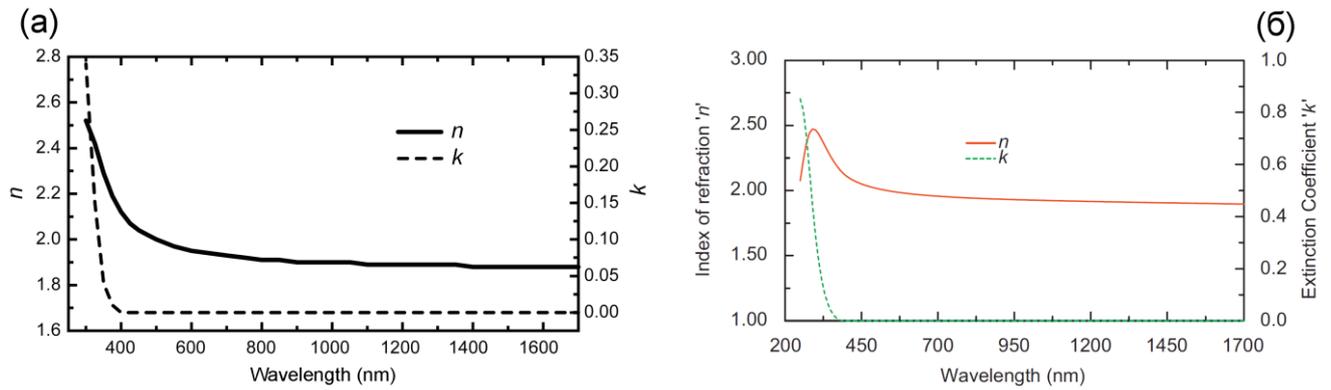


Рисунок 1.4 – Оптические константы неокрашенного оксида вольфрама, опубликованные в работах (а) *K. von Rottkay и др.* [40] и (б) *I. Valyukh и др.* [55]

Важно отметить, что спектральная зависимость комплексного показателя преломления на различных стадиях окрашивания ранее была восстановлена из спектров эллипсометрических параметров только для *электрохромно* окрашенного WO_3 [40,57,58]. В случае *газохромного* окрашивания дисперсионная зависимость оксида вольфрама была определена с использованием эллипсометрии только для неокрашенного состояния и на финальной стадии окрашивания [59]. На рисунке 1.5 представлены характерные изменения оптических констант WO_3 в результате электрохромного и газохромного окрашиваний. Как было сказано выше, можно отметить их качественное совпадение: n уменьшается в видимом диапазоне и увеличивается в ближнем ИК диапазоне, а k возрастает в ближнем ИК диапазоне и имеет максимум на 800-1200 нм.

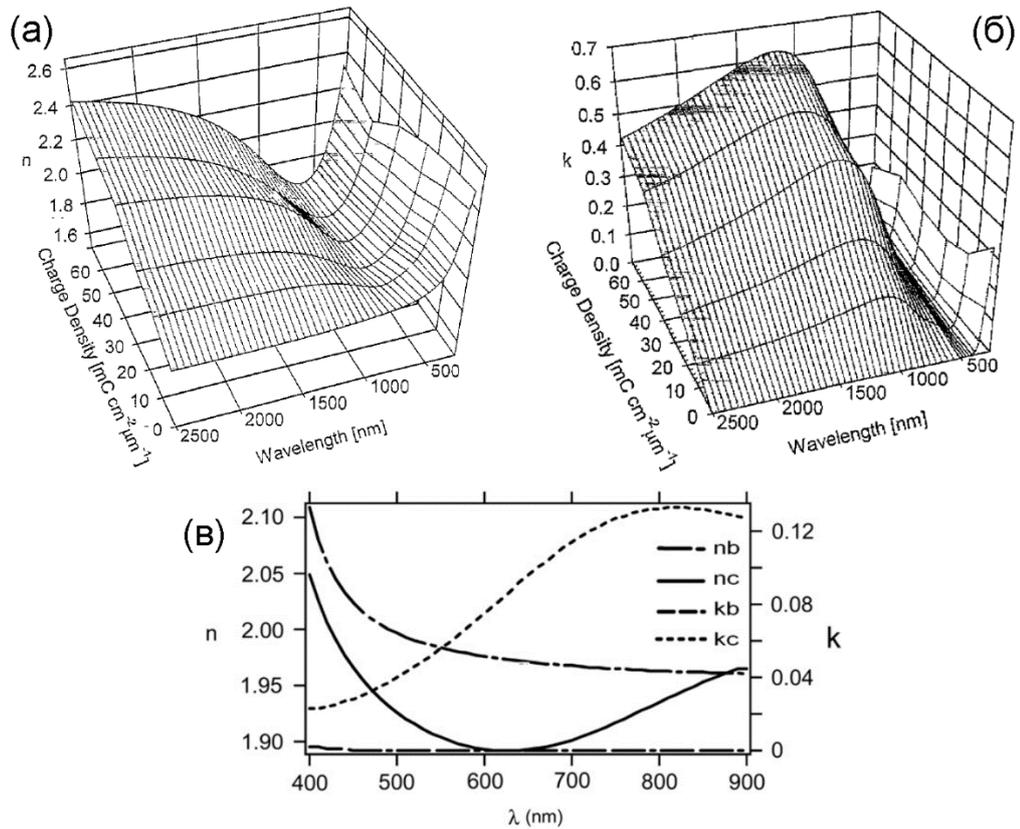


Рисунок 1.5 – Зависимость (а) действительной и (б) мнимой части показателя преломления оксида вольфрама на различных стадиях электрохромного окрашивания. [40] (в) Те же величины для неокрашенного (n_b , k_b) WO_3 и на финальной стадии газохромного окрашивания (n_c , k_c) [59]

Ввиду того, что оксид вольфрама обладает ярко выраженным газохромным откликом на водород, если на него нанесён тонкий (несколько нм) слой металла-катализатора, важно учитывать его вклад в оптические свойства целой структуры. В работах [3,60,61] было обнаружено, что оптические константы тонких одиночных плёнок катализаторов Pd и Pt сильно зависят от толщины и способа изготовления. Также большое значение имеет учёт шероховатости поверхности образцов, поэтому при определении диэлектрической проницаемости тонких плёнок используются специальные вспомогательные эффективные слои [55,59,62,63]. В частности, их оптические константы могут нетривиально зависеть как от соседствующих материалов, так и от геометрических параметров структуры.

Таким образом, очевидно, что в литературных источниках не встречаются

работы, посвящённые определению дисперсионной зависимости диэлектрической проницаемости оксида вольфрама на различных этапах газохромного окрашивания из спектров эллипсометрических параметров. До исследований, проведённых в рамках данной диссертационной работы, данная задача оставалась нерешённой.

1.1.3 Газочувствительные структуры на основе WO_3

С целью увеличения чувствительности и селективности датчиков водорода разрабатываются газочувствительные оптические структуры, в спектрах которых наблюдаются добротные резонансы – их спектральное положение и амплитуда сильно зависят от диэлектрической проницаемости газохромного материала. В данном контексте газочувствительные оксиды имеют преимущество по сравнению с металлами ввиду низких потерь. Важно отметить, что в случае любого чувствительного элемента для увеличения амплитуды отклика оптический путь или локализация электрического поля электромагнитной волны в газохромном материале должны быть существенными.

В последние десятилетия опубликовано множество работ и обзоров на тему исследования газочувствительных свойств различных оптических структур, содержащих WO_3 [4,15,16,18]. Например, детектирование водорода было реализовано в схемах на основе оптических волокон [36,64,65], волноводных микрорезонаторов [37], геометрии Кретчманна [34] и при возбуждении квазиволноводной моды в плёнке [66]. Волноводные свойства широко используются для разработки различных датчиков ввиду возможности управления резонансной длиной волны [67–69]. С помощью описанных выше сенсоров возможно быстрое (единицы и десятки секунд) детектирование водорода с концентрациями до десятков ppm в воздухе [15].

Так, в работе [66] предлагается следующая структура для детектирования водорода. Чувствительный элемент представляет собой плёнку газохромного оксида вольфрама WO_3 толщиной 120 нм, покрытую сверхтонким (2 нм) слоем палладиевого катализатора и периодической решёткой золотых полосок [рисунок 1.6(a)]. При падении света с TE-поляризацией на структуру в слое оксида вольфрама возбуждается квазиволноводная мода, что приводит к формированию резонанса в спектре поглощения [рисунок 1.6(b)]. Авторы утверждают, что с помощью такого чувствительного элемента возможно детектирование 1000 ppm H_2 в азоте.

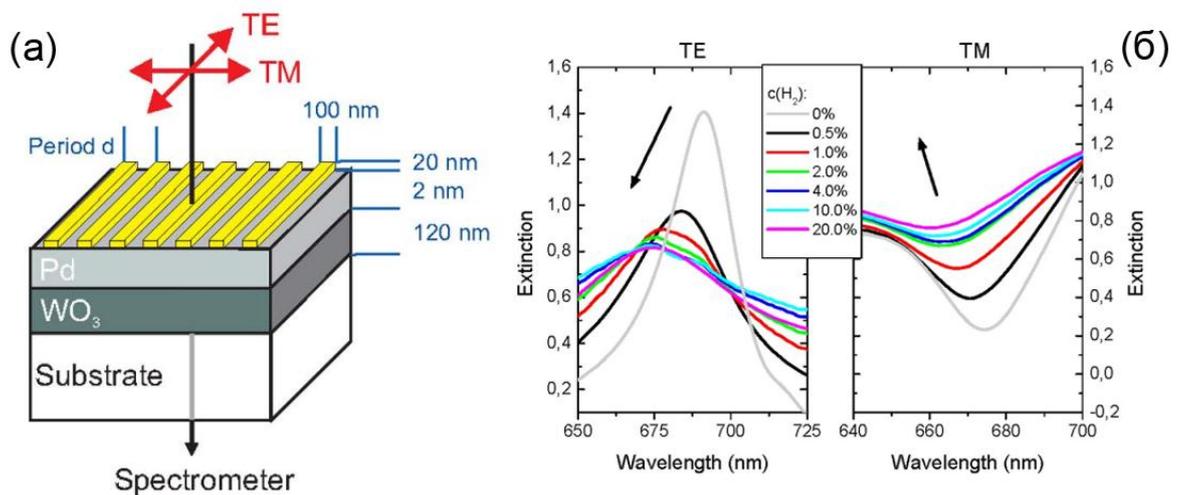


Рисунок 1.6 – Сенсор водорода на основе квазиволноводной моды в слое WO_3 .

(a) Геометрия чувствительного элемента. (б) Изменение спектров экстинкции (поглощения) в водороде для *TE*- и *TM*-поляризации падающего излучения [66]

Влажность газовой смеси, содержащей водород, является важным фактором, влияющим на отклик сенсора. Например, в работе [34] были исследованы особенности трансформации в водородосодержащей атмосфере спектров отражения плазмонной планарной наноструктуры в геометрии Кретчманна – призма/Au (40 нм)/ WO_3 (600 нм)/Pd(3 нм). Во влажной атмосфере изменялся показатель преломления оксида, что приводило к спектральному смещению плазмонного резонанса на 600-650 нм, тогда как влияние водорода в основном отражалось на изменении его амплитуды. Указано, что это является

недостатком, т.к. приводит к неразличимости влияния водорода и влажности при измерении отражения на фиксированной длине волны и фиксированном угле падения. Однако эта проблема может быть решена с помощью анализа изменения спектральных зависимостей коэффициентов пропускания/отражения газочувствительных структур: современные методы обработки данных позволяют не только увеличить чувствительность сенсоров [70], но и определить концентрации компонентов, приводящих к различным изменениям спектров [71]. Также для увеличения селективности и решения вопроса деградации используют полимерные покрытия, защищающие газочувствительный слой от воздействия O_2 , CH_4 и других крупных по сравнению с H_2 молекул газа [72].

Несмотря на множество реализаций чувствительных элементов для детектирования H_2 , всё ещё существует огромный потенциал для проведения дальнейших исследований в этой области. В частности, поверхностные волны и таммовские состояния в фотонных кристаллах [73], резонансы Фано и связанные состояния в континууме в диэлектрических наноструктурах [74,75], магнитооптические системы [76,77], плазмонные решётки наночастиц [72], интегральные плазмонные волноводы [78] и наноструктуры на основе 2D материалов [79] могут быть использованы в разработке газочувствительных элементов на основе WO_3 и других газохромных материалов.

Важно подчеркнуть, что для изготовления структуры, характеризующейся высокой чувствительностью к целевому газу, необходима её оптимизация с помощью моделирования с использованием дисперсионных зависимостей оптических констант составных материалов. С помощью информации об оптических свойствах WO_3 в исходном состоянии и в крайнем состоянии окрашивания в водородосодержащей атмосфере возможно оценить лишь амплитуду оптического отклика будущего чувствительного элемента. При наличии данных о дисперсионной зависимости диэлектрической проницаемости оксида вольфрама на различных этапах его восстановления в водороде существует возможность оценки *времени отклика* разрабатываемой газочувствительной структуры на различных длинах волн, что открывает новые

возможности в области разработки оптических сенсоров водорода.

1.1.4 Механизм газохромного окрашивания WO_3

Механизм газохромного окрашивания оксида вольфрама остаётся дискуссионным. В литературе обсуждаются следующие интерпретации [4]: (i) формирование кислородных вакансий в WO_{3-x} и молекул воды в его порах, (ii) изменение валентности вольфрама из-за внедрения атомов водорода и электронов в WO_3 , (iii) образование кислородных вакансий с локализованными вблизи них молекулами воды и (iv) предлагаемый С. Дебом захват электронов кислородными вакансиями (формирование поляронов) [80].

Первая гипотеза предполагает механизм [43], представленный на рисунке 1.7(a). Молекулы водорода диссоциируют на поверхности катализатора на атомы (шаг 1), которые перемещаются по поверхности зёрен оксида вольфрама за счёт спилловер-эффекта (2) и образуют связи с приповерхностными атомами кислорода – формируются ОН-группы (3). На следующем шаге при образовании связи соседнего водорода с ОН-группой (4) происходит отрыв кислорода из решётки с формированием кислородной вакансии и молекулы воды в порах (5). Молекулы H_2O испаряются (7), а кислородная вакансия диффундирует вглубь оксида (6). Возврат WO_{3-x} к стехиометрической модификации в кислородосодержащей атмосфере происходит за счёт встраивания кислорода из газовой среды на место кислородных вакансий. Авторы работы [81], в свою очередь, на основе результатов исследований газохромного окрашивания нанопроволок WO_3 , покрытых Pt, пришли к выводу, что большая часть образовавшихся молекул воды остается в оксиде и локализуется у кислородных вакансий: формируется $WO_{3-x} \cdot xH_2O$ [рисунок 1.7(б)]. Важно отметить, что образование кислородных вакансий на поверхности и в объёме наночастиц WO_3 в результате восстановления в водороде было подтверждено с помощью

спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [82], см. рисунок 1.7(в). Описанные выше процессы приводят к появлению дополнительных полос в спектре оптического поглощения оксида, обусловленных формированием энергетических уровней в запрещённой зоне, см. Раздел 1.1.2.

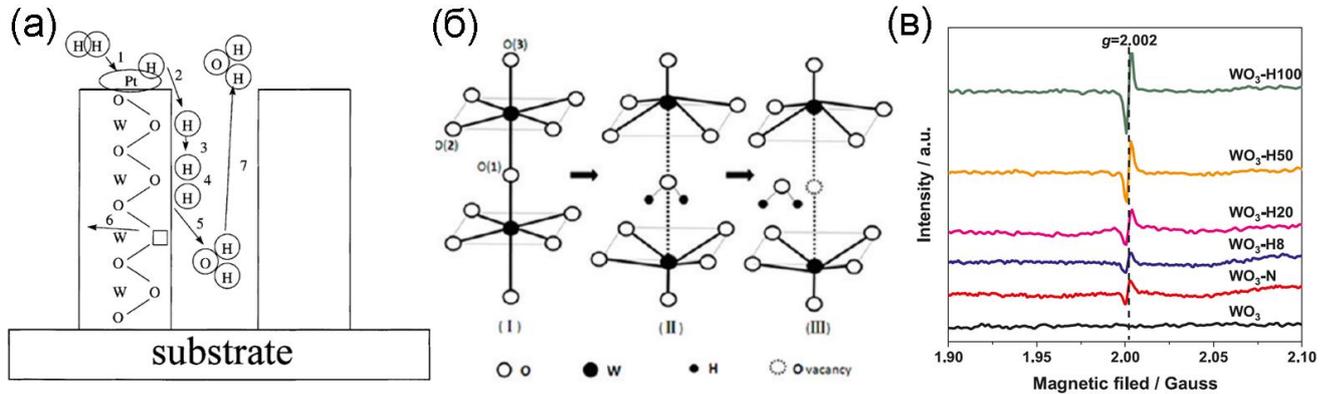


Рисунок 1.7 – (а) Механизм окрашивания WO₃ в H₂ за счёт образования кислородных вакансий, предлагаемый в [43]. (б) Модель формирования кислородных вакансий и локализованных вблизи них молекул воды, обсуждаемая в [81]. (в) Спектры электронного парамагнитного резонанса исходного WO₃ и восстановленного при 300 °С в течение 1 часа в смесях газов: в чистом N₂ (WO₃-N), чистом H₂ (WO₃-H100) и в N₂, содержащем 8; 20; 50 об. % H₂ (WO₃-H8, WO₃-H20, WO₃-H50, соответственно) [82]

В работе [83] приведены результаты измерений спектров комбинационного рассеяния WO₃, помещённого после газохромного окрашивания в воздух и в аргон, содержащем изотоп ¹⁸O₂. На основании их неразличимости утверждается, что механизм газохромного окрашивания WO₃ аналогичен механизму электрохромного окрашивания и обусловлен изменением валентности вольфрама из-за «двойного» внедрения ионов водорода H⁺ и электронов в оксид:



Соответственно, оптическое поглощение объясняется электронными межвалентными переходами с переносом заряда W⁵⁺ ↔ W⁶⁺. Возвращение

свойств материала в исходное состояние происходит из-за образования связи между кислородом из атмосферы с водородом в H_xWO_3 – формируются молекулы воды.

Альтернативная модель основана на концепции формирования поляронов, предложенной Л. Ландау в 1933 году. Он утверждал, что отклонение положения атомов или ионов в материале от их равновесного состояния приводит к формированию энергетической потенциальной ямы, способной захватить заряд. Такое связанное состояние может быть рассмотрено как квазичастица – полярон. Существует несколько типов поляронов (например, электронные или дырочные поляроны, поляроны малого и большого радиуса, биполяроны) [80]. С. Деб выдвигает гипотезу, что окрашивание аморфного WO_3 может происходить ввиду формирования поляронов малого радиуса. В этом случае их энергия связи ($-E_p$) может быть выражена как:

$$-E_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_p} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right), \quad (1)$$

где ε_∞ и ε_0 – высокочастотная и статическая диэлектрическая проницаемость, соответственно, а r_p (радиус полярона) определяется формулой $r_p = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\pi / (6N_p)}$, где N_p – количество поляронов на единицу объёма. Таким образом, при увеличении N_p возрастает E_p , что, соответственно, должно приводить к смещению полосы оптического поглощения в более высокие энергии при увеличении степени окрашивания оксида вольфрама.

Ввиду влияния O_2 в газовой смеси на амплитуду и скорость газохромного окрашивания и осветления оксида вольфрама в водороде [31,44,45,84],[A5] нельзя исключать вклад кислорода в процесс формирования центров окраски. На основании данных рассуждений в работе [80] предлагается следующая модель газохромного окрашивания оксида вольфрама, учитывающая формирование как поляронов, так и кислородных вакансий. При образовании состояния V_o^0 (W^{4+} или $2W^{5+}$), связанного с дефектом – нейтральной кислородной вакансией, – соответствующие уровни энергий с двумя электронами должны появляться

внутри или рядом с границей валентной зоны, см. рисунок 1.8. Когда один из электронов уходит с этого уровня, состояние V_o^0 превращается в состояние V_o^+ (W^{5+}). Положительно заряженная вакансия начинает отталкиваться в соответствии с законом Кулона от ближайших ионов вольфрама, что приводит к изменению их положения и сдвигу энергетического уровня вакансии в запрещённую зону – формированию центра окраски. Таким образом, переходы с переносом заряда $V_o^+ \rightarrow V_o^{2+}$ ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) ответственны за поглощение света в WO_3 .

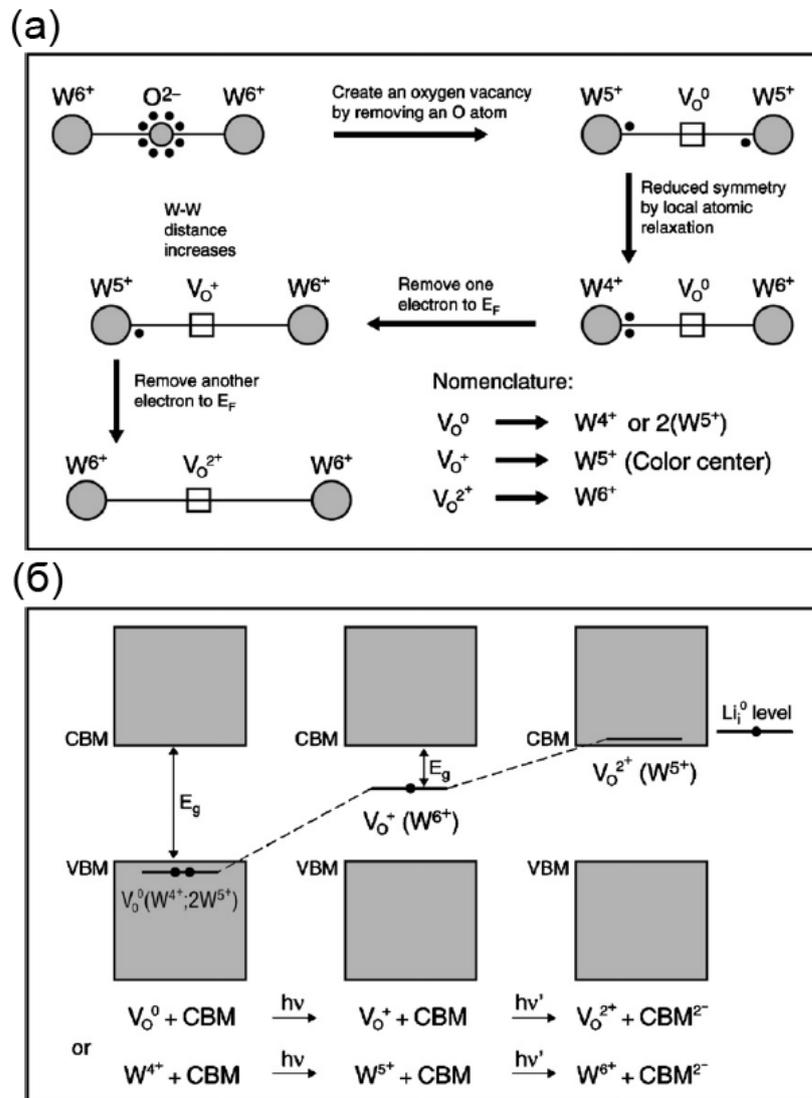


Рисунок 1.8 – Предлагаемая в работе [80] модель газохромного окрашивания WO_3 с учётом образования поляронов и кислородных вакансий

Следовательно, предлагается множество моделей механизма газохромного окрашивания, и не существует единой концепции, описывающей все экспериментальные результаты, представленные в литературе. В данном контексте большое значение имеет анализ полос оптического поглощения окрашенного WO_3 . Спектры поглощения оксида вольфрама исследуются с конца прошлого века [85–88] и часто описываются гауссовыми функциями, аппроксимирующими контур несколькими полосами [50,81,89]. В зависимости от технологии изготовления материала две [42,90] или три полосы поглощения [42,91,92] связывают с электронными переходами с/на дефектных(-е) уровней(-и) в запрещённой зоне.

На рисунке 1.9 представлены примеры анализа оптического поглощения оксида вольфрама из работ [42,50]. В первом случае (а) поглощение обусловлено фотохромным окрашиванием при облучении ультрафиолетовым излучением в течение 2,5 часов. Во втором случае (б) контролировался недостаток кислорода в WO_{3-x} с помощью изменения давления газа O_2/Ar в камере при осаждении плёнок. Как видно, спектры качественно совпадали и в обоих случаях были аппроксимированы несколькими гауссовыми функциями. В работе [50] также было обнаружено, что спектральное положение низкоэнергетической полосы P1 одинаковое для различных степеней окрашивания оксида, а центральная энергия полосы P2 уменьшается при увеличении количества кислородных вакансий в WO_{3-x} . Авторы работ связывают формирование данных полос с возможными межвалентными переносами заряда, образованием свободных электронов, кислородных вакансий и поляронов. Также в [42] обсуждается вклад поверхностных и объёмных центров окраски на динамику изменения спектра оптического поглощения. Важно отметить, что результаты на рисунке 1.9 в обоих исследованиях получены из анализа спектров поглощения, а не эллипсометрических параметров, что ставит под сомнение точность представленных зависимостей диэлектрической проницаемости.

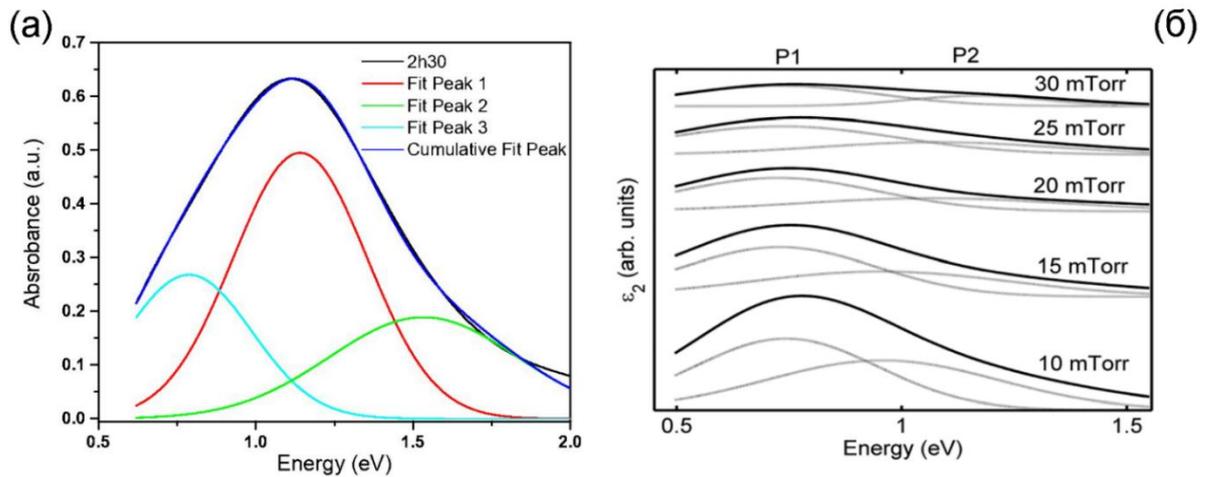


Рисунок 1.9 – Аппроксимация спектров поглощения гауссовыми функциями (а) фотохромно окрашенных плёнок оксида вольфрама [42] и (б) плёнок с различным недостатком кислорода (центров окраски) [50]

Резюмируя сказанное, следует отметить, что информация о трансформации спектральной зависимости оптического поглощения, т.е. формировании полос поглощения, в процессе газохромного окрашивания может быть полезна для определения механизма данного явления. Соответствующую информацию об этом содержит дисперсионная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости, так как она напрямую связана с диссипацией электромагнитной волны в материале.

1.1.5 Спектральная эллипсометрия для восстановления оптических констант тонких плёнок

Спектральная эллипсометрия является надёжным методом определения и анализа комплексной диэлектрической проницаемости материалов [93,94]. Как известно, линейно поляризованный свет при отражении от границы раздела двух сред в общем случае преобразуется в эллиптически поляризованный, что обусловлено различием коэффициентов отражения p - и s -компонент падающей

электромагнитной волны и возникновением разности фаз между ними, см. рисунок 1.10. При падении света на границу раздела сред из воздуха характер трансформации поляризации света при отражении напрямую зависит от дисперсионной зависимости показателя преломления второй среды. Таким образом, с помощью анализа поляризационного состояния отражённого излучения возможно определение оптических констант материала.

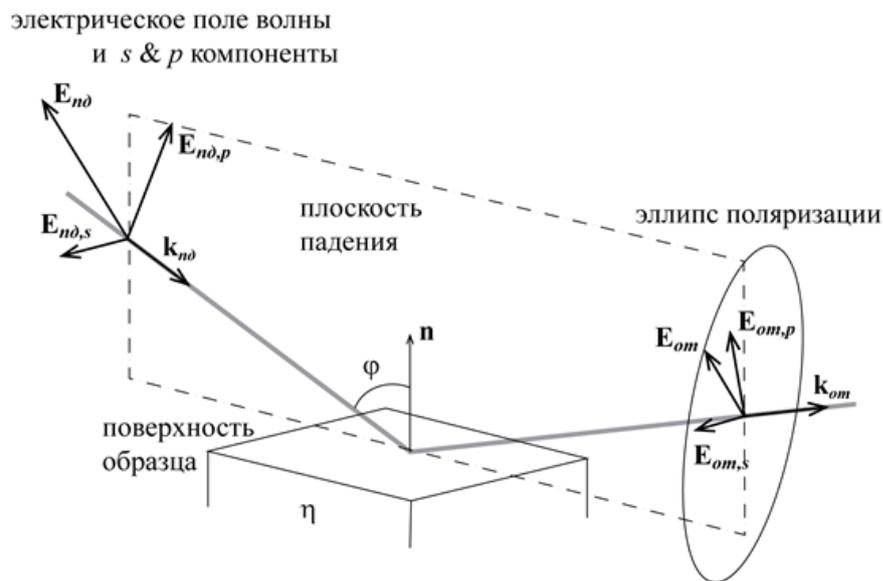


Рисунок 1.10 – Трансформация поляризации линейно-поляризованной волны, падающей из воздуха, при отражении от поверхности материала.

Метод спектральной эллипсометрии основан на измерении относительного комплексного коэффициента отражения $\rho = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s$ двух компонент электромагнитной волны, выражаемого через эллипсометрические параметры Ψ и Δ как

$$\rho = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s = \text{tg} \Psi \exp(i\Delta). \quad (2)$$

Таким образом, Ψ и Δ характеризуют относительные изменения амплитуды и фазы, испытываемые при отражении p - и s -компонентами колебаний электрического вектора световой волны.

Решение обратной задачи – определение дисперсионной зависимости оптических констант материалов – возможно с помощью аппроксимации спектров эллипсометрических параметров различными дисперсионными

функциями, описывающими действительную и/или мнимую часть диэлектрической проницаемости или показателя преломления. Для повышения точности результатов восстановления необходимо проводить измерения спектров эллипсометрических параметров как минимум при трёх углах падения света [94]. При аппроксимации дисперсионной зависимости ε_2 определение действительной части ε_1 реализуется через соотношения Крамерса-Кронига:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(E) - 1 &= \frac{2}{\pi} V.p. \int_0^{\infty} \frac{E' \varepsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \\ \varepsilon_2(E) &= \frac{2E}{\pi} V.p. \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(E') - 1}{E^2 - E'^2} dE',\end{aligned}\quad (3)$$

где E, E' – энергия электромагнитной волны.

В случае прозрачных плёнок, толщина которых сопоставима с длиной волны падающего излучения, необходимо учитывать отражение от нижней границы раздела плёнка/подложка, которое может приводить к дополнительным изменениям поляризационного состояния света и вкладу интерференции. В связи с этим при анализе спектров эллипсометрических параметров необходимо знать физическую толщину слоя, измеренную независимыми методами (АСМ, РЭМ, стилусная профилометрия и т.д.).

Классическая модель осциллятора, описывающая поглощение в твёрдом теле, представляет собой возбуждение колебаний упруго-связанного электрона под действием электрического поля падающей электромагнитной волны [95]. Форма линии поглощения является лоренцевой, а диэлектрическая проницаемость выражается как:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{\infty} + \frac{ABE_0}{E_0^2 - E^2 - iBE}, \quad (4)$$

где E – энергия электромагнитного излучения, A – амплитуда, ε_{∞} – диэлектрическая проницаемость при $E \rightarrow \infty$, B характеризует ширину, а E_0 – спектральное положение резонанса. Характерный вид дисперсионной зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости в данном случае представлен на рисунке 1.11.

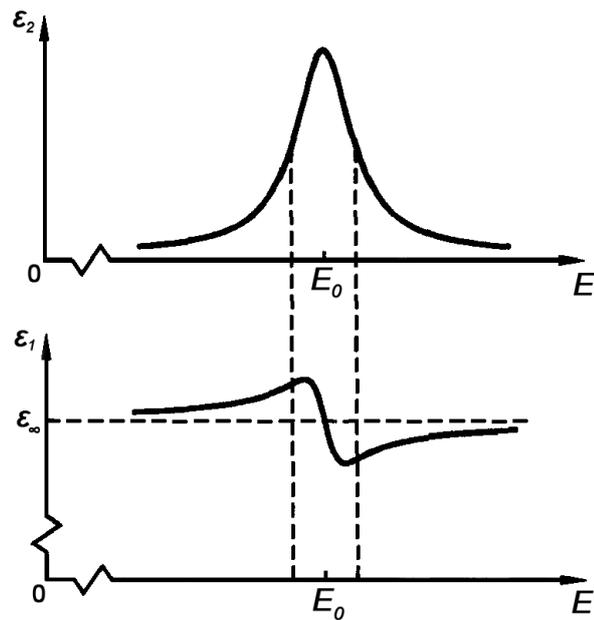


Рисунок 1.11 – Характерная дисперсионная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости, мнимая часть которой описывается функцией Лоренца

Такая форма линии поглощения называется естественной или однородно уширенной, т.е. когда фактор уширения приводит к одинаковым изменениям линий для каждого атома в среде. В случае уширения линии, происходящего за счёт различных изменений линий излучений отдельных атомов, вызванных одним фактором, говорят о неоднородном уширении. Так как оно чаще всего обусловлено явлениями, имеющими вероятностный характер, форма неоднородно уширенной линии описывается функцией Гаусса [96]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(E) &= Ae^{-\left(\frac{E-E_0}{\sigma}\right)^2} - Ae^{-\left(\frac{E+E_0}{\sigma}\right)^2} \\ \sigma &= \frac{FWHM}{2\sqrt{\ln(2)}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где E_0 – спектральное положение максимума, $FWHM$ – ширина на полувысоте.

Для описания диэлектрической проницаемости металлов применяется осциллятор Друде, описывающий поглощение электромагнитного излучения свободными электронами [94]. Он выводится из функции Лоренца при равенстве нулю её центральной энергии E_0 :

$$\varepsilon = -\frac{AB}{E^2 + iBE}. \quad (6)$$

При восстановлении оптических констант аморфных диэлектриков и полупроводников часто используется дисперсионная функция Таук-Лоренца [97], описывающая границу запрещённой зоны:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0B(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+B^2E^2} \cdot \frac{1}{E}, & E \geq E_g \\ 0, & E \leq E_g, \end{cases} \quad (7)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны, параметры A , E_0 и B характеризуют амплитуду, спектральное положение и ширину полосы поглощения, соответственно.

В работе [98] была предложена функция Коди-Лоренца:

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} G(E)L(E) = \frac{(E-E_g)^2}{(E-E_g)^2+E_p^2} \cdot \left[\frac{AE_0\Gamma E}{(E^2-E_0^2)^2+\Gamma^2E^2} \right], & E > (E_g + E_t) \\ \frac{E_1}{E} \exp\left(\frac{E-E_g-E_t}{E_u}\right), & 0 < E \leq (E_g + E_t) \end{cases} \quad (8)$$

$$E_1 = (E_g + E_t)G(E_g + E_t)L(E_g + E_t),$$

учитывающая подзонное поглощение, характерное для нестехиометрических аморфных материалов вследствие урбаховского поглощения и выражаемое с помощью уравнения во второй строке. $G(E)$ называется функцией Коди и описывает поглощение вблизи запрещённой зоны, $L(E)$ – функция Лоренца. Энергия (E_g+E_t) разделяет спектр на диапазоны, в которых происходит либо межзонное, либо урбаховское поглощение («хвост» Урбаха). Энергия (E_g+E_p) разделяет диапазоны, где вклад в поглощение описывается либо функцией Лоренца, либо функцией Коди. Параметры A , E_0 и Γ также характеризуют амплитуду, спектральное положение и ширину резонанса. Авторы работы, применив данное выражение, определили оптические константы аморфного Si:H.

Как было сказано выше, применимость той или иной дисперсионной функции обусловлена структурными свойствами материала. Например, в работе [99] стехиометрический NiO и NiO с дефицитом никеля или кислорода были

исследованы с использованием как модели Таук-Лоренца, так и модели Коди-Лоренца в зависимости от типа дефектов. Важно отметить, что результаты восстановления оптических констант сильно зависят от выбранной дисперсионной функции [100].

Для определения дисперсионной зависимости ε также применяется поточечное восстановление – аппроксимация оптических констант для отдельной длины волны [101 и ссылки 38-41 в ней],[A2]. Данный метод обеспечивает хорошее совпадение расчётных и экспериментальных спектров, однако его следует применять с осторожностью, так как (i) полученный комплексный показатель преломления может не соответствовать соотношениям Крамерса-Кронига [см. формулу (3)] и (ii) артефакты, присутствующие в экспериментальных спектрах, могут влиять на определённые дисперсионные зависимости.

Оптические свойства шероховатых поверхностей и интерфейсов между двумя материалами можно описывать с применением моделей эффективной среды (ЕМА) – Максвелла-Гарнетта, Бруггемана или линейной интерполяции [62,94,102] в зависимости от объёмного соотношения материалов, входящих в состав эффективного слоя, и его структуры.

Существуют работы, посвящённые исследованию динамики оптических свойств металлов при их гидрировании [3,103], см. Раздел 1.2.1. В данных исследованиях проводился анализ изменения спектров от времени, измеренных только при одном угле падения света. Кроме того, время гидрирования металлов составляет несколько минут, что позволяет определять их оптические константы с высокой точностью при использовании высокоскоростного ПЗС-спектрометра. Известно, что оптический отклик оксида вольфрама на водород обусловлен двумя процессами, протекающими с различными характерными временами: первое быстрое изменение, заменяющееся затем на медленный переход в полностью окрашенное состояние [2 и ссылки в ней,84]. В ряде работ [104–106] утверждается, что первая (быстрая) постоянная времени может быть менее 10-15 секунд. Таким образом, измерение спектров эллипсометрических параметров

WO₃ непосредственно в процессе быстрого газохромного окрашивания, особенно при трёх и более углах падения света и в широком диапазоне длин волн с использованием эллипсометра с монохроматором, является важной задачей, исследуемой в настоящей диссертационной работе в Главе 2.

1.2 Газочувствительные оптические элементы на основе Pd и PdO

Палладий и его оксид ввиду их чувствительности к водороду часто используются в качестве H₂-активных материалов при разработке оптических газочувствительных структур. В данном разделе описаны особенности изменения оптических и структурных свойств наноплёнок Pd и PdO в водороде. Продемонстрированы различные реализации сенсоров на основе данных материалов с указанием их чувствительности к H₂.

1.2.1 Оптические и структурные свойства палладия и оксида палладия в водороде

Палладий интересен для приложений не только благодаря своим каталитическим свойствам, но и чувствительностью к водороду: в H₂ происходит его обратимое гидрирование ($\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdH}_x$), сопровождающееся значительными изменениями оптических свойств. Следовательно, палладий может быть использован в качестве чувствительного элемента в оптических сенсорах водорода. Основной проблемой таких датчиков являются высокие оптические потери в данном металле в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах. По этой причине использование высокодобротных резонаторов с Pd сопряжено с проблемой ухудшения добротности при существенном перекрытии

моды резонатора с палладиевыми частями чувствительного элемента.

Несмотря на это, газочувствительные свойства палладия и его сплавов исследуются и в настоящее время. Гидрирование обусловлено интеркаляцией атомарного водорода в кристаллическую решётку Pd [107,108]. При низких концентрациях H_2 относительно малое количество H растворено в материале (α -фаза), что приводит к локальному расширению решётки (рисунок 1.12). При росте концентрации водорода в гидриде образуются бóльшие по размеру области с большим количеством атомов H: H-H взаимодействие обуславливает образование β -фазы. При полном гидрировании палладия происходит перестроение всей кристаллической решётки металла в β -фазу: это приводит к увеличению объёма металла на $\approx 10-20\%$.

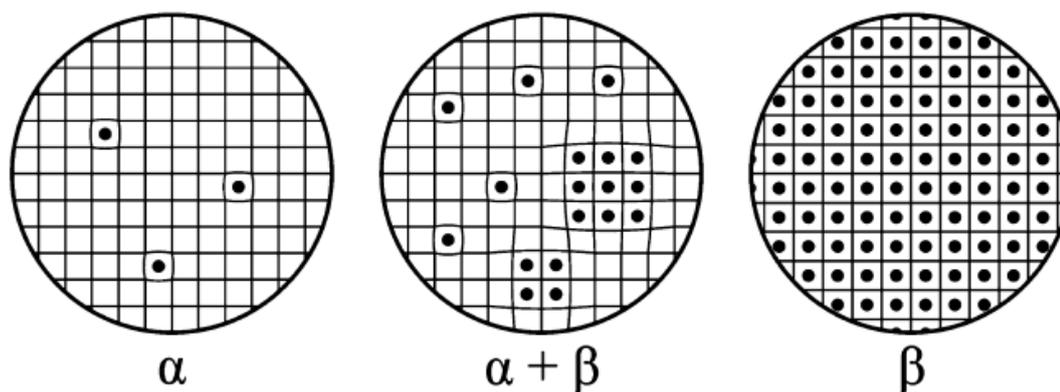


Рисунок 1.12 – (а) Стадии гидрирования палладия: α -фаза, смешанная фаза $\alpha+\beta$ и полностью гидрированный палладий (β -фаза) [108]

В работе [3] с помощью метода спектральной эллипсометрии были определены дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости плёнок палладия для разных степеней его гидрирования, см. рисунок 1.13. Видно, что при гидрировании Pd становится менее поглощающим: величина мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 уменьшается, а действительная часть ε_1 , наоборот, увеличивается. В работе оценено, что на финальной стадии гидрирования доля атомов водорода в PdH_x составляет $x = 0,67 \pm 0,12$.

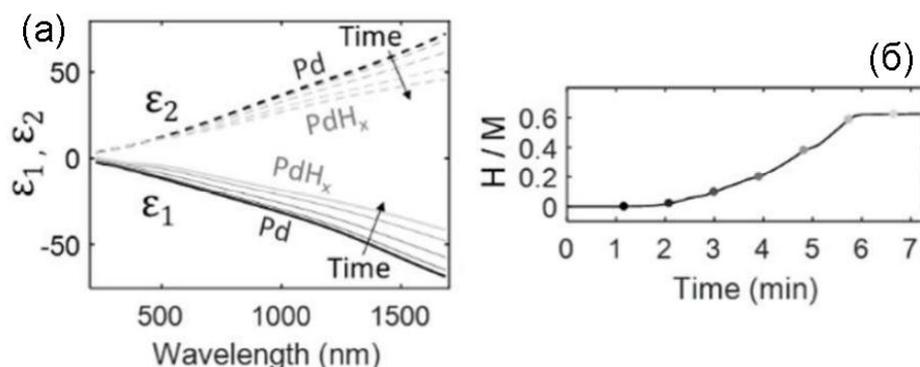


Рисунок 1.13 – (а) Дисперсионная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости плёнки палладия (≈ 200 нм) и (б) отношение количества атомов H и Pd в ней в процессе гидрирования [3]

При отжиге палладий окисляется до оксида палладия PdO. При этом происходит значительное изменение оптических свойств исходного материала [5]: он становится прозрачным для длин волн > 600 нм (рисунок 1.14, красная кривая). Оксид палладия в атмосфере с повышенной концентрацией водорода при комнатной температуре восстанавливается до палладия с образованием воды ($\text{PdO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$), что также приводит к изменению оптического поглощения (рисунок 1.14, синяя кривая). Важно отметить, что в отсутствие Pd в системе в начальный момент времени оксид палладия очень медленно восстанавливается в H_2 и заметные изменения свойств могут произойти в течение нескольких часов. Однако при образовании достаточного количества продукта реакции – палладия, который, как было сказано выше, является катализатором, – скорость реакции возрастает в разы. Такой тип реакции называется автокаталитическим [109]. Процесс восстановления является необратимым, и для окисления сформированного палладия до оксида палладия необходимо произвести повторный отжиг материала при температурах выше 500 °C.

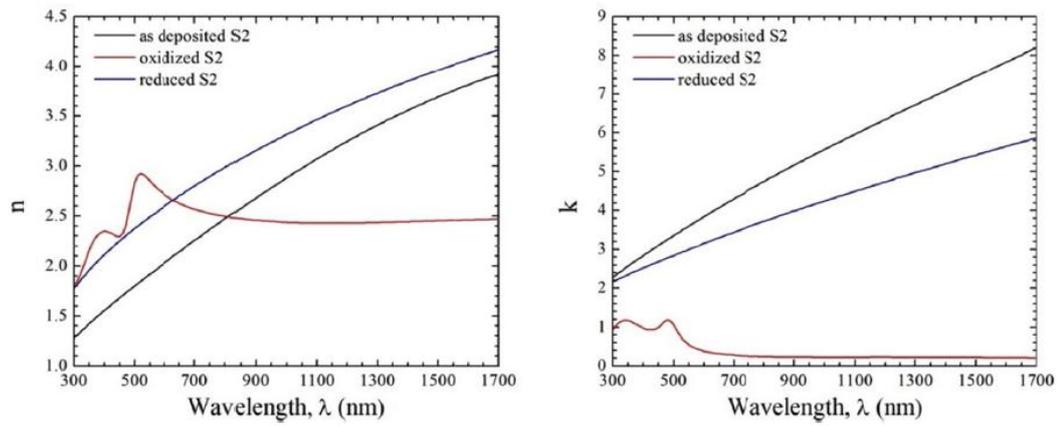


Рисунок 1.14 – Дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления наноплёнок палладия до (чёрная кривая) и после (красная кривая) окисления и после дальнейшего восстановления в водороде (синяя кривая) [5]

Ввиду значительной трансформации оптических констант газочувствительного материала данная окислительно-восстановительная реакция представляет интерес для оптического детектирования водорода. Так, например, в работе [110] показано, что при восстановлении в H_2 изменение коэффициента отражения наноплёнки оксида палладия достигает 25 % (рисунок 1.15).

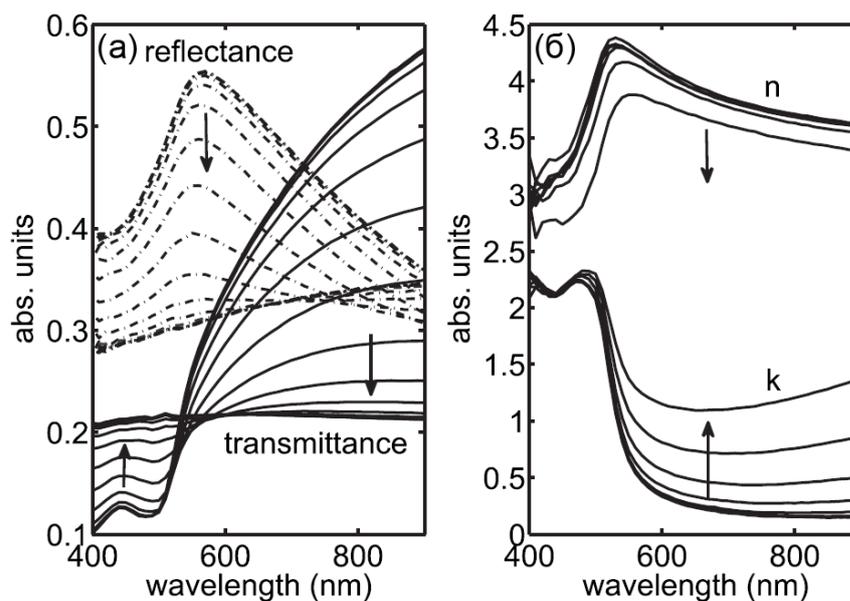


Рисунок 1.15 – (а) Изменение спектров отражения и пропускания наноплёнки PdO при её восстановлении в водороде (23 Торр ~ 3 об. %). (б) Соответствующее изменение спектральных зависимостей комплексного показателя преломления [110]

Важно отметить, что показатель преломления исходных наноплёнок Pd не совпадает с показателем преломления наноплёнок восстановленного PdO, см. рисунок 1.14. Это связано с особенностями трансформации структурных свойств палладия как при отжиге, так и при дальнейшем восстановлении PdO в водороде. В работах [5,111] было установлено, что полный отжиг тонких (7-30 нм) плёнок Pd приводит к кратному увеличению их толщины: от 2,77 до 4,33 раз. Также был отмечен рост шероховатости плёнки с 0,5 нм до 7-10 нм. Восстановление оксида палладия приводит к уменьшению толщины плёнки до величины, не соответствующей исходному слою палладия. Например, в работе [111] толщина исходной плёнки палладия составляла 12,7 нм, а восстановленного PdO – 38,3 нм. Шероховатость восстановленного в H₂ образца составляла 8,95 нм, что также сильно отличается от величины шероховатости исходной плёнки металла (RMS = 0,53 нм). Амплитуда и скорость оптического отклика на 1 % H₂ восстановленной плёнки PdO были в 2 и 4 раза больше, соответственно, чем для исходного палладия. Авторы работы связывают это с увеличением пористости

материала и, следовательно, с увеличением площади взаимодействия Pd с газовой средой.

1.2.2 Структуры на основе Pd и PdO для оптического детектирования водорода

Несмотря на большие оптические потери в палладии, в литературе широко обсуждаются различные структуры на его основе, обладающие способностью к оптическому обнаружению H_2 : например, плазмонные наночастицы и наноструктуры на основе Pd, полупроводники, «украшенные» палладием, различные сплавы на его основе [108,112 и ссылки в них]. Особенностью сенсоров подобного типа является либо сложный процесс изготовления, либо трудно различимые невооружённым глазом изменения оптических свойств. По этой причине структуры на основе оксида палладия имеют преимущество, обусловленное значительным, в т.ч. наблюдаемым визуально, изменением его оптических спектров при восстановлении до палладия при комнатной температуре.

В литературе также представлено множество исследований газочувствительных структур с различными дизайнами на основе PdO. В работах [6,113,114] была продемонстрирована возможность использования наночастиц PdO в паре с TiO_2 или ZnO в качестве оптических индикаторов H_2 . Обнаружено, что увеличение диаметра и количества наночастиц PdO приводит к увеличению, с одной стороны, амплитуды отклика датчика, с другой – его инерционности [114]. В недавней работе [7] установлено, что скорость оптического отклика наночастиц смешанного состава Pd-PdO в 400 раз больше скорости аналогичной системы с наночастицами, состоящими только из PdO (рисунок 1.16). Это объясняется каталитическими свойствами палладия, на котором происходит диссоциация

молекул водорода на атомы, и тем самым увеличивается реакционная способность PdO.

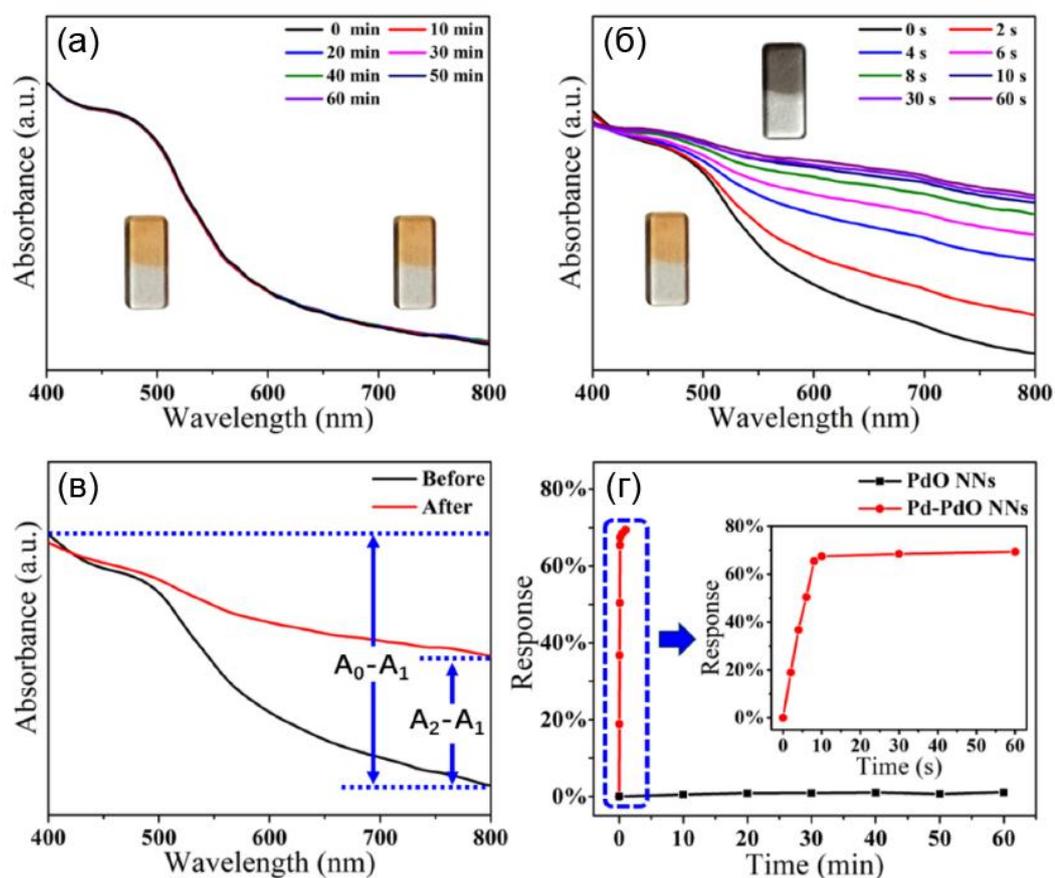


Рисунок 1.16 – Спектры поглощения (а) наночастиц PdO и (б) наночастиц Pd-PdO на различных стадиях восстановления в 100 об. % H_2 . На вставках представлены фотографии соответствующих состояний образцов до (слева) и после (справа) воздействия водорода. (в) Определение отклика сенсора $Response = [(A_2 - A_1) / (A_0 - A_1)] \times 100 \%$. (г) Отклик на водород наночастиц PdO и Pd-PdO от времени [7]

Важно отметить, что в большинстве исследований чувствительных элементов на основе PdO детектирование водорода было реализовано в атмосферах, не содержащих кислород (аргон, азот и пр.). В газовой смеси, где несущим газом является воздух, чувствительность структур на основе PdO ухудшается [115]. Также отклик таких сенсоров является необратимым, что обусловлено особенностью данной автокаталитической реакции. В таблице 1 отражены характеристики оптических сенсоров водорода на основе Pd и PdO,

исследованных в недавних работах.

Таблица 1 – Характеристики оптических сенсоров водорода на основе Pd и PdO

Материал, тип структуры	Предел детектирования	Оптический отклик		Время отклика $T_{90\%}$, с	[H ₂]	Несущий газ	Обратимость	Многократное использование	Работа
		ΔR	ΔE						
Сплав Pd/Pt, наноплёнка	–	0,005	–	30-50	1 %	N ₂	Да	–	[111]
PdO/Pd, наночастицы	–	0,04	–	300	2 %	Воздух	Нет	Да	[7]
Pd/крыло бабочки, 3D неоднородные наноструктуры	10 ppm	0,025	–	~15	1 %	N ₂	Да	–	[116]
PdO@ZnO/PAN, нановолокно	1000 ppm	–	14,65	~80	4 %	N ₂	Нет	Нет	[115]
Pd, массив дисков	100 ppm	0,15 0,02	–	~45 ~120	1 % 2 %	N ₂	Да	–	[117]
Pd@ZnO, гексагональный диск	1000 ppm 1500 ppm	–	16,26 8,52	182,4 –	4 % 1 %	N ₂ Воздух	Нет	Да	[118]
PdO/ZnO@ZIF-8, частицы, покрытые металлоорганическим каркасом	350 ppm	–	~40	~600	1 %	N ₂	Нет	Нет	[119]

Таким образом, для улучшения характеристик газочувствительных структур, содержащих PdO, необходимо, во-первых, повысить их чувствительность к малым концентрациям (сотни ppm) водорода в воздухе и, во-вторых, реализовать возможность многократного использования одного чувствительного элемента.

В Главе 3 данной диссертационной работы с целью решения этой задачи исследовались наноструктуры, изготовленные на поверхности наноплёнки палладия с помощью локального отжига сфокусированным лазерным излучением и содержащие чередующиеся области Pd и PdO. Данный способ окисления

представляет интерес и используется для модификации поверхности как благородных [120], так и неблагородных металлов [121,122]. Преимуществом этого метода является возможность локального нагрева, управляемого с помощью изменения параметров лазерного излучения и времени его воздействия.

1.3 Магнитооптические эффекты для детектирования водорода

Измерение магнитооптического (МО) отклика при детектировании газов обладает рядом преимуществ ввиду того, что полезным сигналом может быть изменение поляризационного состояния электромагнитной волны, прошедшей через газочувствительный материал или отражённой от него. В данном разделе даны определения различным МО эффектам и подчёркивается важность создания материалов, обладающих высокой магнитооптической добротностью (МОД). Обсуждается возможность использования магнитных оксидов для магнитооптического детектирования водорода.

1.3.1 Магнитооптические эффекты в изотропных тонких плёнках

Магнитооптические эффекты проявляются как изменения параметров света (поляризации, амплитуды, начальной фазы) при его взаимодействии с намагниченной средой [8,123,124]. Как известно, свойства материальной среды в макроскопической теории оптических явлений задаются видом тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$. Ввиду их подобия достаточно рассмотреть только тензор $\hat{\epsilon}$. Для оптически изотропного ферромагнетика во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси Z , $\hat{\epsilon}$

может быть представлен в виде суммы симметричного и антисимметричного тензоров:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & ig & 0 \\ -ig & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость материала в отсутствие намагниченности, $\mathbf{g} = g(M)\mathbf{m}$ – вектор гирации (M – величина вектора намагниченности, \mathbf{m} – единичный вектор, задающий её направление), определяющий МО свойства вещества. Таким образом, за оптическую магнитную анизотропию (магнитное линейное двупреломление и магнитный линейный дихроизм) в среде отвечает различие диагональных элементов тензора, а за магнитные гиротропные эффекты (магнитное круговое двупреломление и магнитный круговой дихроизм) – недиагональные элементы тензора диэлектрической проницаемости [8].

В условиях прохождения света через намагниченное вещество возможна реализация двух геометрий, отличающихся ориентациями вектора внешнего магнитного поля \mathbf{H} (или вектора намагниченности вещества \mathbf{M}) и волнового вектора \mathbf{k} света: геометрия Фарадея (продольная) и геометрия Коттона-Муттона или Фохта (поперечная). В первом случае свет распространяется вдоль \mathbf{H} и собственными модами являются право- и левополяризованные по кругу волны, во втором – вектор \mathbf{k} ортогонален направлению магнитного поля, и собственными модами являются волны, линейно-поляризованные коллинеарно и перпендикулярно вектору \mathbf{H} .

Магнитооптический эффект, соответствующий геометрии Фарадея, проявляется как вращение плоскости поляризации и появление эллиптичности у линейно-поляризованного света при его прохождении через намагниченную среду (рисунок 1.17). Было установлено, что угол поворота плоскости поляризации (главной оси эллипса) θ_F прямо зависит как от величины внешнего магнитного поля (H) и длины пути луча в веществе (l), так и от некоторой постоянной Верде (V):

$$\theta_F = V \cdot H \cdot l. \quad (10)$$

Постоянная Верде определяется магнитными свойствами вещества, выражается как удельный угол вращения на единицу длины и величины внешнего магнитного поля, зависит от температуры намагниченого материала и, конечно, имеет спектральную зависимость.

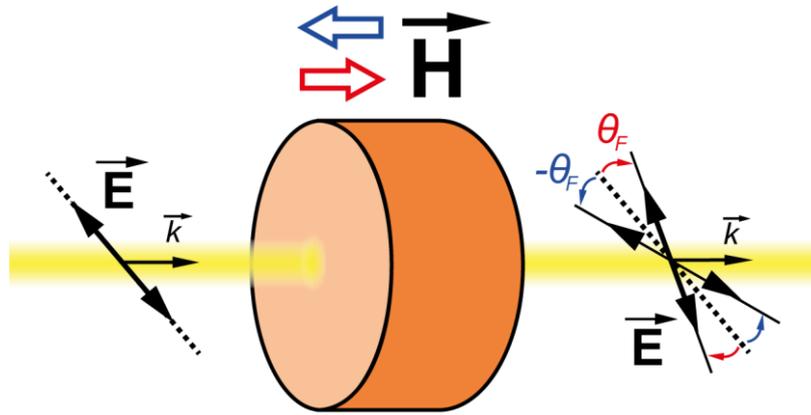


Рисунок 1.17 – Магнитооптический эффект Фарадея

Микроскопический механизм эффекта Фарадея объясняется расщеплением электронных уровней ионов в материале, либо обладающем остаточной намагниченностью, либо намагниченом во внешнем магнитном поле (эффект Зеемана). Эффект Фарадея также называют *магнитным круговым двупреломлением*, т.к. различие коэффициентов преломления право- и левополяризованных по кругу волн $n_+ \neq n_-$, распространяющихся в намагниченой среде, приводит к различию их групповых скоростей и, соответственно, к повороту плоскости поляризации. Фарадеевское вращение, в отличие от естественной оптической активности и магнитооптических эффектов, наблюдаемых в поперечной геометрии, является невзаимным явлением: при заданном направлении внешнего поля и распространении света в среде сонаправленно и противоположно вектору **H** (или **M**) знаки угла поворота плоскости поляризации будут противоположными. Это обусловлено тем, что при изменении знака волнового вектора направление вращения плоскости поляризации меняется на обратное – правое вращение переходит в левое и

наоборот. Благодаря этому свойству возможно увеличение угла θ_F в геометрии, в которой реализовано многократное прохождение световой волны через материал: например, с помощью плоскопараллельных зеркал или магнитофотонных кристаллов [125]. Помимо различия коэффициентов преломления право- и левополяризованных по кругу волн, у них также могут отличаться коэффициенты поглощения, что приводит к превращению линейно поляризованного света в эллиптически поляризованный. Данное явление называется *магнитным круговым дихроизмом*.

МО эффекты наблюдаются не только при прохождении света через намагниченное вещество, но и при отражении от него – эффекты Керра. В зависимости от взаимной ориентации намагниченности и плоскости падения света различают три вида эффектов Керра – *полярный*, *меридиональный* (продольные) и *экваториальный* (поперечный). В первом случае происходит вращение плоскости поляризации линейно-поляризованного света и появление у него эллиптичности при отражении от поверхности образца, намагниченного по нормали к поверхности. Во втором – при отражении от образца, намагниченного вдоль поверхности плёнки и в плоскости падения света. Третий эффект проявляется в виде изменения интенсивности и сдвиге фазы линейно-поляризованного света, отраженного материалом, в котором намагниченность лежит в плоскости образца и перпендикулярно плоскости падения света.

В последние десятилетия были исследованы магнитооптические свойства широкого класса материалов. Для приложений магнитооптики большое значение представляют вещества, обладающие высокой магнитооптической добротностью, т.е. характеризующиеся большим удельным вращением и являющиеся относительно прозрачными в видимом и инфракрасном областях спектра. Ярким представителем такого класса материалов является редкоземельный феррит-гранат. Его общая формула следующая: $R_3Fe_5O_{12}$. Феррит-гранаты представляют собой окислы с кубической структурой. Их МО свойства определяются наличием ионов железа в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях и ионов редких земель в додекаэдрических позициях кристаллической решётки. В качестве

редкоземельного элемента часто выступает иттрий, для усиления МО активности граната в оптическом диапазоне длин волн его замещают висмутом [126].

С другой стороны, магнитные вещества на основе металлов, несмотря на большие величины их магнитооптической активности, обладают сильным оптическим поглощением и обычно используются в виде тонких плёнок толщиной менее 0,1 мкм, что ограничивает их применимость. Например, для железа и никеля удельные фарадеевское вращение и оптическое поглощение составляют $5,1 \cdot 10^5$ °/см@1,0 мкм и $7,2 \cdot 10^5$ °/см@0,4 мкм, $1,6 \cdot 10^5$ см⁻¹@1,0 мкм и $2,1 \cdot 10^5$ см⁻¹@0,4 мкм, соответственно [8]. В случае висмут-замещённого феррит-граната $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ данные величины составляют около $3 \cdot 10^5$ °/см@0,54 мкм и $1,0 \cdot 10^4$ см⁻¹@0,54 мкм [127].

1.3.2 Применения магнитооптических материалов в сенсорах

Магнитооптические эффекты в настоящее время активно исследуются с целью их применения в задачах разработки различных сенсоров [128,129]. Например, наноструктуры и магнитофотонные кристаллы с МО слоем могут выступать в качестве чувствительного элемента [9,77,130–133]. В работе [130] изучается возбуждение поверхностного плазмонного резонанса и оптического таммовского состояния при отражении света от магнитофотонного кристалла на основе SiO_2 и Bi:YIG , покрытого слоем золота. Магнитооптический слой в структуре обеспечивает большой угол поворота плоскости поляризации света, спектральная зависимость которого существенно меняется в зависимости от показателя преломления материала, соприкасающегося со структурой (рисунок 1.18). Однако отличительной особенностью подобных чувствительных систем является то, что свойства самого МО материала при детектировании остаются неизменными.

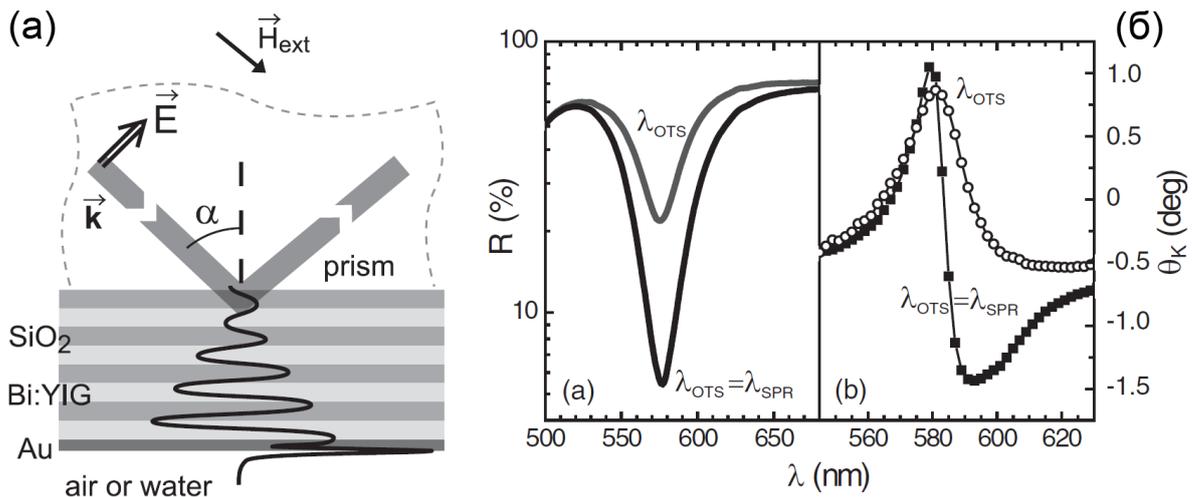


Рисунок 1.18 – (а) Схема экспериментального образца для возбуждения поверхностного плазмон-поляритона и оптического таммовского состояния.

(б) Изменения отражения (слева) и величины угла керровского вращения (справа) структуры $(\text{SiO}_2/\text{Bi:YIG})^5/\text{Au}$ на (а) при угле падения света 45° и при контакте нижнего Au слоя с воздухом (чёрная кривая и квадраты) и водой (серая кривая и круги) [130]

Как было сказано выше, МО свойства среды в продольной геометрии определяются недиагональными элементами тензора диэлектрической проницаемости [см. формулу (9)]. Возникает фундаментальный вопрос: возможно ли их изменение при взаимодействии магнитного материала с водородом? Практическим преимуществом такого магнитооптического детектирования газов является то, что полезным сигналом является не амплитуда электромагнитной волны, а её поляризация, которая чувствительна только к магнитному состоянию газочувствительного материала. То есть нестабильность интенсивности источника излучения и неоднородности атмосферы не будут оказывать влияние на чувствительность такого датчика. В случае фарадеевского вращения угол поворота плоскости поляризации может быть кратно увеличен с помощью многопроходных схем [9,134]. Также важно упомянуть, что МО материалы используются для визуализации скрытых дефектов [135] и удалённого мониторинга [136].

Детектирование водорода непосредственно при взаимодействии магнитооптического материала с газом было реализовано для сплавов и многослойных

систем (см. [10,11,128,129,137] и ссылки в них), состоящих из катализаторов Pd и Pt и магнитных металлов. Ярким примером является работа [11], в которой были исследованы газочувствительные свойства плёнки сплава $\text{Co}_{25}\text{Pd}_{75}$, часть которой была покрыта слоем ZnO [рисунок 1.19(a)]. Подобная геометрия образца позволяла визуализировать с помощью меридионального МО эффекта Керра процесс диффузии водорода в сплав [рисунок 1.19(б)]. Однако, в подобных работах чувствительность к водороду обеспечивается каталитическими металлами Pd или Pt, находящимися в контакте с магнитным металлом Fe, Co и т.д. То есть изменение магнитооптических свойств таких материалов, вероятнее всего, связано с изменением спин-орбитального взаимодействия иона катализатора [138].

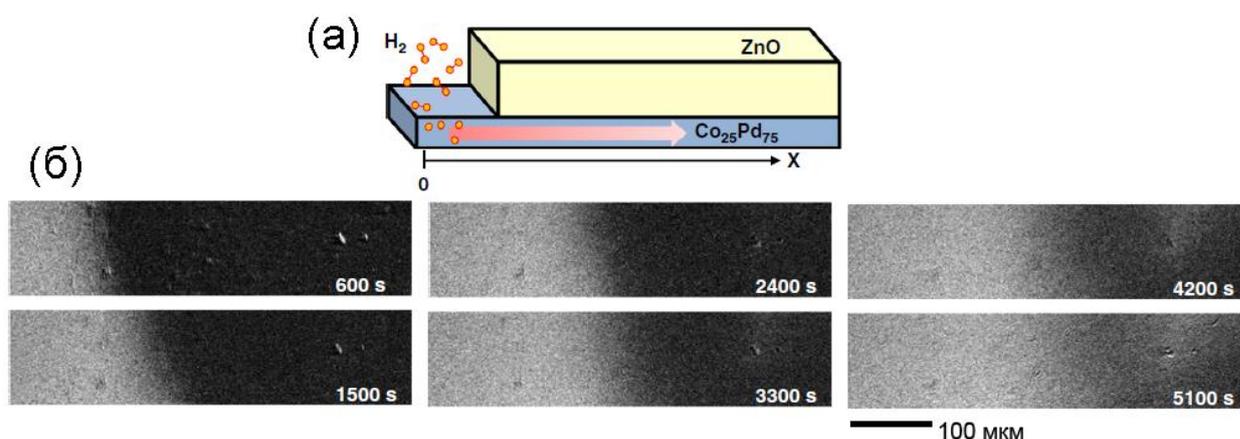


Рисунок 1.19 – (а) Структура образца плёнки $\text{Co}_{25}\text{Pd}_{75}$ (50 нм) с покрытием ZnO (100 нм). (б) Визуализация диффузии водорода в плёнку $\text{Co}_{25}\text{Pd}_{75}$ под ZnO с помощью меридионального магнитооптического эффекта Керра [11]

Насколько известно автору, магнитные оксиды металлов или шпинели ранее не рассматривались в качестве чувствительных материалов для детектирования водорода. В таких веществах ион магнитного металла в кристаллической решётке окружён кислородом. Соответственно, по аналогии с газохромными оксидами взаимодействие с водородом может привести к образованию гидроксильных групп и кислородных вакансий на поверхности и в объёме материала. Это, в свою очередь, может изменить электронное и спиновое состояние вещества, что проявится в его газохромном и «газогирохромном» отклике.

1.3.3 Модификация физических свойств материалов с помощью термического отжига

Как было сказано в Разделе 1.3.1, магнитные металлы, несмотря на их большое удельное фарадеевское вращение, характеризуются низкой магнитооптической добротностью, обусловленной высоким оптическим поглощением. По этой причине важной задачей является поиск МО оксидов, прозрачных в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах. Одним из способов получения таких оксидов является отжиг магнитных металлов, в процессе которого происходит их окисление. Например, в работах [139–141] продемонстрировано, что отжиг материалов на основе железа и никеля приводит к формированию различных оксидных фаз: NiO, FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiFe₂O₄ и т.д. Данные оксиды в зависимости от их электронной структуры обладают выраженным удельным фарадеевским вращением в различных областях спектра, которое может достигать $10^4 - 10^5$ °/см [142–145]. Помимо изменения химического состава и, соответственно, оптических свойств материалов, термическое окисление также сопровождается трансформацией их структурных и магнитных особенностей [139,141,146,147]. Например, в работе [148] исследуется влияние отжига на свойства плёнок ферритов Co_{0,5}Fe_{2,5}O₄: обнаружено, что при увеличении температуры отжига наблюдается рост как намагниченности насыщения плёнок, так и их фарадеевского вращения (рисунок 1.20). Авторы связывают данные изменения с увеличением числа ионов Co²⁺ в тетраэдрических позициях в кристаллической решётке.

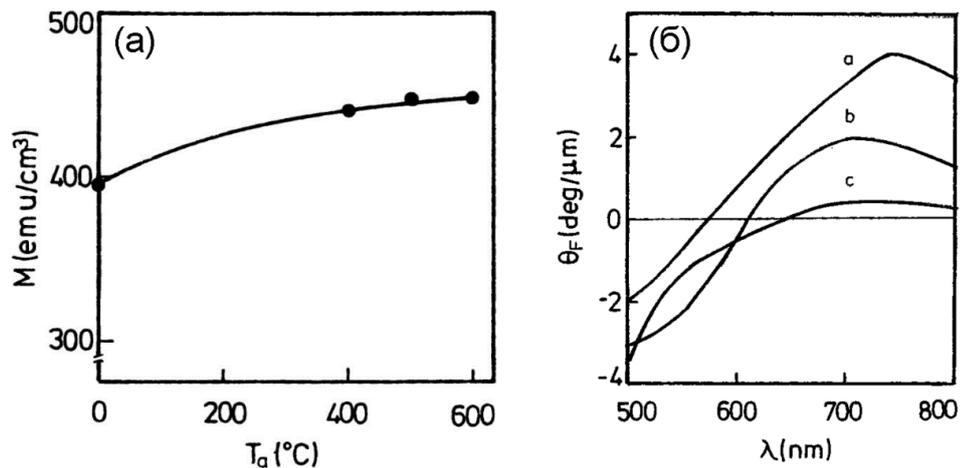


Рисунок 1.20 – (а) Зависимость намагниченности плёнок $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ от температуры отжига и (б) фарадеевское вращение плёнки $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$: исходной (с) и отожжённой при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (б) и $600\text{ }^\circ\text{C}$ (а) [148]

Значительное внимание уделяется пермаллоям – сплавам NiFe; классификацию железоникелевых сплавов можно найти в книге [149] и ссылке 10 в ней. Данный материал широко используется в различных устройствах ввиду своих уникальных свойств: малая коэрцитивная сила, малая магнитная анизотропия, высокая магнитная проницаемость и т.д. Сплавы NiFe предлагались для использования в технологии магнитной записи [150] и в сенсорах магнитного поля [151,152]. В недавних работах рассматривается применимость пермаллоя для биосенсоров [153], спинтронных [154] и плазмонных [155] устройств. Магнитооптические свойства пермаллоя используются в задачах генерации второй гармоники [156] и детектирования магнитных полей [157,158]. Последняя работа посвящена изучению МО свойств магнитоплазмонного кристалла, состоящего из поликарбонатной синусоидальной решётки с периодом и высотой полос 320 нм и 20 нм, соответственно, покрытой слоями Ag(50 нм) и NiFe(10; 15; 20 нм) и Si_3N_4 (10 нм), с целью разработки чувствительного элемента для сенсора магнитного поля [рисунок 1.21(а)]. Для образца с толщиной пермаллоя 10 нм был установлен предел детектирования 3,6 мЭ. С помощью изготовленного магнитоплазмонного кристалла была измерена карта

распределения напряжённости магнитного поля, создаваемого проводом с током [рисунок 1.21(б)].

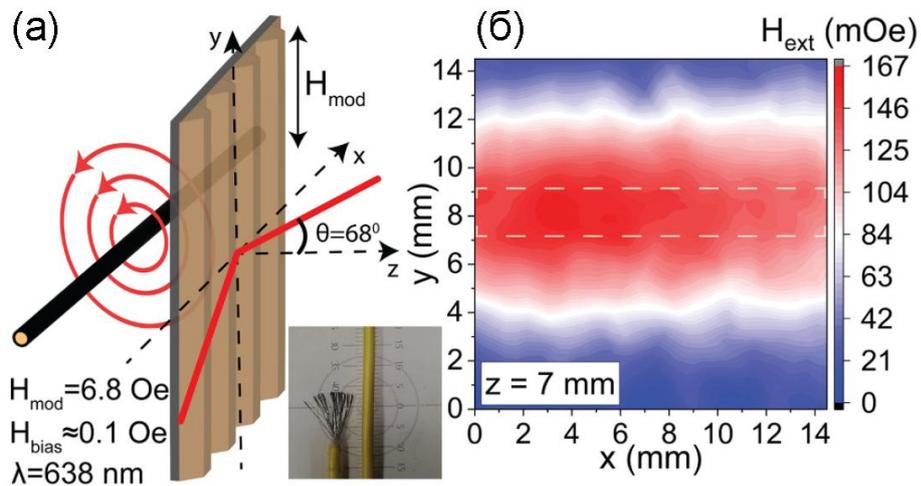


Рисунок 1.21 – (а) Геометрия измерения МО отклика магнитоплазмонного кристалла на основе NiFe во внешнем магнитном поле, создаваемом проводом с током. (б) Карта распределения напряжённости магнитного поля провода на (а) [158]

В Главе 4 настоящей диссертационной работы исследуются оптические и магнитооптические свойства термически отожжённых наноплёнок пермаллоя. Обнаружен рост магнитооптической добротности для оксидированного пермаллоя более чем на порядок. Установлено, что фарадеевское вращение наноплёнок оксидированного пермаллоя, покрытых платиновым катализатором, изменяется в атмосфере с повышенной концентрацией водорода, что является первым экспериментальным обнаружением проявления газогирохромизма магнитного оксида.

Глава 2. Диэлектрическая проницаемость оксида вольфрама на различных стадиях газохромного окрашивания в водороде

В данной Главе используются материалы, опубликованные в статьях [A2,A3,A5,A7,A9].

В настоящей Главе представлены результаты исследования оптических свойств оксида вольфрама с дефицитом кислорода (WO_{3-x}), возникающим в промежуточных стадиях окислительно-восстановительной реакции. Установлены закономерности изменения дисперсионных зависимостей вещественной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости. Проведён анализ спектральных особенностей, связанных с формированием электронных уровней в запрещённой зоне, и сделан вывод о механизме газохромного окрашивания. Определены спектральные диапазоны, в которых наблюдаются наиболее амплитудные и быстрые изменения оптических констант WO_{3-x} .

2.1 Изготовление образцов и проведённые эксперименты

В качестве подложек для плёнок WO_3/Pd использовались пластины кремния с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Подложки были очищены в растворе 2:1 серная кислота : перекись водорода (80 °C) и затем в изопропанолу с целью смыва органических соединений. Далее пластины были помещены в 49 % плавиковую кислоту на ≈ 20 с для удаления слоя нативного оксида [159], и сразу после данного шага – в установку электронно-лучевого испарения; в качестве мишени использовались гранулы WO_3 (Kurt J. Lesker).

Скорость осаждения составила 0,5 нм/с, парциальное давление кислорода – 5×10^{-3} Па. Осаждённый слой представлял собой прозрачную плёнку, её толщина была оценена с помощью РЭМ (Carl Zeiss Auriga) и составила 180 ± 3 нм. Стилусный профилометр был использован для определения среднеквадратичной шероховатости (RMS), сила прижима стилуса составила 0,5 мг, скорость и длина сканирования – 2 мкм/с и 20 мкм, соответственно. На плёнку WO_3 со скоростью 0,1 нм/с и при давлении 8×10^{-8} Торр был осаждён слой катализатора толщиной примерно 1 нм, что было оценено с помощью кварцевых микровесов. При каждом напылении слоёв оксида и металла использовались маски с разными апертурами для изготовления образца, имеющего открытые поверхности кремниевой подложки (Si), слоя WO_3 на Si и бинарной плёнки WO_3/Pd на Si, см. рисунок 2.1(а). Такая топология образца позволяла измерять спектры эллипсометрических параметров [см. формулу (2)] составных материалов и с высокой точностью определять их оптические константы. РЭМ-изображения поверхности и скола бинарной плёнки WO_3/Pd представлены на рисунке 2.1(б,г); поверхность образца была зернистой, а её шероховатость составила 3-5 нм [см. профиль на рисунке 2.1(б)].

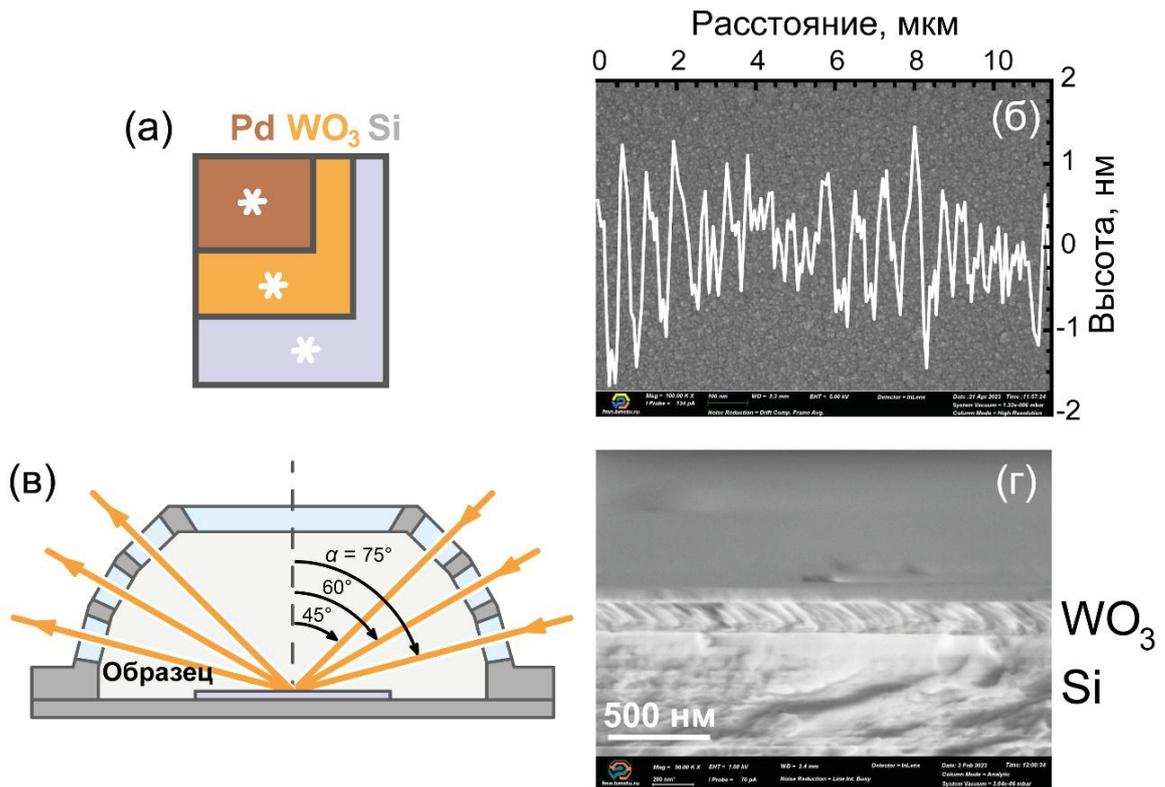


Рисунок 2.1 – (а) Эскиз образца (вид сверху). Звёздами отмечены измеряемые области. (б) РЭМ-изображение поверхности бинарной плёнки WO₃/Pd и её профиль на микронном масштабе. (в) Газовая ячейка для измерения спектров эллипсометрических параметров. (г) РЭМ-изображение профиля плёнки WO₃

Комплексная диэлектрическая проницаемость WO₃ была восстановлена в программном пакете WVASE из спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ , измеренных в диапазоне длин волн 300-1700 нм ($\approx 0,73$ -4,13 эВ) при трёх углах падения света: $\alpha = 45^\circ$, 60° и 75° (V-VASE, J.A. Woollam). Спектры пропускания для $\lambda = 350$ -800 нм были получены с использованием экспериментальной установки на базе термоэлектрического охлаждаемого волоконно-оптического спектрометра AvaSpec-ULS Avantes и также проанализированы.

Для измерений эллипсометрических параметров образца при протекании газа была разработана газовая ячейка с кварцевыми окнами. Её конструкция [рисунок 2.1(в)] обеспечивала освещение образца при наклонном падении под углами α . Пучки света падали на окна кюветы по нормали, при этом не происходило изменения поляризационного состояния волны, отражённой от

поверхности образца. Спектры эллипсометрических параметров, измеренные с и без газовой ячейки, и соответствующие результаты восстановления диэлектрической проницаемости были эквивалентны и характеризовались близкими величинами MSE (mean square error – среднеквадратичное отклонение). Вторая газовая ячейка с планарными параллельными кварцевыми окнами использовалась для измерения спектров пропускания при нормальном падении. Газовая смесь, состоящая из аргона, кислорода и водорода, подготавливалась с помощью регуляторов расхода газа (Bronkhorst) и протекала через газовую ячейку. Важно отметить, что, в отличие от большинства работ, в которых обсуждается высокая чувствительность материалов к водороду в условиях вакуума, описываемые в данной работе эксперименты проводились при постоянном потоке газовой смеси 100 мл/мин и атмосферном давлении.

2.2 Комплексная диэлектрическая проницаемость неокрашенного WO_3

Для аппроксимации экспериментальных спектров эллипсометрических параметров кремниевой подложки была использована функция общего осциллятора из библиотеки материалов WVASE [94], включающая в себя один осциллятор Таук-Лоренца и два осциллятора Лоренца [см. формулы (4) и (7)] [160]; соответствующая величина MSE составила 1,7. Модели для анализа плёнок WO_3 , не покрытых (*Модель 1*) и покрытых слоем палладия (*Модель 2*), представляли собой многослойные системы со следующими структурными элементами: кремниевая подложка (0,5 мм)/оксид вольфрама (≈ 180 нм)/слой эффективной среды ЕМА (≈ 5 нм), см. рисунок 2.2. Оптические свойства приповерхностного слоя были аппроксимированы формулой Бруггемана, т.к. при использовании других формул для описания эффективной среды, например, Максвелла-Гарнетта или линейной интерполяции, были получены большие значения MSE или нефизичные дисперсии оптических констант составных материалов.

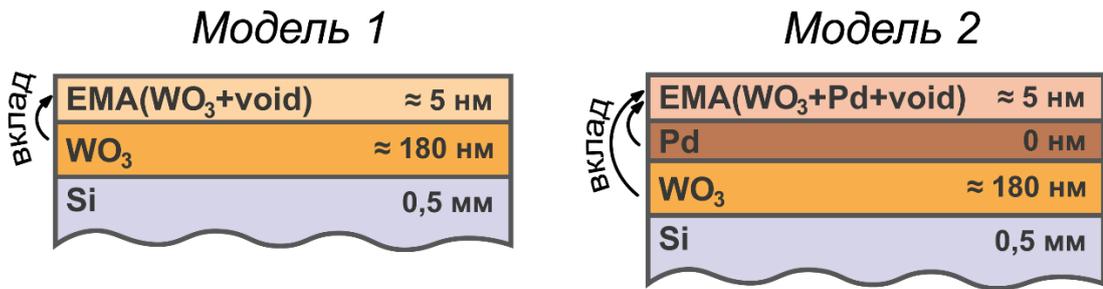


Рисунок 2.2 – *Модели 1 и 2*, используемые для аппроксимации спектров эллипсометрических параметров слоя WO₃ и бинарной плёнки WO₃/Pd, соответственно

Наилучшие аппроксимации для описания шероховатости плёнки оксида вольфрама были получены для слоя EMA, представляющего собой смесь WO₃ и воздуха в объёмном соотношении WO₃:void(воздух) = 30:70. Дисперсионная зависимость неокрашенного WO₃ в *Модели 1* аппроксимировалась функциями Таук-Лоренца (ТЛ), Коди-Лоренца без учёта (КЛ\У) и с учётом (КЛ) «хвоста» Урбаха [см. формулы (7) и (8)]. MSE данных аппроксимаций составили 10,24; 9,92; 9,00, соответственно. На рисунке 2.3(а) представлены экспериментальные спектры эллипсометрических параметров для слоя WO₃ и спектры, рассчитанные с использованием КЛ-*Модели 1*: можно отметить полное совпадение. Определённая таким образом комплексная диэлектрическая проницаемость неокрашенного WO₃ представлена на рисунке 2.3(б). Её действительная часть ε_1 несущественно зависела от типа применяемой дисперсионной функции ТЛ, КЛ\У и КЛ, в то время как мнимая часть ε_2 имела заметные отличия. Для всех аппроксимаций наблюдалось значительное поглощение в УФ-диапазоне, связанное с переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости. Оценки энергии запрещённой зоны составили $3,390 \pm 0,001$ эВ для ТЛ- и $3,338 \pm 0,003$ эВ для КЛ\У-*Модели 1*. Зависимости ε_2 для КЛ- и КЛ\У-*Модели 1* были одинаковыми для энергий выше 3,49 эВ. Однако для меньших энергий в случае КЛ наблюдался «хвост» Урбаха – линейный участок на кривой $\ln(\varepsilon_2)$, который является характерным признаком аморфных полупроводников и нестехиометричности WO₃ в том числе [161]. Стоит отметить, что полученные

значения энергии запрещённой зоны значительно больше приведённых для кристаллических материалов и соответствуют величинам, характерным для аморфного WO_3 [46].

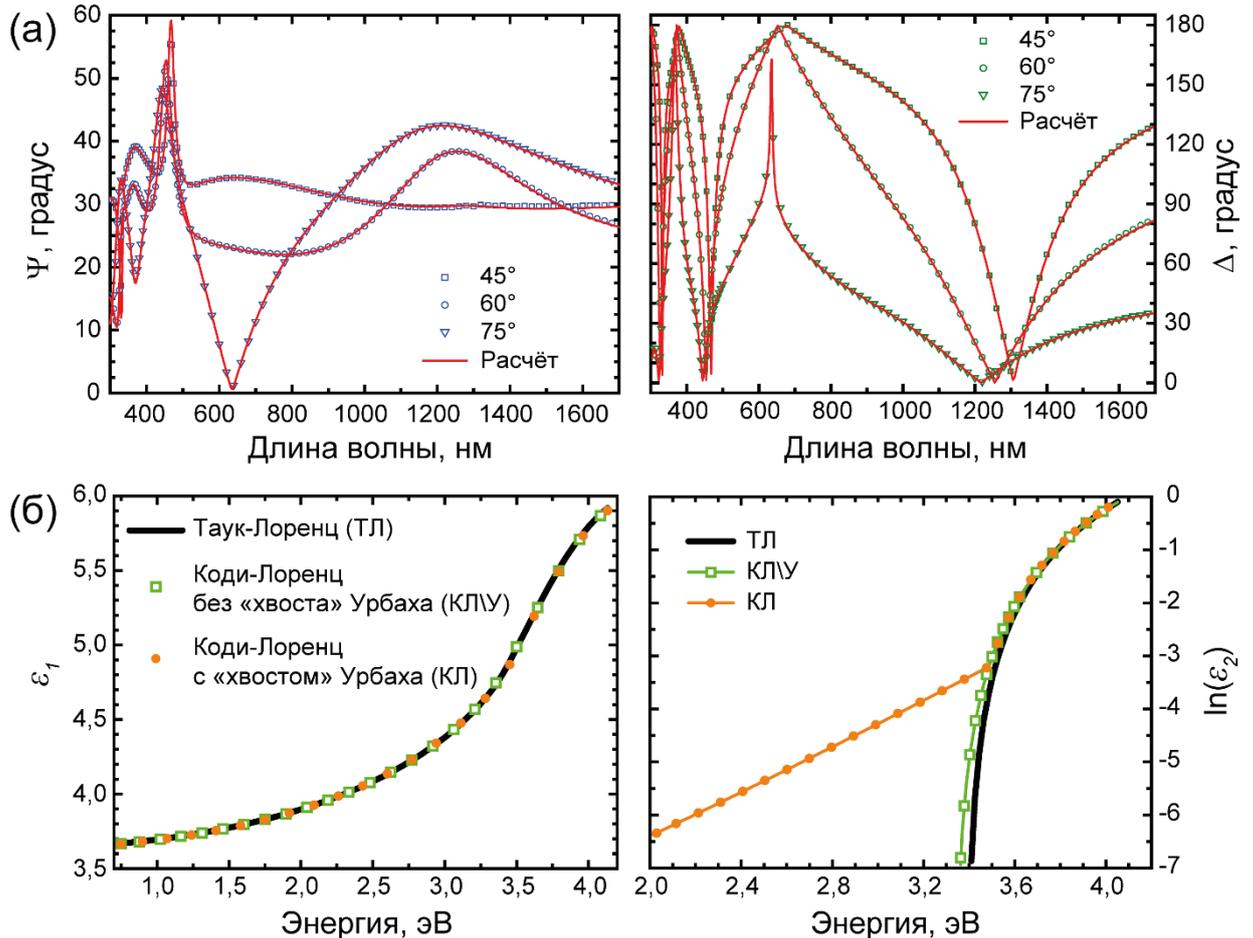


Рисунок 2.3 – (а) Спектры Ψ и Δ образца Si/WO_3 , измеренные при углах падения 45° , 60° и 75° (символы), и их аппроксимация с помощью КЛ-Модели 1 (линии).

(б) Действительная часть ϵ_1 и натуральный логарифм мнимой части $\ln(\epsilon_2)$ диэлектрической проницаемости слоя WO_3 , определённые с использованием

ТЛ-, КЛ\У- и КЛ-Модели 1

В Модели 2 на рисунке 2.2, описывающей бинарную плёнку WO_3/Pd , использовались полученные выше оптические константы для неокрашенного оксида вольфрама. Важно отметить, что в работе [A2] демонстрируются оптические константы плёнок Pd и Pt толщиной 6-7 нм, нанесённых на кварцевую подложку и на слой WO_3 , и сделан вывод, что оптические свойства

рассмотренных слоёв катализаторов могут существенно различаться в зависимости от типа поверхности, на которую они осаждены. В настоящем исследовании, так как на WO_3 был осаждён сверхтонкий слой Pd, весовая толщина которого была меньше шероховатости поверхности оксида вольфрама, палладий был включен в приповерхностный ЕМА слой как дополнительный (третий) составной материал. Для этого в модель вводился слой поглотителя с нулевой толщиной, а его диэлектрическая проницаемость аппроксимировалась двумя функциями – Друде [см. формулу (6)] и Лоренца [61,103]. Наилучший результат [рисунок 2.4(а)] для всех WO_3/Pd *Моделей 2* (MSE составил 11,40 для ТЛ, 11,92 для КЛ\У и 12,95 для КЛ) был получен для поглотителя с комплексным показателем преломления, представленным на рисунке 2.4(б), и для слоя ЕМА, являющегося смесью 63-64 % WO_3 , 33 % поглотителя и 3-4 % void(воздух). Важно отметить, что восстановленные оптические константы поглотителя были близки величинам для наноплёнок Pd, представленным в работах [3,60],[A2]; при этом в работе [A2] было применено поточечное восстановление диэлектрической проницаемости сплошной плёнки Pd.

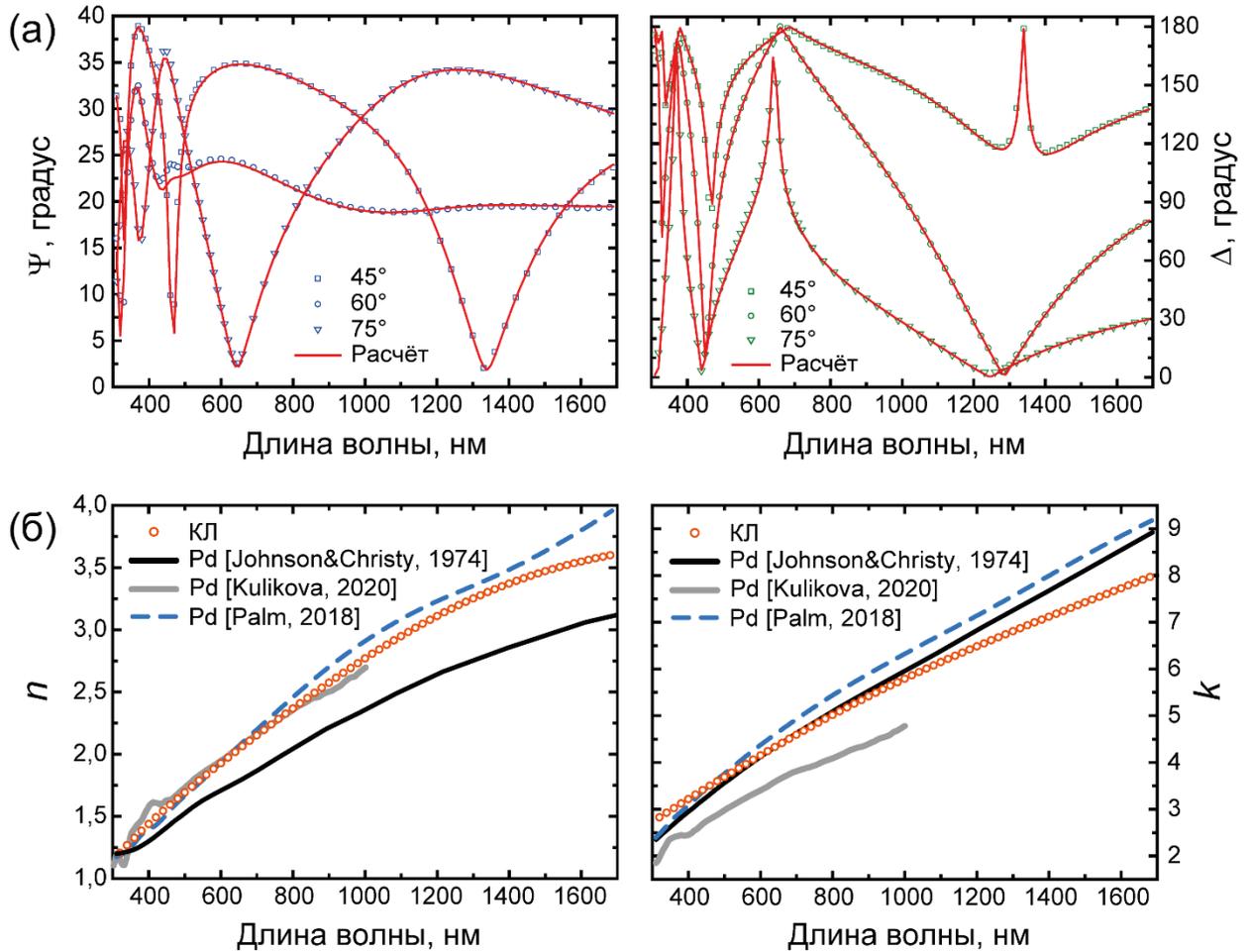


Рисунок 2.4 – (а) Спектры Ψ и Δ бинарной плёнки WO_3/Pd , измеренные при углах падения 45° , 60° , 75° (символы), и их аппроксимация с помощью КЛ-Модели 2 (линии). (б) Действительная и мнимая часть комплексного показателя преломления поглотителя в слое ЕМА в Модели 2 (символы) и литературные данные для наноплёнок Pd (линии) [3,60],[A2]

2.3 Дисперсионная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости WO_{3-x} в процессе газохромного окрашивания

С целью определения оптических свойств оксида вольфрама с дефицитом кислорода, возникающим в атмосфере с повышенной концентрацией водорода, бинарная плёнка WO_3/Pd была помещена в газовую ячейку. Отклик на водород

представлял собой временные измерения параметра Ψ на $\lambda = 1200$ нм и $\alpha = 75^\circ$, см. рисунок 2.5(a). Образец был приведён в исходное *Состояние 1* с помощью продувки ячейки чистым аргоном в течение 30 минут; по истечении этого времени были измерены спектры Ψ и Δ . Затем в аргон был добавлен водород – его концентрация составила 0,05 об. %. На данном шаге произошло быстрое изменение эллипсометрических параметров ввиду протекания восстановительной реакции; за первые 3 минуты Ψ изменился на 4,5 градуса и FWHM (ширина на полувысоте) δ пика производной $d\Psi/dt$ составила ≈ 35 с. Важно отметить, что время измерения спектров эллипсометрических параметров 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 некорректно. В связи с чем возникает вопрос: какой подход необходимо использовать для определения кинетики ε с помощью эллипсометрии?

Был предложен следующий способ измерения спектров Ψ и Δ на различных стадиях газохромного окрашивания WO_3 . Плёнка была восстановлена до полностью окрашенного *Состояния 2* на рисунке 2.5(a) в выбранной атмосфере – у оксида вольфрама появился дефицит кислорода. Далее в течение времени $d\tau$ в газовую ячейку поступала смесь газов 95 об. % Ar + 5 об. % O_2 , которая затем была заменена на чистый аргон. Такое управление газовыми смесями приводило к частичному окислению WO_{3-x} и его переходу в новое «замороженное» *Состояние 3*. С помощью периодической смены состава протекающего газа в соответствии с алгоритмом Ar \rightarrow 95 об. % Ar + 5 об. % O_2 ($d\tau =$ от 10 с до 2 минут при приближении к неокрашенному состоянию) \rightarrow Ar контролировались *Состояния* окрашивания WO_{3-x} , и спектры Ψ и Δ были измерены на каждом этапе. Предположительно, *Состояния 3-11* оксида вольфрама должны быть эквивалентны состояниям окрашивания, отмеченным кругами на рисунке 2.5(a), между *Состояниями 1* и *2* и соответствующие спектры Ψ и Δ , измеренные в *Состояниях 3-11*, должны характеризовать быструю кинетику ε_1 и ε_2 в процессе окрашивания.

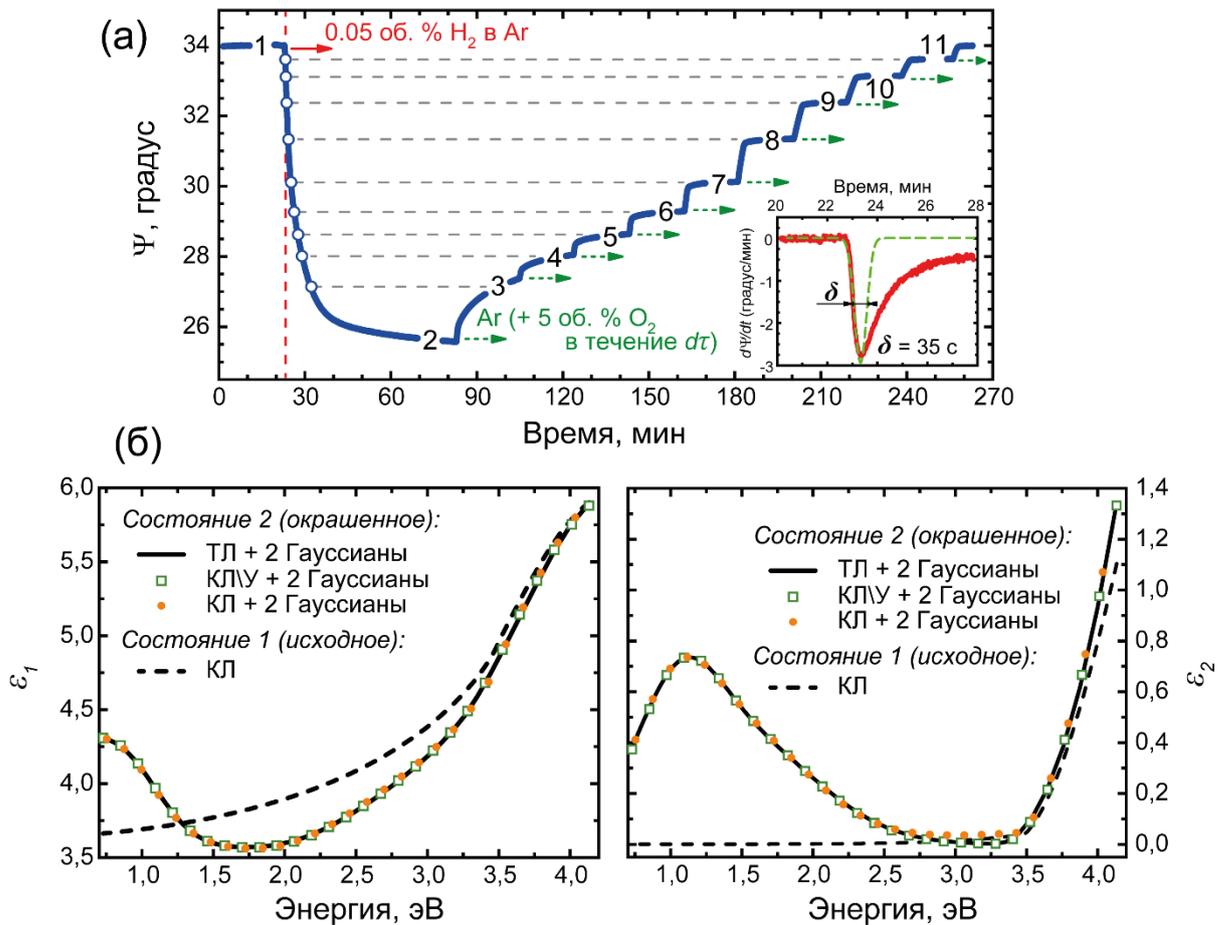


Рисунок 2.5 – (а) Изменение Ψ во времени для бинарной плёнки WO_3/Pd на $\lambda = 1200$ нм и $\alpha = 75^\circ$ в ходе восстановления в 0,05 об. % H_2 в Ar и поэтапное окисление с помощью периодического добавления 5 об. % O_2 в Ar.

Вставка иллюстрирует первую производную по времени параметра Ψ .

(б) Действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости WO_{3-x} в Ar для КЛ-Модели 2 (Состояние 1, пунктирная линия) и в полностью окрашенном состоянии (Состояние 2) в 0,05 об. % H_2 в Ar для ТЛ- (чёрная линия), КЛ\У- (зелёные квадраты) и КЛ- (оранжевые круги) Моделей 2

Для проверки данной гипотезы были измерены спектры пропускания T бинарной плёнки WO_3/Pd на прозрачных кварцевых подложках при нормальном падении с помощью спектрометра при аналогичном описанному выше алгоритму изменения концентрации газового потока через ячейку, см. рисунок 2.6. Измерение каждого спектра занимало 15 секунд. Установлено, что спектральные зависимости пропускания бинарной плёнки на этапах процесса окисления,

обозначенных точками 3-9 на рисунке 2.6(а), эквивалентны спектральным зависимостям в моменты времени 3'-9', соответствующие той же величине коэффициента $T@750$ нм, измеренной на фронте стремительного газохромного окрашивания, см. рисунок 2.6(б). Таким образом, спектры эллипсометрических параметров в *Состояниях* 3-11 на рисунке 2.5(а) могут быть однозначно соотнесены с изменениями оптических свойств бинарной плёнки WO_3/Pd между *Состояниями* 1 и 2.

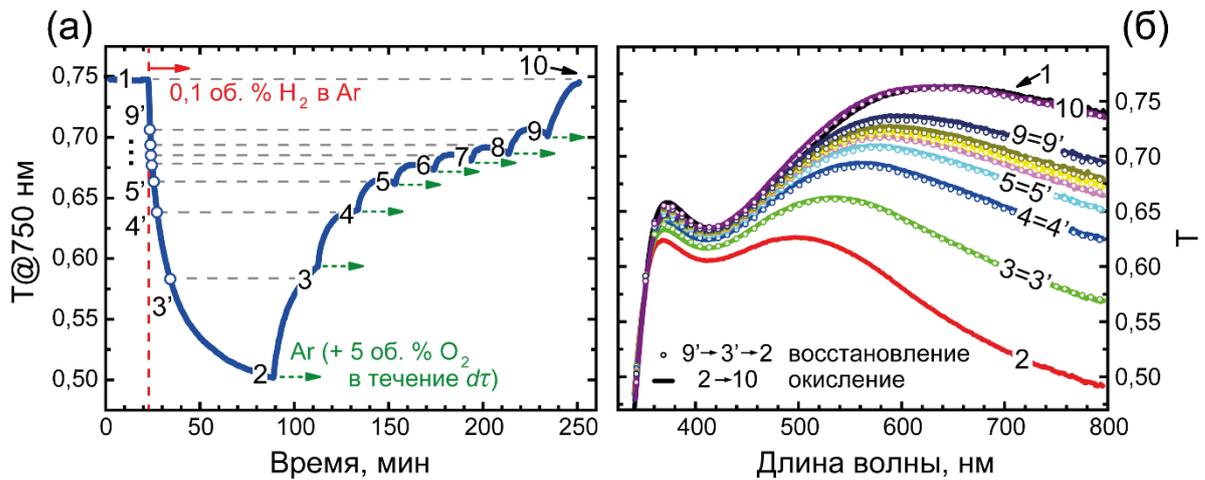


Рисунок 2.6 – (а) Изменение коэффициента пропускания во времени бинарной плёнки WO_3/Pd на $\lambda = 750$ нм в ходе восстановления в 0,1 об. % H_2 в Ar и поэтапное окисление с помощью периодического добавления 5 об. % O_2 в Ar .
(б) Спектры пропускания WO_3/Pd до подачи водорода [точка 1 на (а)], при восстановлении [$9' \rightarrow 3' \rightarrow 2$ на (а)] и в процессе окисления [$2 \rightarrow 10$ на (а)]

Спектры Ψ и Δ бинарной плёнки WO_{3-x}/Pd в *Состоянии* 2 на рисунке 2.5(а) были аппроксимированы с использованием набора осцилляторов, включающего (i) одну из функций: ТЛ, КЛ\У или КЛ, – описывающую поглощение вблизи границы запрещённой зоны, и (ii) две гауссианы [см. формулу (5)] для описания спектральной особенности с максимумом на $E \approx 1,1$ эВ, обусловленной дефицитом кислорода, см. рисунок 2.5(б). Для всех аппроксимаций наблюдалось смещение границы запрещённой зоны в длинноволновую область спектра: максимальное изменение $\Delta E_g = 0,110 \pm 0,015$ эВ было получено для ТЛ-Модели 2.

Важно отметить, что формирование кислородных вакансий в оксидах переходных металлов, обусловленное процессом восстановления, приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны [162].

В ходе окрашивания ε_1 WO_{3-x} увеличилась в диапазоне 0,75-1,25 эВ и уменьшилась в диапазоне 1,25-4,0 эВ. Так как исследуемый оксид вольфрама является аморфным, т.е. представляет собой пример неупорядоченной среды, линии его оптического поглощения/излучения испытывают неоднородное уширение, обусловленное случайным распределением ансамбля осцилляторов (центров окраски) по частотам [95,163]. Также важно отметить: в монографии [164] утверждается, что экспериментально наблюдаемые линии оптического поглощения F-центров (анионная вакансия с захваченным электроном) близки к гауссовым функциям. В результате проведённого анализа показано, что особенность в дисперсионной зависимости ε_2 , обусловленная поглощением в WO_{3-x} , действительно, с высокой точностью описывается суммой двух функций Гаусса, см. вставку на рисунке 2.7(а).

В соответствии с данным подходом спектры Ψ и Δ были аппроксимированы для всех *Состояний 2-11* и полученные величины MSE лежали между 6,983 и 8,743. Ввиду того, что результаты восстановления полос поглощения для ТЛ-, КЛ\У- и КЛ-Моделей 2 были близки, ниже будут представлены дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные с использованием функции КЛ, так как ей соответствовала наименьшая величина MSE. В пользу адекватности выбранной модели свидетельствует качественное совпадение дисперсионных зависимостей ε для окрашенного оксида вольфрама, представленных на рисунке 2.7(а) и в работе [58]. Также важно отметить, что характер и величины изменения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости WO_{3-x} совпадают с результатами, полученными с помощью аппроксимации спектров отражения плазмонной планарной структуры Au/ WO_3 /Pt в геометрии Кретчманна [A3].

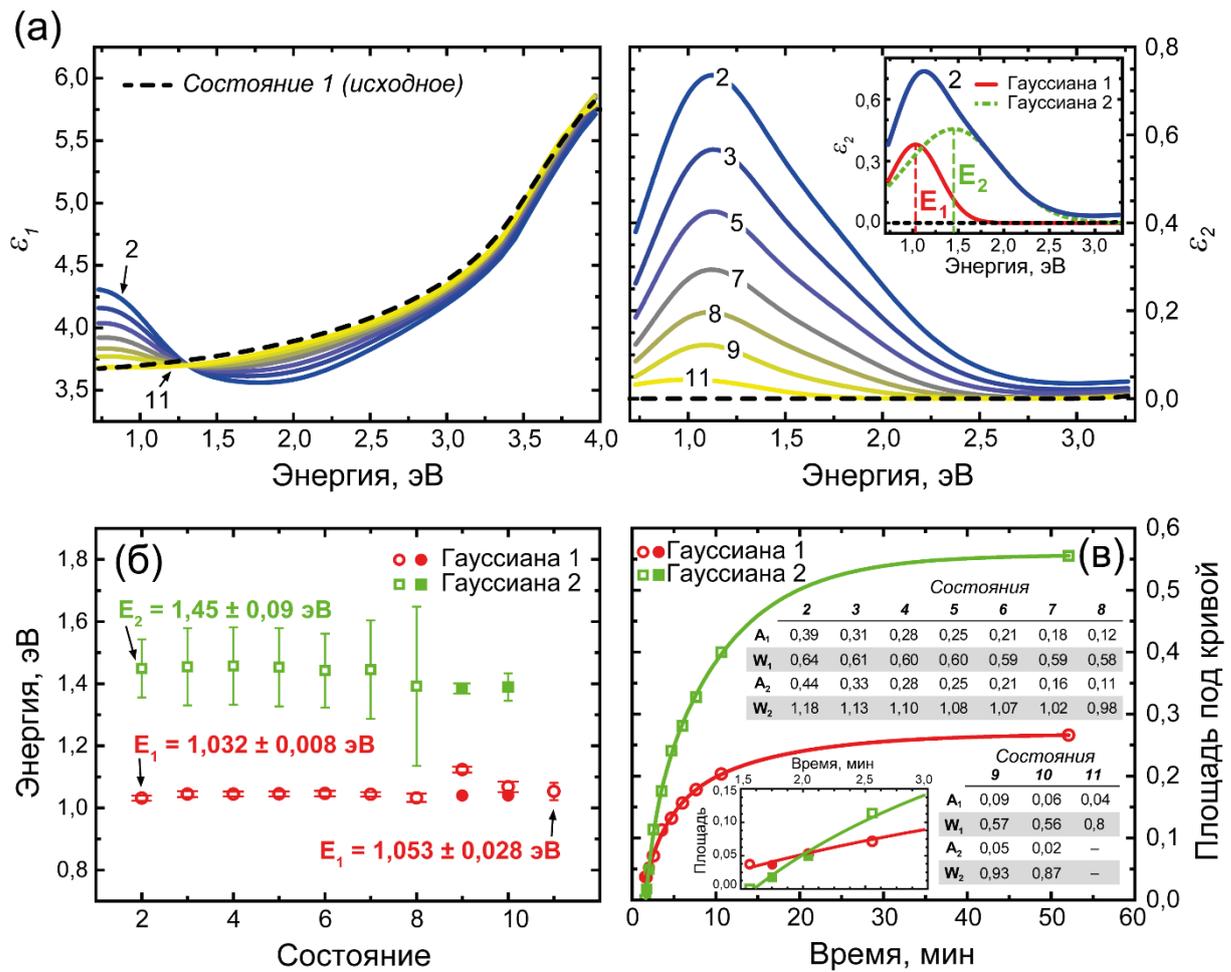


Рисунок 2.7 – (а) Спектральная зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости WO_{3-x} на различных стадиях его окрашивания в 0,05 об. % H_2 в Ar. Номера кривых соответствуют *Состояниям* на рисунке 2.5(а). Вставка иллюстрирует аппроксимацию ϵ_2 с помощью двух функций Гаусса. (б) Центральные энергии полос поглощения в *Состояниях* 2-11. Сплошные символы соответствуют аппроксимации, выполненной при использовании функции Гаусса с фиксированными параметрами A_1 , w_1 и E_1 . (в) Изменение площадей под гауссовыми кривыми E_1 и E_2 во времени в процессе газохромного окрашивания и таблица, иллюстрирующая изменение их амплитуд и FWHM: $A_{1,2}$ и $w_{1,2}$. Зависимости для *Состояний* 9 и 10, представленные на (а) и (в), получены с помощью аппроксимации двумя гауссианами [сплошные символы на (б)]. На графике (б) приведены доверительные интервалы для аппроксимации в программе WVASE

Оценки центральных энергий гауссовых пиков для наиболее окрашенного *Состояния 2* составили $E_1(2) = 1,032 \pm 0,008$ эВ и $E_2(2) = 1,45 \pm 0,09$ эВ. Поэтапное изменение ε в процессе окрашивания см. на рисунке 2.7(а). Так как эволюция двух полос поглощения представляет основной интерес, на рисунке 2.7(б,в) показаны зависимости положений их максимумов и площадей под кривыми от времени. В *Состояниях 2-7* две гауссианы были легко различимы: спектральные положения их максимумов не изменялись; погрешность E_1 также не изменялась, однако погрешность E_2 , наоборот, возрастала. Для *Состояния 8* ошибка определения положения E_2 была относительно большой. Поэтому при аппроксимации спектров в *Состояниях 9-11* был использован только один гауссов осциллятор, и соответствующая центральная энергия E_1 обозначена на рисунке 2.7(б) пустыми кругами. В случае *Состояний 9* и *10* величины энергий E_1 были близки величинам, полученным для остальных *Состояний*, однако лежали за пределами их доверительных интервалов.

В соответствии с идеей формирования двух полос поглощения были зафиксированы амплитуды $A_1(9,10)$, FWHM $w_1(9,10)$ и центральные энергии $E_1(9,10)$ первого гауссового контура; их величины были определены в соответствии с экстраполяцией данных параметров в *Состояниях 2-8*. Энергии $E_1(9,10)$ были выбраны равными 1,04 эВ [закрашенные круги на рисунке 2.7(б)]. При использовании описанного подхода получены величины $E_2(9,10)$, близкие к энергиям в *Состояниях 2-8*, см. закрашенные квадраты на рисунке 2.7(б). Соответствующие восстановленные параметры $A_{1,2}$, $w_{1,2}$ представлены на рисунке 2.7(в), см. таблицу. На том же рисунке видно, что площади под гауссовыми кривыми возрастали по экспоненциальному закону, и на начальных этапах окрашивания (первые две минуты) площадь E_1 была больше площади E_2 .

2.4 Центры окраски в WO_{3-x}

На основе полученных выше результатов можно сделать важные выводы. Во-первых, энергии двух процессов, обуславливающих поглощение, не меняются в процессе окрашивания. Во-вторых, полоса E_1 появляется в спектре поглощения раньше, чем E_2 . В-третьих, в ходе окрашивания ширина w_1 меняется незначительно, а ширина w_2 возрастает на 35 %. В-четвёртых, площадь под гауссовой кривой E_2 в два раза больше, чем площадь E_1 на финальной стадии окрашивания.

Для дальнейшего анализа результатов, приведённых на рисунке 2.7, необходимо отметить ключевую роль кислородных вакансий в газохромном эффекте, исследованию которых посвящены работы [80–82,84]. Также важно упомянуть о формировании гидроксильных групп на поверхности оксидов, которое рассматривается в работе [165]: обсуждается рекомбинация «решётка-ОН» на двухслойных структурах $FeO(111)/Pt(111)$ и показано, что в результате взаимодействия с водородом на поверхности стехиометрического FeO происходит образование молекул воды, а в случае нестехиометрического $FeO_{0,75}$ образование воды затруднено. Авторы утверждают, что при увеличении количества кислородных вакансий на поверхности оксида смещается равновесие протекаемой химической реакции с участием водорода, и также обращают внимание, что исследование влияния дефицита кислорода на реактивность ОН в случае объёмных структур будет осложнено, т.к. повторяемое управление образованием кислородных вакансий на поверхности невозможно ввиду их диффузии в объём.

Влияние кислородных вакансий на оптические свойства WO_{3-x} было исследовано в экспериментах по измерению оптического поглощения [50–52,82] и фотолюминесценции [50,53,54] кристаллических и аморфных сред: наличие кислородных вакансий приводило к формированию дополнительных полос поглощения или излучения, обусловленных формированием электронных уровней в запрещённой зоне. Важно отметить, что в работе [50] полоса поглощения также

была аппроксимирована двумя функциями Гаусса, однако, в отличие от результатов данной Главы, спектральное положение низкоэнергетической полосы оставалось неизменным, а спектральное положение высокоэнергетической увеличивалось по мере уменьшения количества кислородных вакансий в материале, см. Раздел 1.1.4, рисунок 1.9. В работах [47–49] на основании DFT-расчётов сделан вывод, что наличие электронных уровней в запрещённой зоне WO_{3-x} обусловлено формированием как нейтральных кислородных вакансий, так и вакансий с зарядом +1 и +2.

Следует сравнить величины ширин запрещённой зоны WO_{3-x} и энергий переходов с уровней кислородных вакансий в зону проводимости, оценённых в рамках данной работы и приведённых в работах [47,48]; в т.ч. рассчитанных для вакансий, находящихся в ориентированных различным образом цепочках W-O-W. В данной работе $E_g = 3,3640 \pm 0,0016$ эВ, а в упомянутых статьях – $E_g = 3,45$ эВ. Полоса $E_1 \approx 1,04$ эВ может быть отнесена к переходу $V_o^0 \rightarrow V_o^{1+}$ (0,98 эВ) для кислородной вакансии $V_{O,a}$ в цепочке W-O-W, ориентированной вдоль оси a моноклинного WO_{3-x} , или $V_o^{1+} \rightarrow V_o^{2+}$ для $V_{O,b}$ (1,19 эВ) и $V_{O,c}$ (1,16 эВ); полоса $E_2 \approx 1,43$ эВ коррелирует с переходом $V_o^0 \rightarrow V_o^{2+}$ (1,31 эВ) для $V_{O,a}$. В статьях утверждается, что наибольший вклад в оптическое поглощение ожидается от вакансий $V_{O,c}$, так как их энергия формирования наименьшая по сравнению с другими типами вакансий [48].

DFT-расчёты энергетических уровней также были проведены для поверхностных и объёмных вакансий в TiO_2 , и было установлено следующее: (i) энергии формирования кислородных вакансий на поверхности меньше, чем в объёме, и (ii) уровни энергий, связанные с кислородными вакансиями на поверхности, лежат ближе ко дну зоны проводимости, чем уровни, обусловленные наличием вакансий в объёме материала [166].

Итак, на основе литературных данных и результатов, полученных в настоящей работе, можно предположить, что пик поглощения E_1 обусловлен формированием кислородных вакансий на поверхности, а пик поглощения E_2 – в объёме оксида вольфрама. Действительно, на начальных этапах газохромного

окрашивания площадь под гауссовой кривой E_1 больше, чем площадь E_2 . При дальнейшем окрашивании наблюдается обратная картина: площадь E_2 испытывает существенно бóльшие изменения. Это соответствует пункту (i) и спилловер-механизму: водород в первую очередь взаимодействует с кислородом, расположенным в кристаллической решётке WO_3 на поверхности. Также выдвинутая гипотеза подтверждается пунктом (ii), т.к. $E_1 < E_2$. Вдобавок, результаты DFT-анализа поверхности $WO_{3-x}(001)$ свидетельствуют о том, что энергия формирования вакансии наименьшая для атома терминального кислорода (W-O), расположенного вдоль оси c [167], см. рисунок 2.8(в-д).

Важно обратить внимание на то, что ширина w_1 меньше w_2 и не испытывает существенных изменений в процессе окрашивания, в отличие от w_2 . Это может быть обусловлено меньшим разнообразием атомного окружения кислородной вакансии в кристаллической решётке на поверхности по сравнению с объёмом. Площади E_1 и E_2 возрастают во времени и характеризуются экспоненциальным ростом $\sim e^{-t/\tau}$ с одинаковой постоянной $\tau = 6,2 \pm 0,3$ мин [рисунок 2.7(в)], и их отношение « E_2 »/« E_1 » изменяется от нуля до двух в процессе восстановления. Последний результат интересен, так как, по-видимому, характеризует соотношение количества поверхностных и объёмных вакансий, обусловленное как технологией изготовления образца, так и концентрацией водорода в газовой смеси.

Таким образом, можно дать следующую интерпретацию процесса формирования полос поглощения WO_{3-x} в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Аморфный оксид вольфрама, осаждённый с помощью электронно-лучевого испарения, состоит из нанозёрен с непрерывной сетью пространства пор между ними [84 и ссылка 21 в ней],[A2], см. рисунок 2.1(г) и 2.8(а). Характерные размеры наночастиц для аналогичной плёнки WO_3 были оценены в работе [168] и составили от 50 до 100 нм. В первую очередь, молекула водорода из атмосферы разлагается на атомы на палладии, которые затем за счёт спилловер-эффекта перемещаются по поверхности гранул оксида и взаимодействуют с атомами кислорода, расположенными на ней: формируется

ОН-группа [рисунок 2.8(а,в,г)]. Далее происходит образование кислородных вакансий (центров окраски) и молекул воды [рисунок 2.8(а,д)], и в спектре оптического поглощения формируется соответствующая полоса E_1 [рисунок 2.8(б)]. При дальнейшей эволюции процесса возможна как диффузия кислородных вакансий из приповерхностных слоёв в объём оксида вольфрама, так и проникновение водорода в решётку WO_3 и образование О-Н связей с атомами кислорода, расположенными в объёме вдоль различных осей кристалла. В конечном счёте происходит отрыв атомов (ионов) кислорода из решётки с образованием H_2O : также формируется кислородная вакансия [рисунок 2.8(а,д)], обуславливающая поглощение электромагнитного излучения с энергией E_2 [рисунок 2.8(б)]. Важно упомянуть, что в результате газохромного окрашивания увеличивается проводимость WO_3 [31,169]. Это происходит ввиду роста количества свободных электронов за счёт их инжектирования в оксид вместе с ионами водорода и наличием несвязанных электронов, появившихся из-за образования кислородных вакансий.

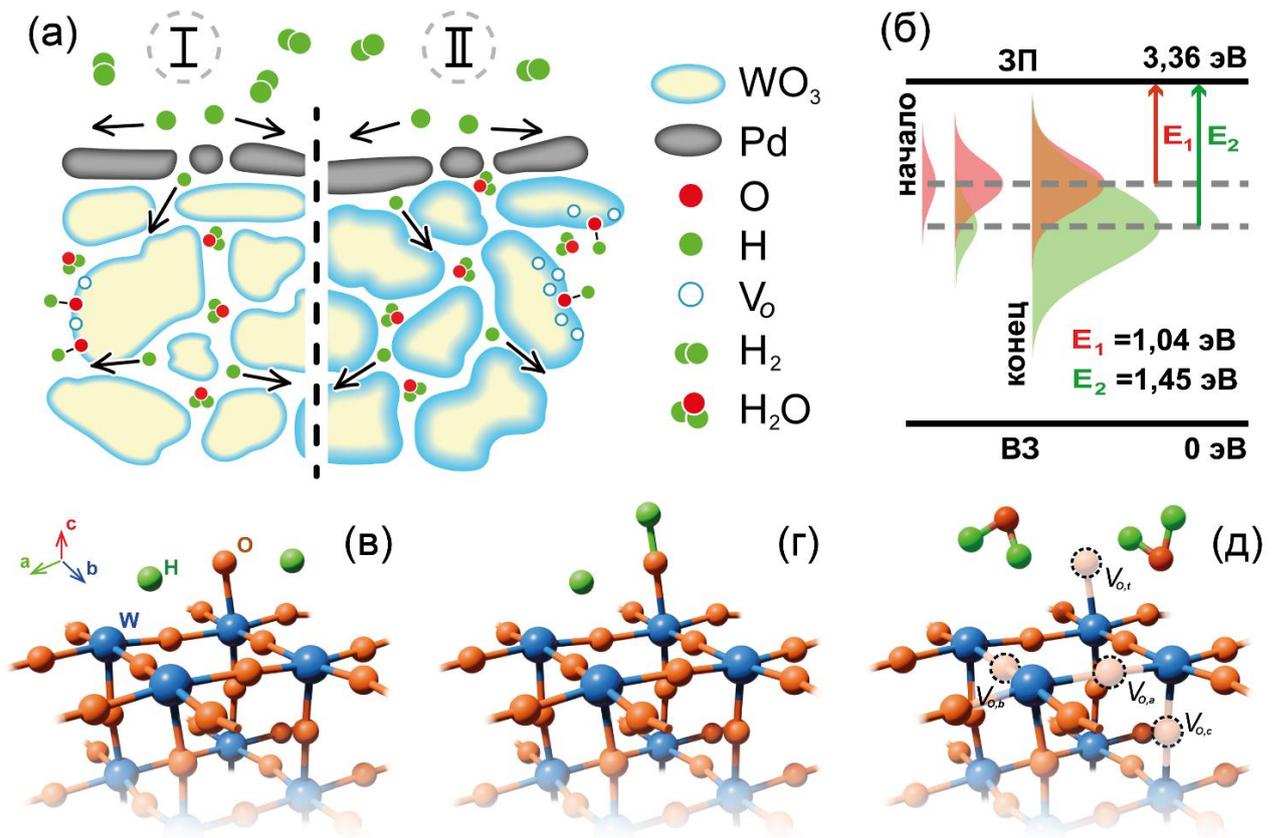


Рисунок 2.8 – (а) Макроскопическая модель процесса окрашивания WO_3 в атмосфере с повышенной концентрацией водорода: образование поверхностных (I) и объёмных (II) кислородных вакансий. (б) Формирование энергетических уровней в запрещённой зоне WO_{3-x} в процессе газохромного окрашивания. (в)-(д) Микроскопическая модель процесса образования кислородных вакансий: (в) исходное состояние, (г) формирование ОН-групп и (д) образование кислородных вакансий и молекул воды

2.5 Комплексный показатель преломления WO_{3-x} на различных стадиях газохромного окрашивания

Особенности формирования полос поглощения E_1 и E_2 , очевидно, должны влиять на кинетику комплексного показателя преломления $n-ik$ и, следовательно, на амплитуду и скорость отклика чувствительного элемента на выбранной длине

волны. С целью определения характерных зависимостей изменения n и k от времени реакции восстановления в водороде для оптимизации резонансных структур на основе WO_3 были определены спектральные диапазоны, в которых происходят наиболее быстрые и амплитудные изменения в n и k . Так, на рисунке 2.9(а) представлены изменения спектральных зависимостей n и k , определённые как разница между окрашенными и неокрашенным состояниями: Δn или $\Delta k = n$ или k (Состояния 2-11) – n или k (Состояние 1). Первые производные по времени dn/dt и dk/dt в процессе окрашивания представлены на рисунке 2.9(б). Обнаружено, что наиболее быстрое и амплитудное изменение показателя преломления n происходило на краю измеряемого спектрального диапазона $\lambda = 1700$ нм, а изменение коэффициента экстинкции k – на $\lambda = 1100$ нм. Например, максимум dk/dt на $\lambda = 1100$ нм был достигнут на 30 секунд раньше, чем на $\lambda = 620$ нм. Это объясняется различными вкладами полос E_1 и E_2 в общий контур поглощения: поглощение на 2 эВ (≈ 620 нм) обусловлено формированием контура E_2 [см. вставку на рисунке 2.7(а)], т.е. относительно медленным увеличением числа объёмных кислородных вакансий в соответствии с описанной выше интерпретацией.

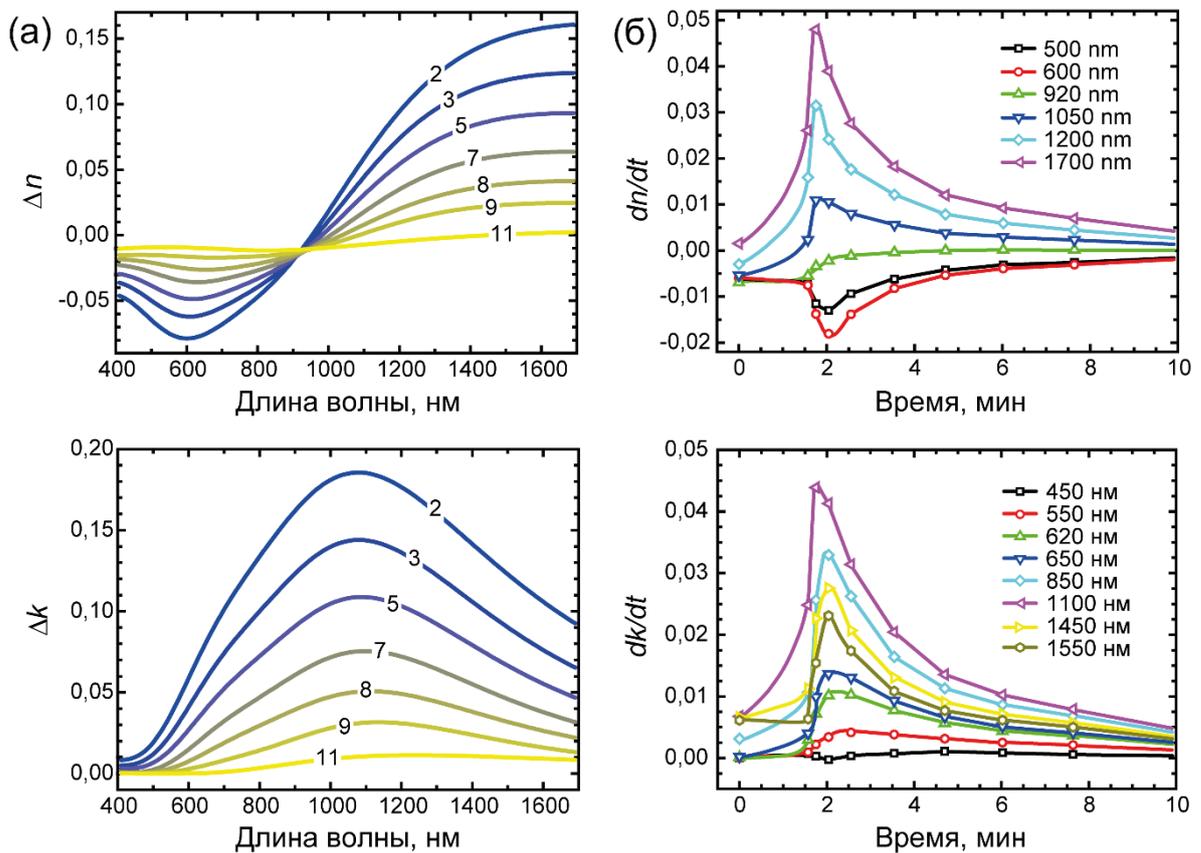


Рисунок 2.9 – (а) Изменения спектральных зависимостей n и k : Δn или $\Delta k = n$ или k (Состояния 2-11) – n или k (Состояние 1) WO_{3-x} для различных стадий окрашивания, соответствующих Состояниям 2-11 на рисунке 2.5(а).

(б) Производные по времени n и k для выбранных длин волн в процессе восстановления, начавшегося при протекании газовой смеси с концентрацией 500 ppm H_2 в аргоне

Таким образом, полученные результаты могут быть полезны в выборе рабочего спектрального диапазона для разработки структур, отклик на водород которых связан с изменением показателя преломления и/или увеличением поглощения. Например, в работе [A5] на основании исследований показателей преломления наноплёнки неокрашенного WO_3 и плёнки сверхтонкого Pd [A2,A7] была изготовлена одномерная резонансная наноструктура $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{Pd}$, в которой при нормальном падении света с длиной волны 670-700 нм возбуждалась волноводная мода в слое WO_3 . При газохромном окрашивании происходило изменение оптических констант оксида вольфрама, что проявлялось в

уменьшении амплитуды резонанса поглощения, наблюдаемого в спектре пропускания структуры, и смещении длины волны резонанса в сторону коротких длин волн. Показано, что чувствительность наноструктуры составляет менее 100 ppm H₂ в воздухе. Также продемонстрировано, что с помощью применения метода главных компонент возможно повышение селективности сенсора к H₂ по отношению к влажности и температуре. Это обусловлено различным влиянием данных внешних факторов на оптические константы WO₃: нагрев и повышенная влажность приводят к изменению показателя преломления, а влияние водорода – к изменению как показателя преломления, так и коэффициента экстинкции.

На основании результатов, показанных на рисунке 2.9, можно заключить, что рассмотренная в работе [A5] наноструктура может быть оптимизирована таким образом, чтобы резонанс поглощения в спектре пропускания находился на длине волны $\lambda = 1100$ нм, т.к. в данном спектральной диапазоне происходит наиболее быстрое и амплитудное увеличение коэффициента экстинкции, а показатель преломления, наоборот, меняется незначительно. Исследование подобной наноструктуры является предметом будущих исследований автора диссертационной работы.

Заключение по Главе 2

В ходе выполнения работы, описываемой в данной Главе, был продемонстрирован *in-situ* способ измерения спектров эллипсометрических параметров для восстановления комплексной диэлектрической проницаемости газохромных материалов в промежуточных стадиях окислительно-восстановительной реакции. При применении данного подхода к задаче определения оптических констант плёнок оксида вольфрама с дефицитом кислорода в атмосфере с повышенной концентрацией водорода были получены следующие результаты:

- Определены дисперсионные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости плёнки оксида вольфрама в процессе её газохромного окрашивания в водороде в диапазоне длин волн 300-1700 нм (энергий 0,7-4,13 эВ).

- В процессе восстановления в дисперсионной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости оксида вольфрама формируется особенность в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра, связанная с ростом оптического поглощения в материале. Действительная часть диэлектрической проницаемости WO_{3-x} уменьшается в видимом и нарастает в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне.

- Данная особенность с хорошей точностью аппроксимируется гауссовыми функциями, максимумы которых расположены на энергиях 1,04 эВ и 1,45 эВ.

- При газохромном окрашивании WO_{3-x} спектральное положение контуров не изменяется, а спектральная ширина высокоэнергетического контура испытывает существенно бóльшие изменения (в 1,2 раза) по сравнению с низкоэнергетическим контуром. Процесс восстановления сопровождается ростом интегрального оптического поглощения: на начальных этапах окрашивания площадь под гауссовой кривой E_1 превосходит по величине площадь E_2 , а при увеличении степени окрашивания наблюдается обратная картина.

- Наблюдаемые особенности формирования полос поглощения свидетельствуют о том, что низкоэнергетический контур обусловлен образованием кислородных вакансий на поверхности WO_{3-x} , а высокоэнергетический – образованием вакансий в объёме материала.

- Определены спектральные диапазоны, в которых наблюдаются наиболее амплитудные и быстрые изменения оптических констант WO_{3-x} .

Представленный подход и полученные результаты могут быть полезны в экспериментальных и теоретических исследованиях не только газохромных, но и электро- и фотохромных материалов.

Глава 3. Оптические свойства газохромных наноструктур на основе палладия и оксида палладия, сформированных лазерным излучением

В данной Главе используются материалы, опубликованные в статьях [A8,A10].

В данной части диссертационной работы продемонстрирован способ изготовления наноструктур Pd/PdO на поверхности наноплёнки палладия с помощью лазерно-индуцированного отжига. Исследованы структурные, химические и оптические свойства наноструктур в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Определены амплитуды и скорости их оптического отклика на различные концентрации H₂. Показано, что в результате многократного формирования наноструктур в области предыдущего лазерного воздействия и цикла восстановления в H₂ скорость изменения их оптических свойств остаётся неизменной.

3.1 Изготовление образцов и проведённые эксперименты

Для изготовления наноструктур Pd/PdO (далее – НС) использовались наноплёнки Pd толщиной 20 нм, осаждённые на кварцевые подложки (Spectrosil) с помощью электронно-лучевого испарения. Давление в камере во время напыления составляло 8×10^{-8} Торр, а скорость осаждения – 0,1 нм/с. Толщина слоя палладия контролировалась с помощью кварцевых микровесов.

Схема экспериментальной установки для изготовления и исследования оптических свойств наноструктур Pd/PdO представлена на рисунке 3.1(а).

Формирование **НС** на поверхности исходной наноплёнки Pd выполнялось в воздухе с помощью локального воздействия сфокусированного лазерного излучения от непрерывного лазера с длиной волны $\lambda = 405$ нм: в отожжённых таким образом областях происходило образование оксида палладия PdO (см. Раздел 1.2.1). В геометрии обратного рассеяния эти области (полосы) имели тёмный оттенок на оптических изображениях, см. рисунок 3.1(б). Мощность лазерного излучения P регулировалась током, задаваемым прецизионным источником тока (Keithley Instruments B2911A). Для фокусировки использовался объектив ($20\times$ 0,42 NA Mitutoyo), перетяжка лазерного пучка составляла менее 1 мкм. В процессе лазерного отжига перемещение перетяжки по поверхности наноплёнки Pd со скоростью 60 мкм/с осуществлялось с помощью пьезосканера с закреплённым на нём зеркалом. Перед лазерным источником был установлен механический затвор с целью блокирования хода излучения в оптическую систему в случаях, когда не производился отжиг наноплёнки. После каждого изменения мощности излучения лазер выдерживался в течение 5 минут для стабилизации процесса окисления, который занимал ≈ 10 с для записи одной наноструктуры.

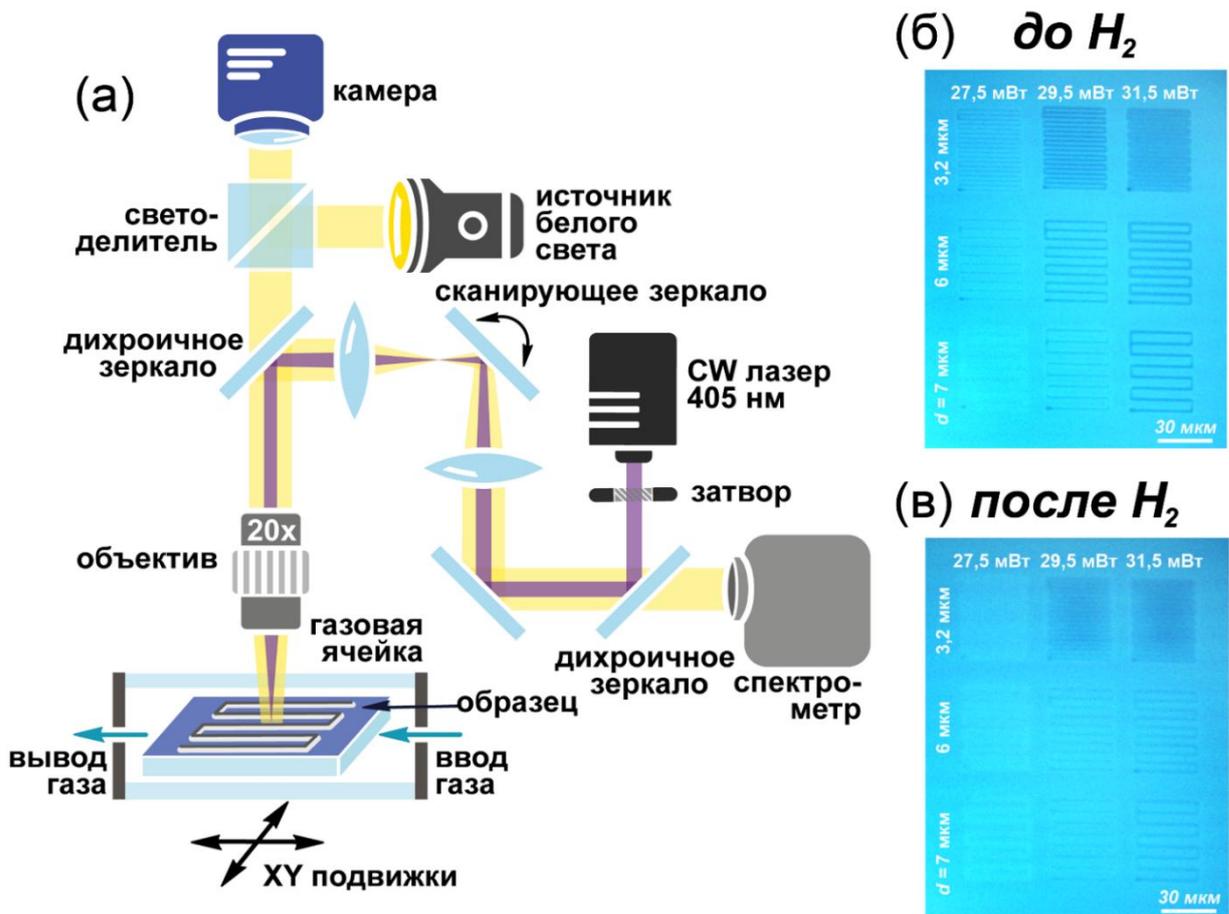


Рисунок 3.1 – (а) Схема экспериментальной установки. Ход лазерного луча обозначен фиолетовой линией, ход белого света от осветителя – жёлтой линией.

Оптические изображения серии наноструктур Pd/PdO до (б) и после (в) взаимодействия с 0,5 об. % H_2 в воздухе в течение минуты

Ожидалось, что наноструктуры с различным объёмным соотношением Pd и PdO будут обладать отличающимися откликами на повышенную концентрацию водорода. В связи с этим на поверхности наноплёнки Pd были сформированы девять типов НС в виде меандра с целью определения оптимальных параметров отжига. Их латеральные размеры составляли $50 \text{ мкм} \times 35 \text{ мкм}$ (длина \times ширина), ширина полос оксида палладия была равна $\approx 2 \text{ мкм}$, а расстояния между соседними полосами $d = 3,2; 6; 7 \text{ мкм}$. Для отжига использовалось лазерное излучение с мощностями $P = 27,5; 29,5; 31,5 \text{ мВт}$. Для упрощения введём обозначение наноструктур НС $d@P$: например, НС $3,2 \text{ мкм}@27,5 \text{ мВт}$.

Исследуемая серия **НС** представляла собой матрицу 3×3 , см. рисунок 3.1(б). Также с помощью термического отжига исходной наноплёнки Pd при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в трубчатой печи (NaberTherm) в течение 30 минут на воздухе была изготовлена наноплёнка PdO с целью сравнения её оптического отклика на водород с соответствующими откликами сформированных наноструктур.

Для освещения **НС** использовался светодиодный осветитель и объектив ($20 \times 0,42$ NA Mitutoyo), при этом формировался сходящийся пучок, а пятно засветки имело диаметр ≈ 300 мкм. Рассеянный в обратную полусферу свет собирался объективом и направлялся в спектрометр (SOL Instruments) с дифракционной решёткой 150 штрихов/мм и охлаждаемой ПЗС-матрицей (iDus 401-BV Andor). В конфокальной конфигурации размер щели спектрометра был подобран таким образом, чтобы размер области сбора составлял $15\text{ мкм} \times 15\text{ мкм}$, т.е. в ≈ 2 раза меньше латеральных размеров наноструктур. Спектральная зависимость интенсивности центрального максимума дифракции Фраунгофера (далее – спектр рассеяния или R) была измерена в центре каждой **НС**. Поверхность наноструктур до и после воздействия водорода была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (Ntegra Spectra, NT-MDT) в прерывисто-контактном режиме с помощью зондовых датчиков HA_NC (ScanSens). Спектры комбинационного рассеяния **НС** были измерены с помощью конфокального спектрометра комбинационного рассеяния (Ntegra Spectra, NT-MDT) с возбуждающим излучением HeNe лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм и мощностью 5 мВт с использованием объектива $100 \times 0,5$ NA (Mitutoyo). Размер перетяжки лазерного пучка при измерении сигнала КР составлял 1 мкм.

Спектры диффузного рассеяния исходных и отожжённых наноплёнок палладия были измерены с использованием двухлучевого спектрофотометра (UV-3600Plus, Shimadzu) с интегрирующей сферой. Комплексные показатели преломления наноплёнок были восстановлены с помощью спектральной эллипсометрии (см. описание метода в Главах 1 и 2) и использованы для численного моделирования спектров наноструктур Pd/PdO (программа COMSOL Multiphysics).

Для проведения экспериментов изготовленная серия **НС** была помещена в ячейку с кварцевым окном, через которую со скоростью 100 мл/мин протекала газовая смесь с заданной концентрацией водорода, подготовленная с помощью автоматического стенда с регуляторами расхода газа (Bronkhorst). Во всех экспериментах в данной Главе газом-носителем являлся искусственный сухой воздух, представляющий собой смесь O_2 и N_2 в объёмном соотношении 1:4. Концентрация водорода в воздухе в различных экспериментах варьировалась от 0,025 об. % до 4 об. %.

С использованием XY подвижек осуществлялось автоматическое позиционирование образца в плоскости, перпендикулярной падающему излучению. Таким образом, с помощью циклического обхода всех девяти наноструктур и исходной наноплёнки палладия измерялось изменение их спектров рассеяния/отражения. В процессе восстановления в водороде в одном эксперименте (в одной газовой смеси) спектр каждой **НС** измерялся в течение 2 секунд, затем происходило перемещение к следующей наноструктуре. Визуализация поверхности и контроль области сбора света осуществлялись с помощью системы видеонаблюдения и камеры (Sentech Instruments).

3.2 Оптические свойства планарных плёнок Pd и PdO

Спектр отражения исходной наноплёнки палладия при нормальном падении представлен на рисунке 3.2(а). В результате отжига при 600 °С в течение 30 минут интенсивность отражённого света уменьшилась ввиду полного окисления Pd. Об этом свидетельствовали результаты спектроскопии КР: в спектре 1 на рисунке 3.2(в) наблюдался стоксов сдвиг $\Delta k = 643 \text{ см}^{-1}$, характерный для оксида палладия [170]. Уменьшение интенсивности отражённой волны в результате отжига обусловлено меньшим поглощением PdO в видимом диапазоне длин волн, см. оптические константы наноплёнок на рисунке 3.3(б,г),

определённые с помощью эллипсометрии. Следует отметить, что полученные дисперсионные зависимости n и k для окисленной наноплёнки палладия близки результатам, приведённым для PdO в работе [171]. Диффузное рассеяние наноплёнки Pd после окисления изменилось несущественно [рисунок 3.3(a)] и составило не более 0,5 %, а толщина увеличилась до 40-43 нм.

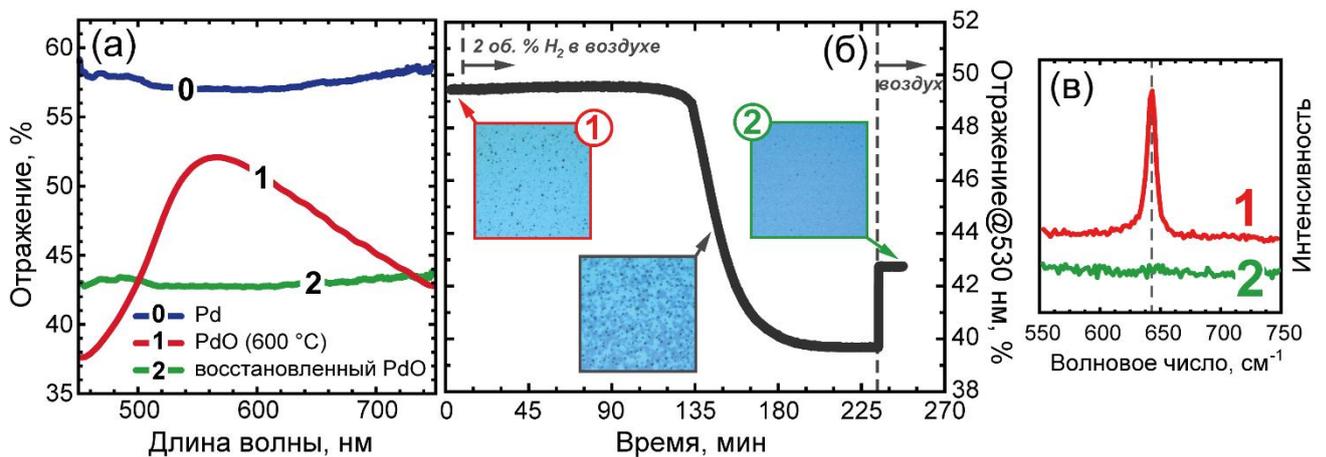


Рисунок 3.2 – (а) Спектры отражения наноплёнки Pd: исходной (0), окисленной при 600 °C в течение 30 минут (1) и затем восстановленной в водороде (2). (б) Временная зависимость коэффициента отражения на $\lambda = 530$ нм наноплёнки PdO в процессе восстановления в 2 об. % H_2 в *воздухе*. На вставках – оптические изображения наноплёнки при переходе PdO (1) в Pd (2). Размер изображений 20 мкм \times 20 мкм. (в) Спектры комбинационного рассеяния наноплёнок PdO (1) и восстановленного PdO (2). Спектры смещены по вертикальной оси

Для измерения оптических свойств в газовой среде наноплёнка PdO была помещена в газовую ячейку, и выполнялось измерение интенсивности отражённой волны образца на длине волны 530 нм от времени [рисунок 3.2(б)]. В воздухе, содержащем 2 об. % H_2 , незначительное изменение сигнала наблюдалось лишь после 120 минут воздействия водорода. Затем, в течение 60 минут сигнал изменялся и достигал 40 %: общее время отклика составило 180 минут. Измеренная зависимость имеет S-образную форму, так как реакция восстановления PdO является автокаталитической [109]. При дальнейшей подаче *воздуха* произошёл резкий рост отражения на 3 %, обусловленный переходом

палладия из гидрированного состояния в металлическое. С помощью спектроскопии КР было подтверждено, что PdO полностью восстановился до Pd: на рисунке 3.2(в) видно, что после воздействия 2 об. % H₂ в течение 3,5 часов стоксов сдвиг на $\Delta k = 643 \text{ см}^{-1}$ не наблюдался. Важно отметить, что свойства наноплёнки PdO не изменялись при нахождении в *воздухе*, содержащем 1 об. % водорода, в течение 3 часов. Следовательно, быстрое детектирование малых концентраций H₂ с помощью такого чувствительного элемента не представляется возможным.

После восстановления в водороде интенсивность света, отражённого от наноплёнки, существенно уменьшилась по сравнению с исходным Pd, а диффузное рассеяние увеличилось до 5 раз в диапазоне 300-600 нм и не изменилось для 600-1700 нм, см. спектры 0 и 2 на рисунках 3.2(а) и 3.3(а), соответственно. При сравнении оптических констант исходной наноплёнки Pd и восстановленной наноплёнки PdO можно отметить, что коэффициент экстинкции восстановленной наноплёнки меньше во всём исследованном спектральном диапазоне: различие достигает величины $\Delta k \approx 0,5-3,0$ по сравнению с исходной, – а показатель преломления, в свою очередь, больше на величину до $\Delta n \approx 0,11$ в коротковолновом диапазоне (300-570 нм) и меньше – до $\Delta n \approx 1,2$ в длинноволновом диапазоне (570-1700 нм). С помощью АСМ установлено, что толщина восстановленной наноплёнки составила 30 нм, что в 1,5 раза больше толщины исходной наноплёнки палладия. Расчётные спектры отражения образцов при нормальном падении, полученные с использованием оптических констант на рисунке 3.3(б,г), качественно повторяют экспериментальные зависимости на рисунке 3.2(а). Принимая во внимание полученные выше результаты, можно сделать вывод, что уменьшение интенсивности отражённого света для восстановленного PdO связано, в первую очередь, с уменьшением плотности материала ввиду образования пор, приводящим к соответствующим изменениям оптических констант, см. рисунок 3.3(б,г). Аналогичные выводы были сделаны в работе [5] по исследованию оптических и структурных свойств наноплёнок Pd в результате отжига и восстановления.

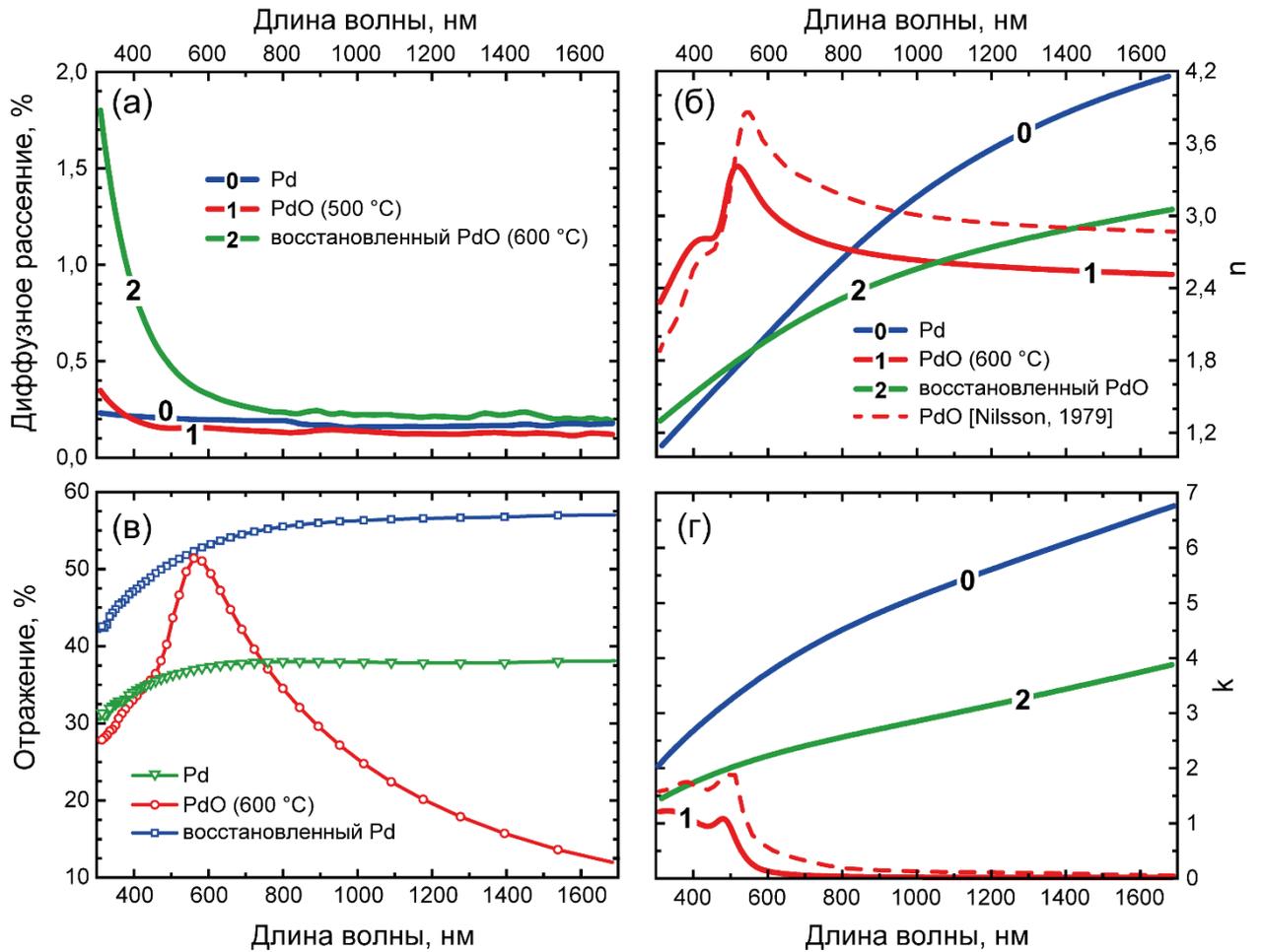


Рисунок 3.3 – (а) Диффузное рассеяние наноплёнок Pd: исходной (0), окисленной при 500 °С в течение часа (1) и окисленной при 600 °С в течение часа и затем восстановленной в водороде (2). Дисперсионные зависимости действительной (б) и мнимой (г) частей комплексного показателя преломления и расчётные спектры отражения при нормальном падении наноплёнки Pd: исходной (0), окисленной при 600 °С в течение 30 минут (1) и затем восстановленной в водороде (2). Пунктирной линией обозначены зависимости n и k для наноплёнки PdO, приведённые в [171]

3.3 Структурные свойства наноструктур Pd/PdO

Шероховатость исходной наноплёнки Pd была оценена с помощью АСМ и составила ≈ 1 нм. Результаты АСМ-исследования поверхности наноструктур 6,0 мкм@29,5 мВт до и после взаимодействия с 0,5 об. % H_2 в *воздухе* в течение 1 минуты представлены на рисунке 3.4(а,б). Видно, что в результате отжига на поверхности палладия сформировались области высотой ≈ 5 нм и шириной ≈ 2 мкм. Наиболее вероятно, что в процессе лазерного отжига происходит окисление только верхнего слоя Pd толщиной 2-3 нм. Также было обнаружено, что уровень поверхности наноплёнки между отожжёнными полосами находится на 2-3 нм ниже уровня исходной поверхности Pd. Это может быть обусловлено тем, что во время лазерного отжига тепло от области воздействия распространялось вдоль наноплёнки и приводило к рекристаллизации и уплотнению материала в окружающих областях, но его количества было недостаточно для окисления Pd.

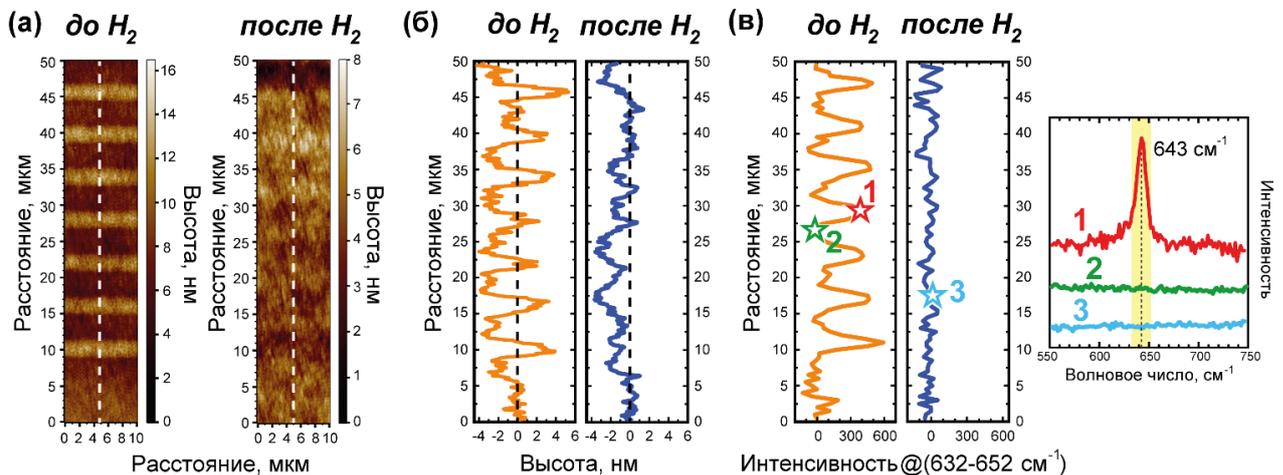


Рисунок 3.4 – (а) АСМ-карты поверхности НС 6,0 мкм@29,5 мВт и (б) профили вдоль отрезков, обозначенных пунктиром на (а), до и после взаимодействия с 0,5 об. % H_2 в *воздухе* в течение 1 минуты. (в) Профили интегральной интенсивности стоксовой компоненты $\Delta k = 643 \text{ см}^{-1}$ вдоль отрезка, отмеченного на (а) пунктирной линией, и спектры комбинационного рассеяния, соответствующие точкам 1-3

В спектрах КР областей, модифицированных лазерным излучением, наблюдался ярко выраженный пик (стоксовая компонента) на $\Delta k = 643 \text{ см}^{-1}$ [рисунок 3.4(в)], что указывает на формирование оксида палладия в результате отжига поверхности наноплёнки Pd. В спектрах КР наноплёнки вне наноструктур и между отожжёнными полосами не наблюдались какие-либо особенности, что свидетельствует о том, что данные области состояли только из Pd. Для иллюстрации распределения PdO в НС до и после воздействия 0,5 об. % H_2 на рисунке 3.4(в) приведена зависимость интегральной величины – площади под пиком КР PdO в диапазоне $632\text{-}652 \text{ см}^{-1}$ – вдоль направления, перпендикулярного полосам НС. Видно, что после воздействия водорода характерная для PdO стоксовая компонента отсутствовала в спектре КР на всей площади наноструктуры. Это свидетельствует о том, что в полосах наноструктуры, отожжённых лазерным излучением, произошло полное восстановление оксида палладия. После воздействия водорода высота профиля в наноструктуре составила не более 4 нм [см. правую панель на рисунке 3.4(а,б)], что значительно больше величины шероховатости исходной наноплёнки Pd.

3.4 Газочувствительность наноструктур Pd/PdO

На оптических изображениях на рисунке 3.1(б) видно, что исходная наноплёнка Pd имела более светлый оттенок по сравнению с полосами PdO. Это связано с двумя факторами. Во-первых, мнимая часть показателя преломления оксида палладия в видимом диапазоне длин волн существенно меньше, чем у палладия [см. рисунок 3.3(б,г)]. Это приводит к росту интенсивности волны, прошедшей сквозь окисленные области, по сравнению с исходным Pd. Соответственно, интенсивность излучения, рассеянного в обратную полусферу, должна уменьшаться. Во-вторых, ввиду неоднородности рельефа и пористости полос PdO свет может на них рассеиваться диффузно. Стоит отметить: несмотря

на полное восстановление PdO до Pd в водороде, на оптических изображениях на рисунке 3.1(в) были видны очертания наноструктур, что связано с необратимым изменением поверхности наноплёнки (см. рисунок 3.4) и рассеянием света на ней.

На основе сказанного выше можно сделать вывод, что область лазерного воздействия представляет собой объект, который обладает эффективным показателем преломления, отличным от окружающей наноплёнки Pd. Такая конфигурация может рассматриваться как экран из Pd с пространственной оптической неоднородностью – серией щелей, поперечные размеры которых сопоставимы с длиной волны падающего излучения. Освещение такой неоднородности светом приводит к формированию френгоферовской дифракционной картины. Угловое распределение дифрагированного излучения определяется степенью восстановления PdO в водороде. При полном переходе оксида в металл диэлектрическая проницаемость ранее окисированных полос становится близка проницаемости исходного палладия, и, следовательно, дифракционная картина исчезает.

Для моделирования спектров рассеянного излучения НС 6,0 мкм при нормальном падении была использована модель, представленная на рисунке 3.5(а), – одномерная структура с периодом 6 мкм и элементарной ячейкой из Pd толщиной 20 нм и полосы PdO прямоугольного профиля шириной 1 мкм, расположенных на полубесконечной кварцевой подложке. Полоса PdO заглублялась в слой Pd (глубина залегания b составляла 0; 5; 10 нм) и частично выступала над поверхностью наноплёнки на 5 нм в соответствии с результатами АСМ. В расчётах использовались оптические константы наноплёнок Pd и PdO, представленные на рисунке 3.3(б,г). Спектры рассеяния R наноструктур Pd/PdO, рассчитанные для различных величин параметра b , показаны на рисунке 3.5(б). Величина R представляла собой сумму всех дифракционных порядков, рассеянных в обратную полусферу. Видно, что интенсивность рассеяния значительно изменялась при увеличении параметра b : R уменьшалось во всём исследованном спектральном диапазоне и наблюдался характерный минимум на $\lambda = 500\text{-}600$ нм. Оба эти факта связаны с увеличением объёмной доли PdO и,

следовательно, с влиянием вклада его диэлектрической проницаемости в оптические свойства наноструктур Pd/PdO, см. рисунок 3.3.

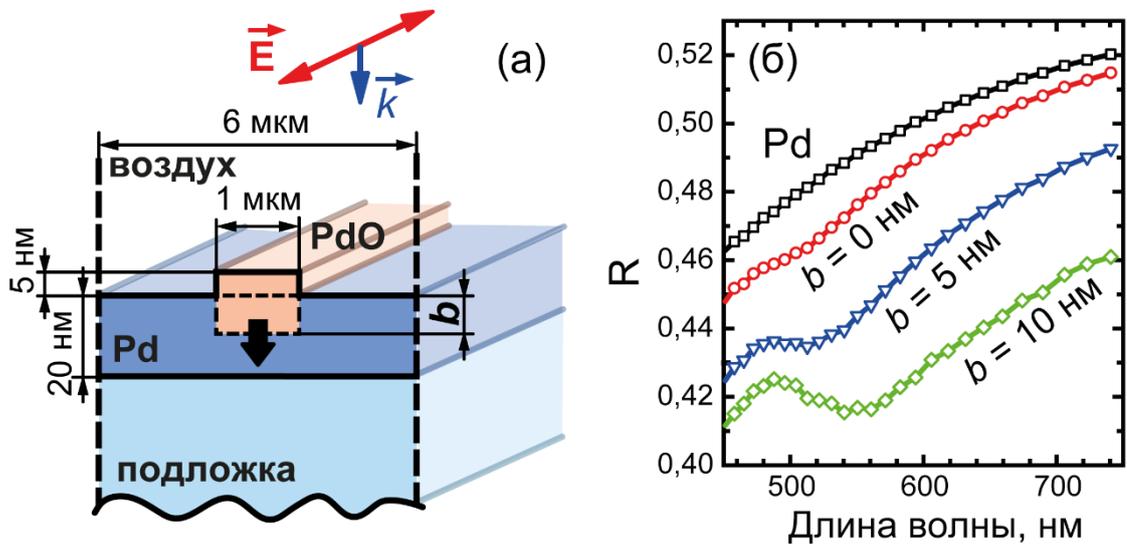


Рисунок 3.5 – (а) Схематическое изображение модели COMSOL наноструктур Pd/PdO. (б) Расчётные спектры рассеяния наноплёнок Pd толщиной 20 нм и НС 6,0 мкм с $b = 0; 5; 10$ нм

Экспериментальные спектры отражения/рассеяния наноплёнки Pd и НС после изготовления представлены на рисунке 3.6(а-в). Наноплёнка палладия отражала более 50 % падающего излучения. В результате модификации поверхности лазерным излучением с мощностями 29,5 мВт и 31,5 мВт величина R уменьшилась во всём диапазоне длин волн, а в случае мощности 27,5 мВт – увеличилась, по-видимому, за счёт уплотнения Pd (обсуждается в Разделе 3.3, рисунок 3.4). Видно, что, чем меньше d наноструктуры, тем меньше интенсивность рассеянного света и более выражена спектральная особенность на $\lambda = 500$ нм. Стоит отметить качественное сходство экспериментальных спектров R с рассчитанными с помощью численного моделирования [рисунок 3.5(б)].

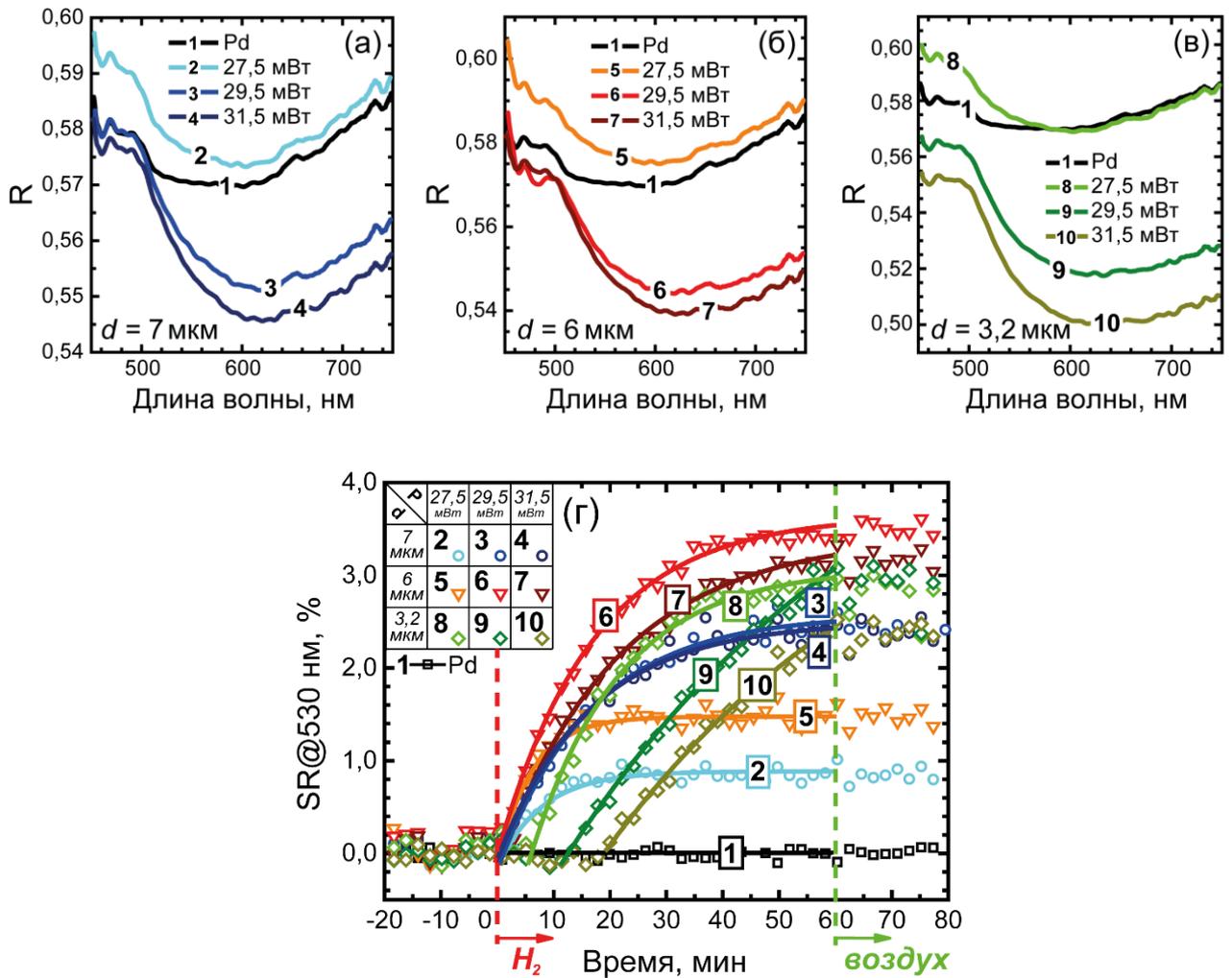


Рисунок 3.6 – (а)-(в) Спектры рассеяния и (г) оптический отклик SR на 0,05 об. % H_2 в *воздухе* на длине волны 530 нм наноплёнки палладия и наноструктур Pd/PdO с $d = 3,2; 6; 7$ мкм, сформированных лазерным излучением с мощностями 27,5; 29,5; 31,5 мВт

Измеряемый оптический сигнал (интенсивность света, отражённого/рассеянного от поверхности образца и собранного линзами объектива) являлся суммой световых потоков, отражённых как от неотожжённой наноплёнки Pd, так и от интерфейсов PdO/воздух и PdO/Pd в отожжённых полосах. Таким образом, рассеяние света на наноструктурах Pd/PdO в эксперименте также зависело от объёмного соотношения PdO:Pd в них. На рисунках 3.6(а-в) показано, что уменьшение периода d (т.е. увеличение отношения PdO:Pd) приводило к уменьшению R .

Ввиду того, что в атмосфере с повышенной концентрацией водорода

происходит восстановление PdO до Pd и, соответственно, оптический контраст между модифицированными и немодифицированными областями в наноструктурах уменьшается, ясно, что уменьшение параметра d сформированных НС должно приводить к увеличению амплитуды их оптического отклика на водород. Однако, как будет показано ниже, скорость реакции и время, необходимое для полного восстановления PdO до Pd, существенно отличались для наноструктур с различным параметром d . Причина этих различий заключается в особенностях течения реакции восстановления PdO в водороде.

Для количественного определения отклика НС Pd/PdO на водород и выявления его особенностей были измерены временные зависимости их спектров рассеяния в газовой смеси, состав которой изменялся следующим образом: *воздух* \rightarrow 0,05 об. % H₂ в *воздухе* \rightarrow *воздух*. На рисунке 3.6(г) представлен отклик всех изготовленных наноструктур и наноплёнки палладия на длине волны $\lambda = 530$ нм. По оси ординат отложена величина SR , рассчитанная по формуле: $SR(t) = \frac{R_{НС}(t) - R_{НС}(0)}{R_{Pd}(0)} \cdot 100\%$, 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, отраженного от наноплёнки палладия в начальный момент времени.

Интенсивность излучения, отражённого от наноплёнки палладия, не изменялась в *воздухе*, содержащем 0,05 об. % H₂ [см. кривую 1 на рисунке 3.6(г)]. Все изготовленные НС, наоборот, обладали откликом на водород: величина SR составила 2,5-3,0 %, 1,5-3,5 % и 1,0-2,5 % для НС 3,2 мкм, НС 6,0 мкм и НС 7,0 мкм, соответственно. Скорость изменения величины SR существенно зависела от параметра d наноструктуры: отклик НС 6,0 мкм и НС 7,0 мкм на водород происходил практически мгновенно после подачи H₂ и выходил на насыщение в течение 10-30 минут. Напротив, отклик НС 3,2 мкм обладал временной задержкой в 5-20 минут и не выходил на насыщение в течение времени подачи водорода в ячейку [см. кривые 9 и 10 на рисунке 3.6(г)]. Таким образом, можно заключить, что НС 6,0 мкм@29,5 мВт [рисунок 3.6(г), кривая 6] обладала

оптимальным откликом на водород, так как его амплитуда была больше, чем в случае **НС** 7,0 мкм@29,5 мВт, и время отклика было меньше, чем в случае **НС** 3,2 мкм@29,5 мВт. Стоит отметить, что при дальнейшей смене атмосферы с повышенной концентрацией водорода на *воздух* ($t = 60$ минут) величина SR наноструктур не изменилась, что свидетельствует о необратимости процесса. Важно отметить, что время оптического отклика **НС** Pd/PdO на 0,05 об. % H_2 в *воздухе* было существенно меньше (единицы минут), чем время отклика наноплёнки PdO при воздействии 2 об. % H_2 в *воздухе* (1 час), см. рисунок 3.2(б).

При анализе временной зависимости SR [рисунок 3.6(г)] необходимо принять во внимание особенности процесса восстановления PdO в H_2 . Первый его этап заключается в разложении молекулярного водорода из атмосферы на атомарный на поверхности палладия. Далее диссоциированные атомы водорода за счёт спилловер-эффекта [172] быстро мигрируют по поверхности палладия к границам оксида палладия. Также известно, что в водородосодержащей атмосфере происходит встраивание атомов водорода в решётку самого палладия – процесс гидрирования. При этом образуется гидрид палладия PdH_x . Атомы водорода на границе Pd/PdO вступают в реакцию с оксидом палладия с образованием OH-группы, при этом изменения оптических свойств PdO не происходит. Утверждается, что эта стадия в отсутствие катализатора предшествует процессу восстановления оксида палладия с образованием Pd и H_2O и ограничивает скорость реакции. Действительно, в работе [7] показано, что оптические свойства наночастиц PdO не изменялись в течение часа в 100 об. % H_2 , в то время как частицы PdO в паре с Pd восстанавливались до Pd менее чем за 10 секунд. Также известно, что скорость восстановления оксидов в водороде при контакте с палладием увеличивается, что обусловлено миграцией атомов водорода из Pd в оксид. Таким образом, можно сделать вывод, что, благодаря каталитическим свойствам палладия, в систему из газовой смеси привносится большое количество атомов водорода. Это приводит к быстрому наступлению третьей фазы – восстановлению PdO до Pd. Образованный в ходе данной реакции палладий также начинает выполнять функцию катализатора, и его

количество со временем увеличивается. Это приводит к лавинообразному ускорению процесса восстановления $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ в соответствии с его автокаталитическим характером.

В настоящем исследовании Pd, находившийся между полос PdO и вокруг сформированных наноструктур, ускорял восстановление PdO в водородосодержащей атмосфере. Так, для **НС 6,0 мкм** и **НС 7,0 мкм** объёмная доля катализатора вокруг полос PdO была достаточной для быстрого протекания процесса восстановления одновременно по всей площади наноструктур. В случае **НС 3,2 мкм** палладиевого катализатора между окисленными полосами было недостаточно для быстрого отклика, и восстановление оксида происходило от края **НС** – границы PdO и окружающего наноструктуру Pd – к её центру. Данная особенность проявлялась в отклике **НС 3,2 мкм** на водород, во-первых, как временная задержка начала реакции ввиду того, что область сбора излучения была меньше латеральных размеров структуры (см. Раздел 3.1); во-вторых, как медленный по сравнению с другими наноструктурами выход на насыщение. Таким образом, для оптимальной по амплитуде и времени отклика на водород **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** в предположении, что окисление палладия происходит на глубину $b = 10$ нм (см. рисунок 3.5), можно оценить объёмное соотношение $\text{PdO}:\text{Pd} \approx 1:7,5$.

Для определения времени отклика **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** были измерены временные зависимости SR при подаче водорода с концентрациями 0,025-4 об. % H_2 [рисунок 3.7(а,б)]. Отклик **НС** на 0,05 об. % H_2 явно наблюдался, однако не вышел на насыщение за время измерения. Важно отметить, что при замене водородосодержащей атмосферы на *воздух* величина SR продолжала изменяться. Вероятной причиной этого может являться тот факт, что атомы водорода, интеркалированные в палладий, продолжали участвовать в реакции восстановления. В *воздухе* с 0,05 об. % и 0,1 об. % H_2 изменение рассеяния происходило через 2 и 1 минуту после начала подачи водорода, соответственно.

Для концентраций водорода более 0,5 об. % происходило гидрирование палладия, что приводило к изменению его оптических свойств [3] и,

следовательно, к влиянию на кинетику величины SR : происходило уменьшение амплитуды отклика. Реакция наноструктуры на 4 об. % H_2 сильно отличалась от откликов на другие концентрации: при подаче водорода в кювету в первые секунды величина SR увеличивалась, а затем стремительно уменьшалась, достигая значения -15% на финальной стадии. Вклад гидрирования Pd в кинетику SR может быть оценен как величина изменения SR , обусловленного замещением водородосодержащей атмосферы чистым *воздухом* ($t = 14$ минут). Для 4 об. % H_2 это изменение составило 18% , в то время как для 2% об. H_2 – менее 1% , а для концентраций ниже $0,5$ об. % H_2 было незначительным. Так, эффектом гидрирования палладия для концентраций водорода не более $0,5$ об. % можно пренебречь. В данном исследовании это явление является конкурирующим процессом, так как, напротив, приводит к уменьшению интенсивности излучения, рассеянного в обратную полусферу и, таким образом, усложняет интерпретацию отклика **НС** на водород – зависимостей $SR(t)$.

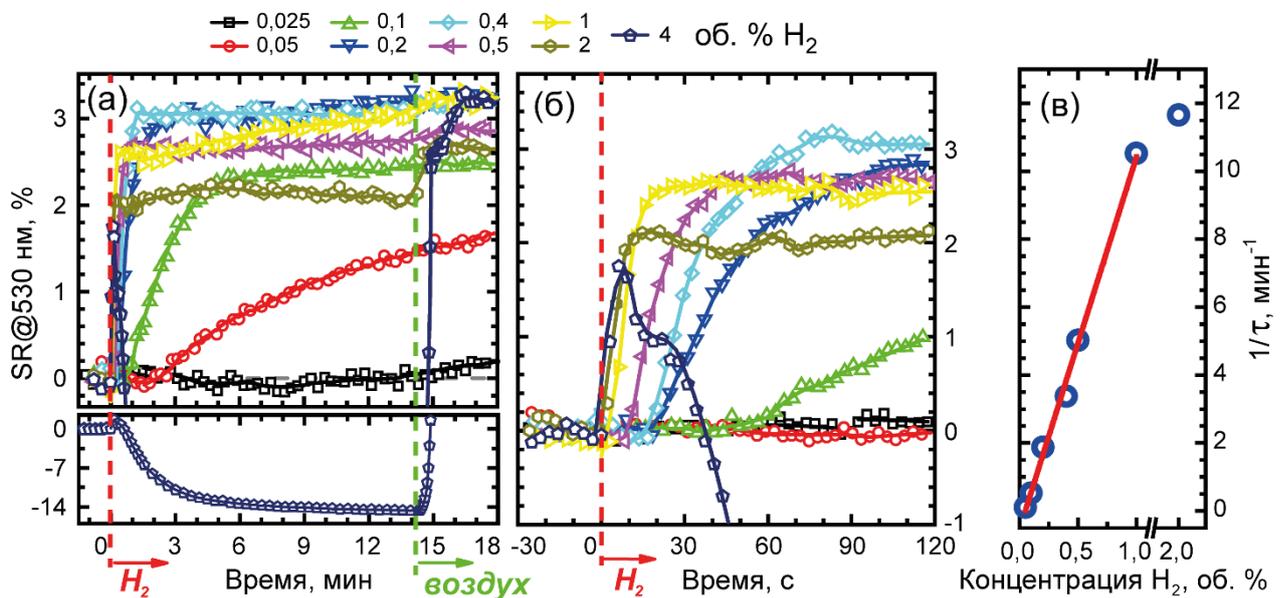


Рисунок 3.7 – (а) Величины SR на длине волны 530 нм для **НС** 6,0 мкм@29,5 мВт в *воздушной* смеси с повышенной концентрацией водорода. (б) Скорость отклика **НС** 6,0 мкм@29,5 мВт от концентрации водорода в *воздухе*

Аппроксимация временных зависимостей SR экспоненциальной функцией $SR(t) = A[1 - \exp(-\frac{t-t_0}{\tau})]$ была использована для определения скорости отклика, где t – время, t_0 – время начала отклика, а A – конечное значение SR отклика. Скорость отклика $1/\tau$ как функция концентрации водорода показана на рисунке 3.7(в): зависимость с хорошей точностью аппроксимируется линейной функцией для концентраций H_2 не более 1 об. %. Для бóльших концентраций отклонение зависимости от линейной обусловлено существенным вкладом гидрирования палладия в отклик SR . Важно отметить, что время отклика на 2 об. % H_2 для **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** составило менее 10 секунд – в 1000 раз меньше характерного времени процесса восстановления термически окисленной наноплёнки PdO [рисунок 3.2(б)].

Для приложений важным является вопрос об обратимости свойств сенсора: возможно ли многократно использовать для детектирования одну и ту же газочувствительную структуру? Как было сказано выше, при восстановлении в водороде происходит необратимое изменение оптических свойств наноструктуры Pd/PdO: PdO полностью восстанавливается до Pd, который, в свою очередь, стабилен при комнатной температуре. Возникает вопрос: что будет в случае формирования новой наноструктуры Pd/PdO в том месте, где до взаимодействия с водородом находилась первоначально сформированная и затем восстановленная **НС**?

Для ответа на этот вопрос были осуществлены четыре цикла записи **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** с последующим её восстановлением в 0,5 об. % H_2 в *воздухе* в одной и той же области поверхности наноплёнки Pd. Соответствующие изменения величины SR представлены на рисунке 3.8. Процесс лазерного отжига поверхности наноплёнки Pd обозначен штрихованными областями. Моменты подачи *воздуха* и *воздуха*, содержащего 0,5 об. % H_2 , обозначены зелёными и красными стрелками, соответственно. Из графика видно, что с каждым произведённым циклом «окисление/восстановление» уменьшается амплитуда отклика SR структуры на водород, несмотря на то, что SR после каждой «лазерной

записи» остаётся равной примерно одной и той же величине. Вероятно, что это обусловлено изменением структурных свойств восстановленного палладия: он становится всё более пористым, что приводит к перегреву материала во время повторного лазерного воздействия до температур свыше 700-800 °С, при которых происходит разложение оксида палладия до палладия [173]. Скорость отклика в ходе проведения измерений, напротив, изменилась незначительно, см. вставку на рисунке 3.8. Таким образом, ясно, что функциональность наноструктуры как оптического индикатора водорода сохраняется в результате её «перезаписи» и восстановления в H_2 вследствие одинакового течения автокаталитической реакции. Так как время отклика имеет первостепенную важность для количественного определения концентрации водорода, сенсоры на основе **НС Pd/PdO** могут быть использованы многократно.

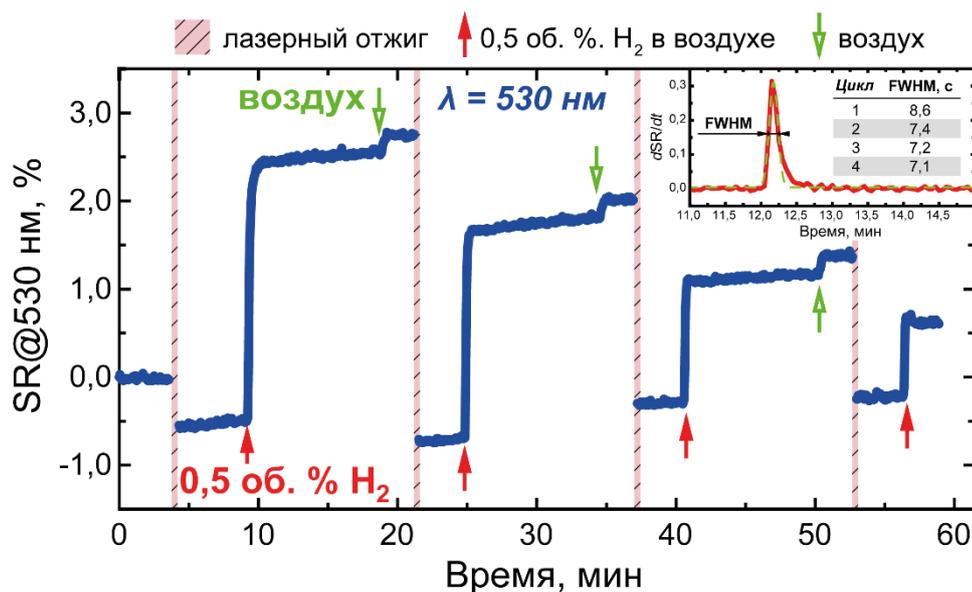


Рисунок 3.8 – Оптический отклик **НС 6,0 мкм@29,5 мВт** при проведении четырёх циклов отжига сфокусированным лазерным излучением и последующего восстановления в *воздухе*, содержащем 0,5 об. % H_2 . Стрелками обозначены моменты подачи газовых смесей. Штрихованными областями – формирование полос PdO. На вставке – производная по времени величины *SR* первого срабатывания на H_2 , характерные времена для последующих срабатываний даны в таблице

Заключение по Главе 3

В данной Главе предложен метод формирования наноструктур Pd/PdO на поверхности наноплёнки палладия с помощью локального отжига сфокусированным лазерным излучением. Для серии наноструктур с различными параметрами обнаружены следующие структурные и оптические свойства:

- В результате лазерного отжига на поверхности наноплёнки палладия формируются области, состоящие из PdO и возвышающиеся над поверхностью исходной наноплёнки палладия.

- Интенсивность света, рассеянного наноструктурой в обратную полусферу, зависит как от мощности лазерного излучения, используемого для отжига, так и от расстояния между окисленными областями.

- В воздухе с повышенной концентрацией водорода происходит необратимое изменение структурных и оптических свойств наноструктур: PdO восстанавливается до Pd, что сопровождается перестройкой их поверхности и увеличением интенсивности рассеянного на них в обратную полусферу света.

- Скорость и амплитуда оптического отклика наноструктур на H₂ зависит как от структурных параметров, так и от мощности лазерного излучения. Показано, что скорость оптического отклика наноструктуры Pd/PdO с $d = 6$ мкм и $P = 29,5$ мВт линейно зависит от концентрации водорода не более 1 об. % в воздухе.

- Существует возможность многократной «перезаписи» наноструктур после их восстановления в водороде: их функциональность как оптического индикатора H₂ сохраняется, однако амплитуда отклика уменьшается с каждым реализованным циклом «запись/восстановление».

Глава 4. Оптические и магнитооптические свойства оксидированных наноплёнок пермаллоя и их газогирохромизм

В данной Главе используются материалы, опубликованные в статьях [A1,A4,A6].

В настоящей Главе представлены результаты исследования влияния термического отжига наноплёнок пермаллоя на структурные, оптические и магнитооптические свойства в их оксидированном состоянии. Установлено, что магнитооптическая добротность наноплёнок оксидированного пермаллоя возрастает более чем на порядок в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне для оптимальной температуры отжига, что связано с ростом магнитной оксидной фазы. Обнаружено, что угол фарадеевского вращения плёнки оксидированного пермаллоя с платиновым катализатором изменяется в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Показано, что наблюдаемый газогирохромизм является невзаимным магнитооптическим явлением.

4.1 Изготовление образцов и проведённые эксперименты

Наноплёнки пермаллоя толщиной 30-40 нм были осаждены на боросиликатные стеклянные подложки (Deltalab) методом магнетронного распыления из мишени 79НМ (ГОСТ) со следующим химическим составом (по массовой доле): 78,5-80 % Ni, 13,73-16,8 % Fe, 3,8-4,1 % Mo, 0,6-1,1 % Mn, 0,3-0,5 % Si, до 0,2 % Cu, до 0,15 % Ti, до 0,15 % Al, до 0,03 % C, до 0,02 % S, до 0,02 % P. Толщина подложек составляла 1 мм, продольные размеры –

10 мм × 10 мм. Подложки были размещены на вращающемся держателе, располагающемся над мишенью на расстоянии 200 мм от неё. Для определения толщины осаждаемых наноплёнок осуществлялся оптический контроль на длине волны 600 нм образца-свидетеля, помещённого в центр держателя. Давление аргона в камере составляло 0,1 Па. Мишень из пермаллоя распылялась при напряжении 700 В и токе 0,5 А. Процесс осаждения продолжался \approx 8 минут и прекращался, когда оптическое пропускание контрольного образца-свидетеля на $\lambda = 600$ нм достигало 10 %. Изготовленные наноплёнки помещались в трубчатую печь (Nabertherm) и отжигались в воздухе при температурах в диапазоне 300-475 °С в течение одного часа, скорость нагрева составляла 750 °С/ч. При данных параметрах плавления стеклянной подложки не происходило. Для проведения экспериментов по детектированию водорода с помощью оксидированных наноплёнок пермаллоя на часть образцов был осаждён слой платинового катализатора толщиной 5 нм с помощью электронно-лучевого испарения. Во время нанесения платины давление в камере составляло 0,002 Па, ток пучка электронов – 250 мА, напряжение на аноде – 7,5 кВ.

Исследование поверхности исходных и окисленных наноплёнок пермаллоя было реализовано с помощью атомно-силовой микроскопии (Ntegra Spectra, NT-MDT) в прерывисто-контактном режиме с использованием зондовых датчиков НА_NC (ScanSens). Изображения поверхности оксидированных плёнок пермаллоя в высоком разрешении были получены с помощью растрового электронного микроскопа (Carl Zeiss Auriga). Вибрационный магнитометр (VSM 7400, Lake Shore) был использован для измерения кривых намагничивания исследуемых образцов. Спектры пропускания T наноплёнок при нормальном падении света были измерены с помощью двухлучевого спектрофотометра (UV-3600Plus, Shimadzu), а спектры комбинационного рассеяния образцов – с помощью конфокального спектрометра КР (Ntegra Spectra, NT-MDT) с возбуждающим излучением HeNe лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Изучение магнитооптических свойств в геометрии Фарадея было реализовано с использованием установки, сконструированной на базе спектрального

эллипсометра (V-VASE, J.A. Woollam) и электромагнита, создающего магнитные поля до $H = \pm 5$ кЭ (рисунок 4.1). Образец помещался между полюсами электромагнита, диаметр их апертуры составлял 2 мм, что позволяло коллимированному пучку поляризованного света эллипсометра проходить через намагниченный вдоль направления распространения света образец. Анализ прошедшего излучения производился с помощью блока детектирования поляризационного состояния эллипсометра. Как было сказано в Разделе 1.1.5, в общем случае с помощью данного прибора измеряется спектральная зависимость эллипсометрических параметров Ψ и Δ , определяющих отношение комплексных коэффициентов отражения p - и s -поляризованных волн $\frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \text{tg}\Psi \exp(i\Delta)$, где $\text{tg}\Psi$ – это отношение E_p/E_s амплитуд волн, характеризующее вращение плоскости поляризации, а Δ – разность фаз между E_p и E_s волнами, характеризующая эллиптичность света.

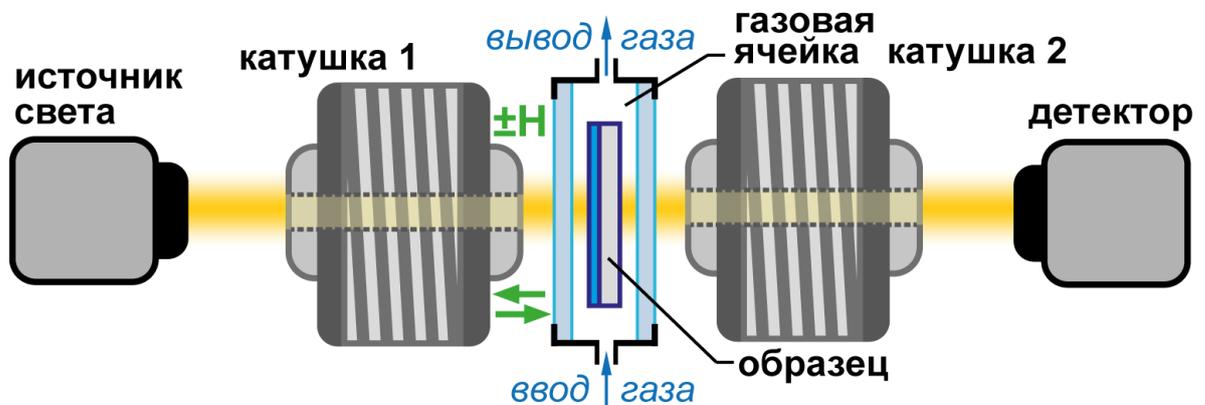


Рисунок 4.1 – Экспериментальная установка для измерения угла фарадеевского вращения и магнитного кругового дихроизма образцов на базе эллипсометра.

Газовая ячейка использовалась для измерения спектров
наноплёнок в газовой смеси

В геометрии на пропускание для исследования эффекта Фарадея вместо отражённого излучения производился анализ поляризационного состояния прошедшего через образец света при его нормальном падении. В такой

конфигурации две ортогональные компоненты электромагнитной волны E_p и E_s можно записать как E_x и E_y , векторы напряжённости электрических полей которых совершают колебания во взаимно перпендикулярных направлениях, задаваемых осями X и Y и соответствующих p - и s -поляризации в случае наклонного падения света. В данном случае эллипсометрические параметры Ψ и Δ характеризуют отношение комплексных коэффициентов пропускания E_x - и E_y -компонент волны: $\frac{\tilde{T}_x}{\tilde{T}_y} = tg\Psi \exp(i\Delta)$.

При падении на образец света с линейной поляризацией, ориентированной под углом 45° между осями X и Y (т.е. с одинаковыми амплитудами компонент E_x и E_y и с разностью фаз, кратной π , между ними), эллипсометрический параметр Ψ характеризует угол поворота плоскости поляризации, а параметр Δ – разность фаз между ортогональными компонентами электромагнитной волны, прошедшей через материал. Как известно, любую поляризацию можно представить в виде суммы двух волн, поляризованных по правому (+) и левому (–) кругу:

$$\begin{cases} E_{+x} = E_+ \cos(\omega t - k_+ z) \\ E_{+y} = -E_+ \sin(\omega t - k_+ z) \end{cases}; \begin{cases} E_{-x} = E_- \cos(\omega t - k_- z) \\ E_{-y} = E_- \sin(\omega t - k_- z) \end{cases}, \quad (11)$$

где ось Z – направление распространения света, а ω – его частота. В случае магнитных материалов именно различие волновых векторов $k_+ \neq k_-$ определяет разность фаз между ними и, таким образом, угол фарадеевского вращения (УФВ, θ_F). Величина магнитного кругового дихроизма (МКД, $\delta_{МКД}$) является следствием различия амплитуд волн с круговой поляризацией $E_+ \neq E_-$. В тексте ниже также используются обозначения $\theta_{образец}$ и $\delta_{образец}$, когда обсуждается конкретный образец. Магнитооптические величины могут быть измерены с помощью эллипсометра и рассчитаны как $\theta_F = \frac{\Psi(+H) - \Psi(-H)}{2}$ и $\delta_{МКД} = \frac{\Delta(+H) - \Delta(-H)}{2}$, соответственно, где эллипсометрические параметры измеряются во внешнем магнитном поле, направленном вдоль нормали к поверхности образца в двух противоположных направлениях, коллинеарных проходящему через образец свету. Применение данной формулы позволяет исключить возможный вклад

взаимного изменения поляризационного состояния света, связанного с какой-либо анизотропией и не зависящего от внешнего магнитного поля.

Для исследования трансформации оптических и магнитооптических свойств наноплёнок оксидированного пермаллоя в водороде образцы были помещены в газовую ячейку, изготовленную из немагнитной нержавеющей стали, с окнами из плавленного кварца (рисунок 4.1). Для определения величин МО эффектов в наноплёнках в такой конфигурации производилось вычитание спектров УФВ и МКД кварцевых окон из МО спектров конструкции «газовая ячейка + образец». Обсуждаемые далее величины для материала, получаемого при окислении пермаллоя, вычислялись как разность спектральных зависимостей θ_F и $\delta_{МКД}$ образцов материала и исходных/отожжённых стеклянных подложек. Методика подготовки газовой смеси и её подача в газовую ячейку были аналогичны описанным в Главах 2 и 3.

4.2 Структурные и магнитные свойства оксидированных наноплёнок пермаллоя

АСМ-изображения исследуемых наноплёнок пермаллоя представлены на рисунке 4.2(а,б). Поверхность исходной наноплёнки была гладкой: её шероховатость составила 1 нм. В результате отжига при 425 °С в течение часа на ней сформировался неупорядоченный массив наночастиц, имеющих характерные размеры 45 нм × 160 нм (высота над поверхностью × диаметр), а среднее расстояние между ними составило ≈ 1 мкм. Исследование поверхности оксидированной плёнки с помощью РЭМ [рисунок 4.2(в)] показало, что области между наночастицами также являлись неоднородными и содержали включения нанометровых размеров – зёрна, а шероховатость образца в данных областях составила 2 нм.

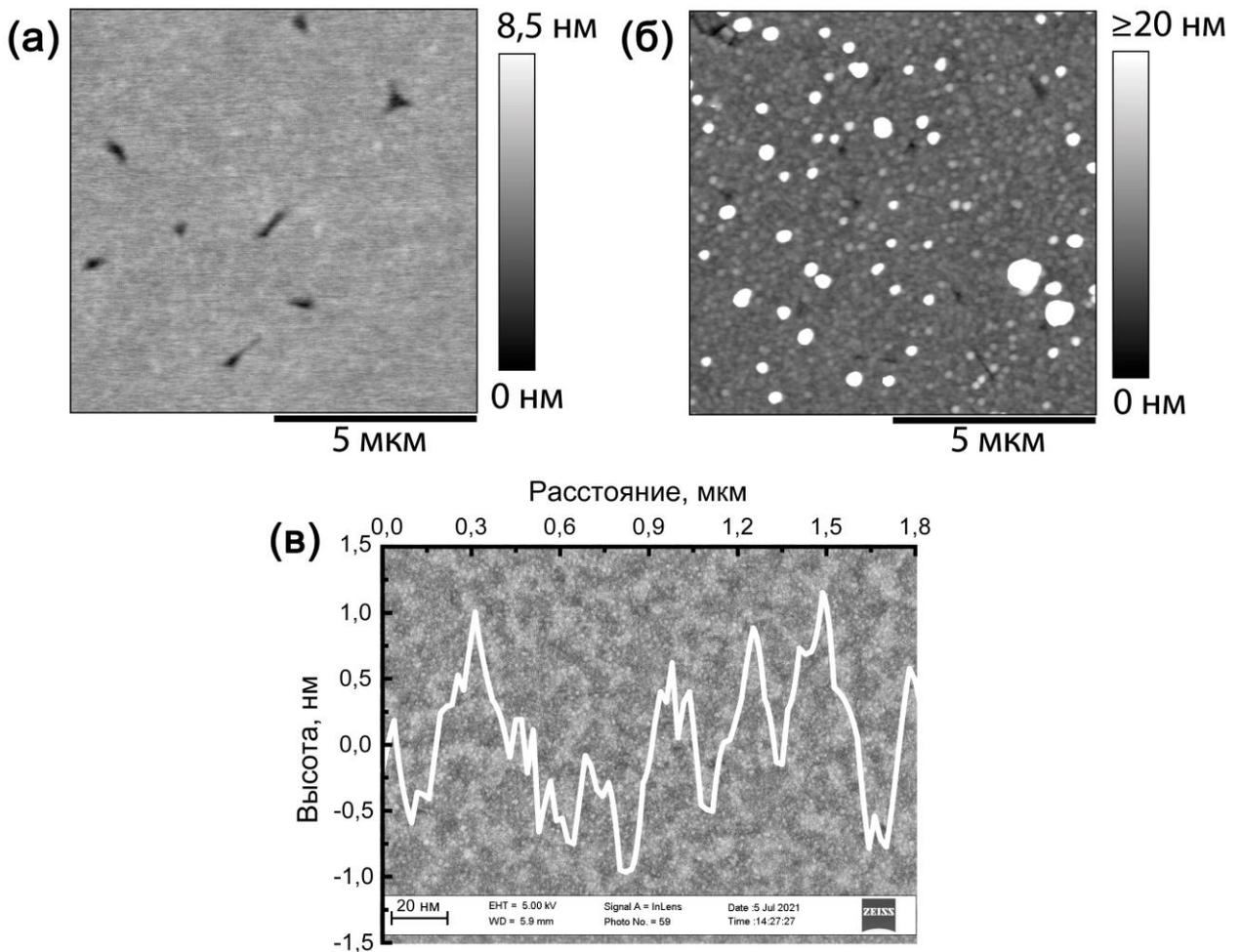


Рисунок 4.2 – АСМ-изображения поверхности наноплёнки пермаллоя (а) до и (б) после отжига при 425 °С в течение часа. (в) РЭМ-изображение поверхности наноплёнки пермаллоя после отжига при 425 °С в течение часа и её профиль

Результаты измерения кривых намагничивания исследуемых наноплёнок свидетельствуют о том, что формируемый материал становится более магнитожёстким при отжиге, см. на рисунке 4.3(а) петли гистерезиса для намагниченности, направленной в плоскости образца. Видно, что в данном случае коэрцитивная сила возрастала с ростом температуры отжига и что поле насыщения для всех окисированных образцов было менее 100 Э. Направление, перпендикулярное плёнке [рисунок 4.3(б)], являлось трудной осью: поле насыщения у исходной наноплёнки составило $H = 2$ кЭ, а в случае окисленной при 300 °С – 1 кЭ. Отжиг образцов при более высоких температурах приводил к росту величины поля насыщения. При приложении внешнего магнитного поля

перпендикулярно поверхности плёнки намагниченность насыщения была максимальной у оксидированных при 300 °С и 350 °С наноплёнок и падала для температур отжига ≥ 425 °С. Важно отметить, что диамагнитный вклад подложки был вычтен из кривых намагничивания образцов. Обсуждаемые изменения могут быть связаны со значительным ростом шероховатости поверхности плёнок в результате отжига: исходная гладкая наноплёнка становится сложной фрагментарной смесью различных по размерам и кристаллической фазе магнитных доменов.

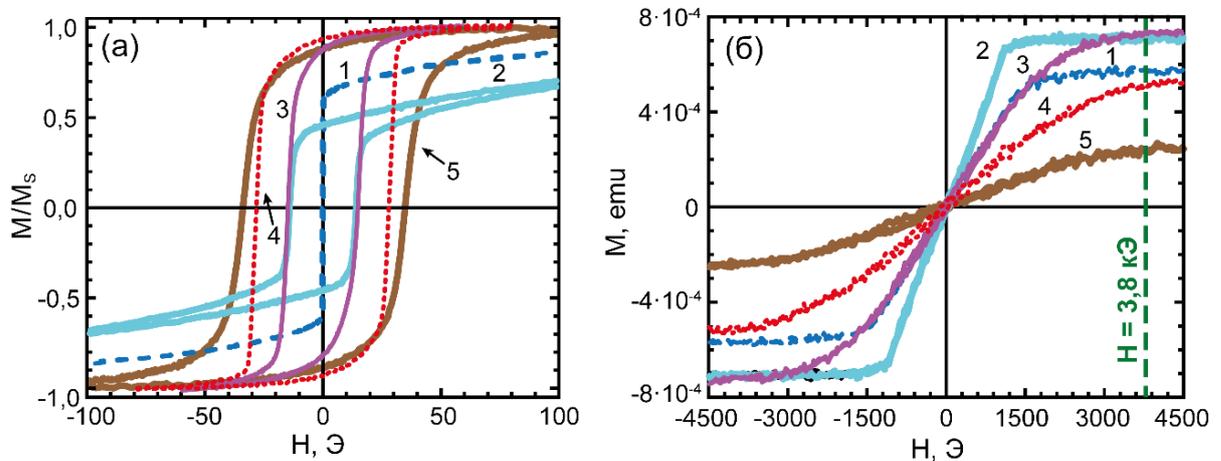


Рисунок 4.3 – Гистерезисы, измеренные (а) в плоскости и (б) перпендикулярно плоскости образца, 1 – исходных наноплёнок пермаллоя и наноплёнок, отожжённых в течение часа при 2 – 300 °С, 3 – 350 °С, 4 – 425 °С и 5 – 450 °С

Спектры КР исследуемых наноплёнок представлены на рисунке 4.4. Наблюдаемые стоксовы сдвиги на 339 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 570 cm^{-1} и 698 cm^{-1} соответствуют фазе NiFe_2O_4 [174]; их интенсивности возрастают с увеличением температуры отжига. Малоинтенсивные полосы на частотах > 800 cm^{-1} характерны для боратных и боросиликатных стёкол [175], т.е. для подложки, что подтверждается результатами спектроскопии КР.

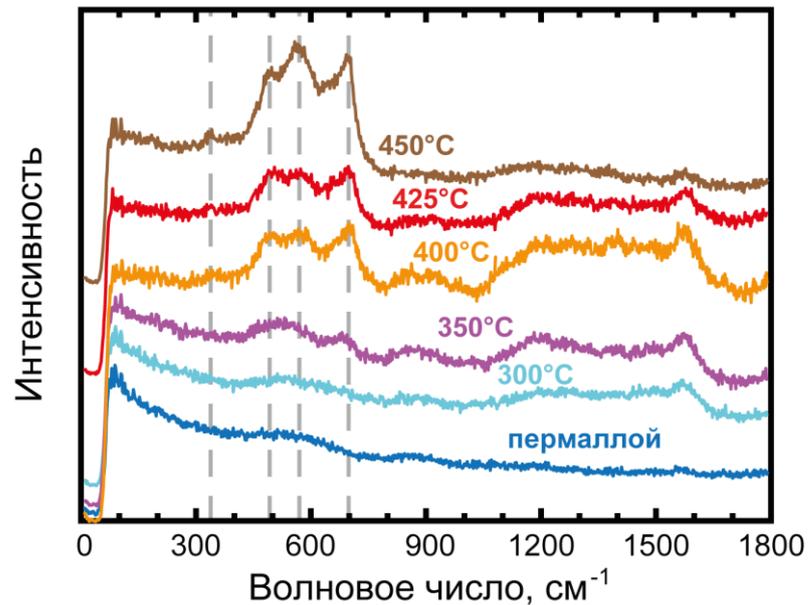


Рисунок 4.4 – Спектры комбинационного рассеяния исходной наноплёнки пермаллоя и наноплёнок, отожжённых в течение часа в диапазоне температур 300-450 °С. Спектры смещены по вертикали; нулевой уровень интенсивности соответствует диапазону 10-50 см⁻¹

4.3 Оптические и магнитооптические свойства наноплёнок оксидированного пермаллоя

Спектры пропускания оксидированных наноплёнок пермаллоя свидетельствуют о том, что они становились более прозрачными по мере увеличения температуры отжига [рисунок 4.5(а)]. В ближнем инфракрасном спектральном диапазоне ($\lambda > 800$ нм) наблюдался рост θ_F , измеренного в состоянии насыщения при $H = 3,8$ кЭ [рисунок 4.5(б)]. Максимальное увеличение значения удельного фарадеевского вращения было получено для наноплёнок пермаллоя, отожжённых при 425 °С: 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 (эффективная толщина оксидированной наноплёнки 60 нм была оценена в работе [А6], см. текст ниже). Также была рассчитана эффективная постоянная Верде $V = \theta_F/l \cdot H$, где l –

толщина плёнки, для $H = 3,8$ кЭ: она составила $1,3$ °/см·Э для исходной наноплёнки пермаллоя и 25 °/см·Э для наноплёнки пермаллоя, отожжённой при 425 °С. Величины удельного фарадеевского вращения можно сравнить с опубликованными в литературе значениями для тонких плёнок магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4@632,8$ нм – $3,9 \cdot 10^4$ °/см [142], гематита $\text{Fe}_2\text{O}_3@645$ нм = $4 \cdot 10^4$ °/см и $\text{Fe}_2\text{O}_3@1550$ нм = $2,5 \cdot 10^4$ °/см [143]; удельный УФВ кристалла NiFe_2O_4 на $\lambda = 1350$ нм составляет $1,6 \cdot 10^2$ °/см [144]. Соответствующая величина для металлов и сплава пермаллоя составляет $\text{Fe}@1,0$ мкм – $5,1 \cdot 10^5$ °/см, $\text{Co}@0,55$ мкм – $3,6 \cdot 10^5$ °/см [8] и $\text{NiFe}@500$ нм – $1,2 \cdot 10^5$ °/см [176] (в настоящей работе $\text{NiFe}@500$ нм – $2,5 \cdot 10^4$ °/см). При увеличении температуры отжига величина магнитного кругового дихроизма $\delta_{\text{МКД}}$ также возрастала в спектральном диапазоне > 1300 нм, уменьшалась и меняла знак при < 1200 нм и оставалась неизменной для $\lambda = 1200\text{-}1300$ нм [рисунок 4.5(в)]. Полное окисление наноплёнки при 475 °С приводило к тому, что её вклад в фарадеевское вращение и МКД был неразличим в спектре подложки, см. зависимость 7 на рисунке 4.5(б,в). Важно отметить, что линейно поляризованный свет, прошедший через немагнитные исследуемые образцы при нормальном падении, не эллиптизовался, т.к. эллипсометрический параметр Δ во всех случаях был равен нулю.

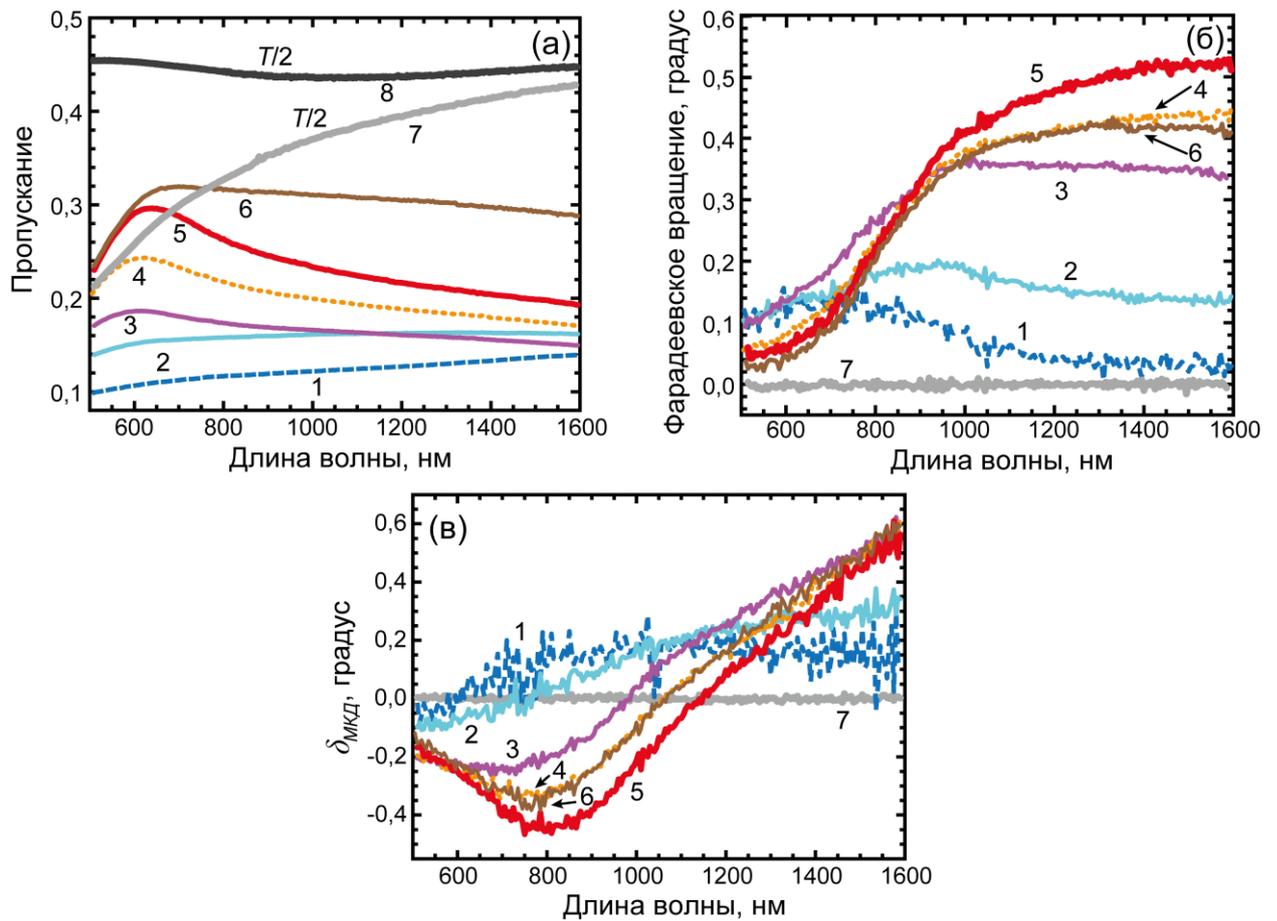


Рисунок 4.5 – (а) Спектры пропускания, (б) фарадеевского вращения и (в) магнитного кругового дихроизма. Исходная наноплёнка пермаллоя – кривая 1, кривые 2-7 соответствуют температурам отжига 300; 350; 400; 425; 450; 475 °С, соответственно, а кривая 8 на графике (а) – подложке. Продолжительность отжига – 1 час. Данные были получены во внешнем магнитном поле $H = 3,8$ кЭ. Спектры 7 и 8 на панели (а) разделены на 2. Из зависимостей на графиках (б) и (в) вычтен вклад подложки

Важной характеристикой магнитооптических материалов является магнитооптическая добротность (МОД): $МОД = \frac{\theta_F}{K}$ или $\theta_F \sqrt{T}$, где K – коэффициент поглощения, T – коэффициент пропускания наноплёнки. Спектры МОД для исследуемых образцов представлены на рисунке 4.6(а): наноплёнка, отожжённая при 450 °С, обладала наибольшей величиной магнитооптической добротности. На рисунке 4.6(б) представлена зависимость от температуры отжига относительной величины МОД, рассчитанной по формуле $МОД(T^\circ C)/МОД(23^\circ C)$,

где $МОД(T^{\circ}C)$ – МОД плёнки, оксидированной при температуре $T^{\circ}C$, а $МОД(23^{\circ}C)$ – МОД исходной наноплёнки пермаллоя. Видно, что для длин волн, соответствующих ближнему инфракрасному диапазону, наблюдается рост величины МОД более чем на порядок.

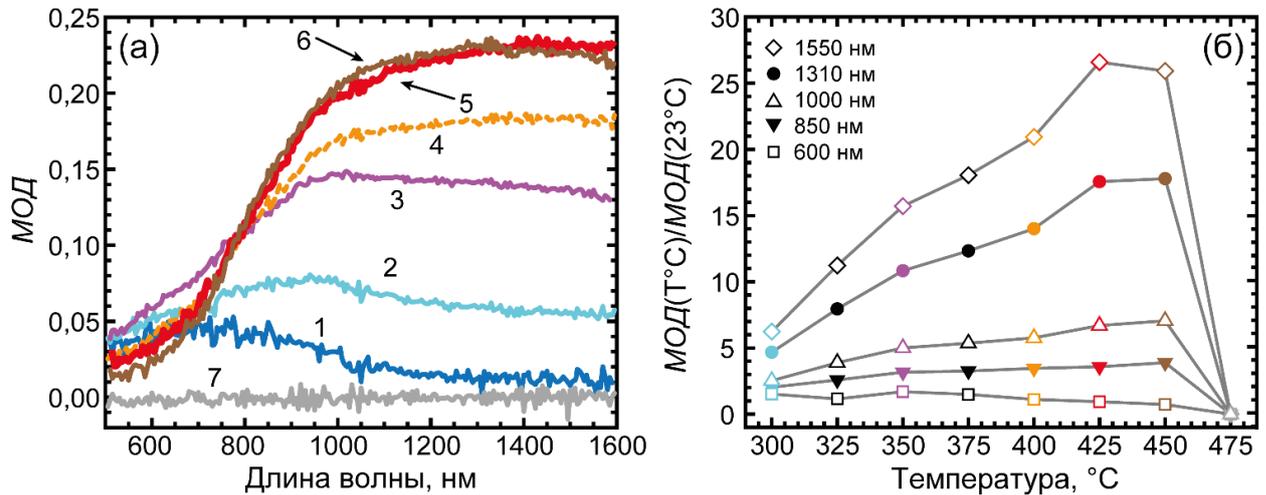


Рисунок 4.6 – (а) Магнитооптическая добротность $МОД = \theta_F \sqrt{T}$ наноплёнок.

Кривая 1 соответствует исходной плёнке пермаллоя, а кривые 2-7 – наноплёнкам, отожжённым при 300; 350; 400; 425; 450; 475 °C, соответственно. (б) Зависимость относительной величины МОД от температуры отжига для выбранных длин волн

В работе [А6] был проведён теоретический анализ эллипсометрических спектров оксидированной наноплёнки, изготовленной при 425 °C. По результатам была оценена толщина плёнок пермаллоя после отжига: она составила ≈ 60 нм. Данная величина была использована для оценки удельного фарадеевского вращения и постоянной Верде в данной Главе. Было выдвинуто предположение, что отожжённая плёнка имеет неоднородный химический состав по толщине, т.к. экспериментальные данные с хорошей точностью были описаны моделью тонкой плёнки, состоящей из двух слоёв, имеющих различные оптические свойства, см. рисунок 4.7(а). Восстановленная дисперсионная зависимость комплексного показателя преломления $n_t - ik_t$ верхнего (top) слоя была качественно близка к оптическим свойствам оксидов металлов [рисунок 4.7(б)]. Напротив, характер спектральной зависимости $n_b - ik_b$ нижнего (bottom) слоя указывал на то, что он

состоит из металла. Этот вывод коррелирует с опубликованными в [139,140] данными, свидетельствующими о том, что отжиг плёнок пермаллоя приводит к формированию оксидных фаз Fe_2O_3 , NiO , NiFe_2O_4 на поверхности. Важно отметить: в работе [139] показано, что в результате термического окисления на поверхности плёнок образуется Fe_2O_3 , а концентрация Ni увеличивается к границе с подложкой.

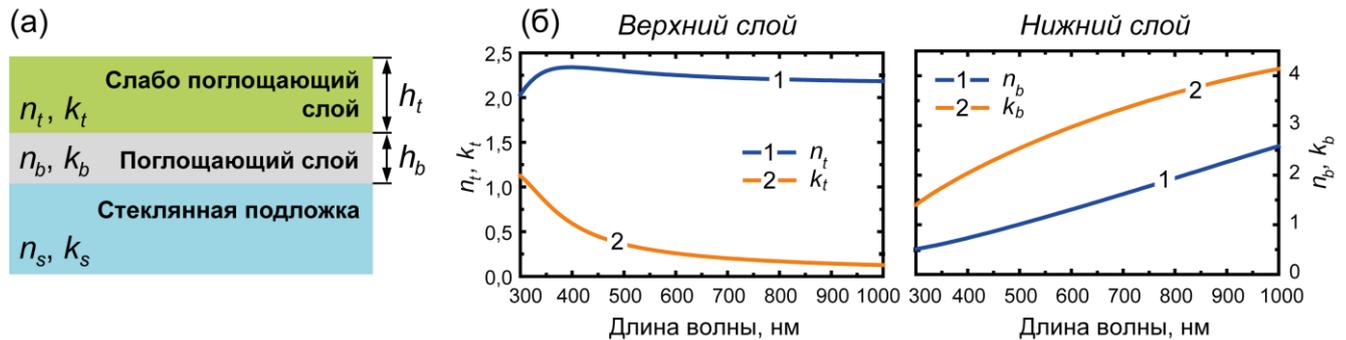


Рисунок 4.7 – (а) Модель бинарной плёнки для описания наноплёнки пермаллоя, отожжённой при 425 °С в течение часа. (б) Комплексный показатель преломления верхнего и нижнего слоёв в модели на (а). Толщина верхнего слоя составила

$$h_t = 40 \text{ нм}, \text{ а нижнего} - h_b = 19 \text{ нм}$$

Также в работе [141] исследуется формирование нанопроволок и образование кристаллических фаз в результате отжига фольги железа. Авторами установлено, что при температурах выше 400 °С на поверхности фольги происходит рост нанопроволок Fe_2O_3 , под которыми формируются подслои Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO : толщины слоёв магнетита Fe_3O_4 достигают 2 мкм. Также из работ, посвящённых исследованию магнитооптических и структурных свойств оксидов железа, известно, что электроны на 3d-орбиталях Fe^{3+} обуславливают поворот плоскости поляризации проходящего через материал света в ультрафиолетовом диапазоне длин волн ($\approx 3,9$ эВ). Если железо окислено не полностью, ионы Fe^{2+} в октаэдрических позициях в кристаллической решётке вносят вклад во вращение плоскости поляризации в видимом и инфракрасном спектральном диапазоне [143, см. также ссылку 11 в ней, 177]. Важно отметить, что шпинель NiFe_2O_4 также

обладает обусловленным вкладом ионов Ni^{2+} магнитооптическим вращением, максимум которого соответствует энергии излучения, равной 3 эВ, – ультрафиолетовому диапазону длин волн [177,178].

Опираясь на литературные данные и результаты экспериментов, проведённых в рамках данной Главы диссертационной работы, можно сделать предположение, что в результате отжига при температурах ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$ исходный образец пермаллоя трансформируется в наноплётку с градиентным распределением оксидированных фаз железа и никеля по толщине: неокисленный пермаллой снизу плётки и NiFe_2O_4 на поверхности разделены слоем NiFeO_x , представляющим собой смесь оксидов металлов Ni, Fe, Mo, Mn, Cu, Ti и Al и характеризующимся повышенным фарадеевским вращением (рисунок 4.8). Вероятнее всего, наблюдаемый рост УФВ происходит ввиду формирования магнитной кристаллической фазы, где ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических позициях в кристаллической решётке. При более высоких температурах происходит полное окисление пермаллоя до NiFe_2O_4 , что проявляется в уменьшении фарадеевского вращения наноплёнок в исследуемом диапазоне длин волн.

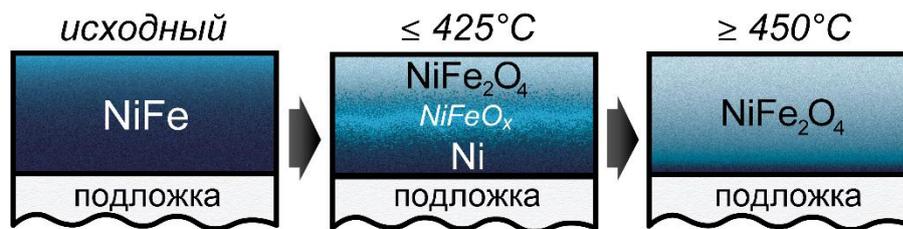


Рисунок 4.8 – Эскиз поперечного сечения наноплёнок пермаллоя до и после отжига (авторская интерпретация)

Справедливо предположить, что, так как исходные наноплётки пермаллоя состоят из большого количества различных металлов, природа наблюдаемого эффекта может быть более сложной ввиду разнообразия возможных переходов с переносом заряда [177].

Наблюдаемое увеличение УФВ и пропускания оксидированных

наноплёнок обуславливает рост МОД исследуемых образцов при увеличении температуры отжига. С целью выяснения природы наблюдаемого эффекта были проведены измерения угла фарадеевского вращения образцов в многопроходном режиме: магнитная плёнка помещалась между двух зеркал, а свет в такой геометрии проходил через неё три раза (см. Раздел 4.4, рисунок 4.12). В такой экспериментальной конфигурации происходило трёхкратное увеличение УФВ как исходной наноплёнки пермаллоя, так и плёнки, оксидированной при 425 °С. Данный результат подтверждает невзаимную природу эффекта, а рост УФВ действительно связан с формированием магнитной подсистемы – магнитный ион в кислородном окружении.

Было установлено, что при хранении на воздухе в течение 5 лет магнитооптические свойства изготовленных наноплёнок оксидированного пермаллоя не изменились, что важно в контексте применения данного материала в различных приложениях, в т.ч. сенсорах водорода.

4.4 Газогирохромизм оксидированных наноплёнок пермаллоя

Так как в наноплёнках пермаллоя, отожжённых при промежуточных температурах, формируется множество магнитных оксидных фаз на основе переходных металлов, справедливо предположить, что подобная система может обладать чувствительностью к водороду, обусловленной образованием кислородных вакансий и/или изменением степени окисления металлов в кристаллической решётке. Ввиду того, что образованные оксиды обладают выраженными магнитооптическими свойствами, газочувствительность оксидированного пермаллоя может проявляться не только в газохромном, но и в газогирохромном отклике, т.е. в изменении поляризации прошедшего через материал излучения (в т.ч. недиагональных элементах тензора диэлектрической проницаемости).

С целью исследования чувствительности наноплёнок оксидированного пермаллоя к водороду тонкий слой катализатора Pt толщиной 5 нм был нанесён на исходную плёнку пермаллоя (далее – NiFe) и на плёнку, отожжённую при 425 °С в течение часа (далее – NiFeO_x), так как она обладала наибольшим магнитооптическим откликом. Зависимость фарадеевского вращения исследуемых образцов на длине волны 1100 нм от величины напряжённости внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно поверхности плёнки, представлена на рисунке 4.9. В результате отжига УФВ плёнки во внешнем магнитном поле, большем поля насыщения, увеличился в 8 раз. Видно, что отжиг, нанесение слоя катализатора Pt и дальнейшее воздействие водорода приводят к изменению магнитных свойств наноплёнок. Поле насыщения составило 2 кЭ для исходной наноплёнки пермаллоя и 4 кЭ для наноплёнки, отожжённой при 425 °С в течение часа. Наблюдаемое увеличение магнитожёсткости материала обсуждается в Разделе 4.2. Нанесение слоя катализатора Pt привело к уменьшению УФВ для обоих образцов. Все магнитооптические измерения, представленные на рисунках 4.9-4.11, проводились во внешнем магнитном поле $H = 4,2$ кЭ.

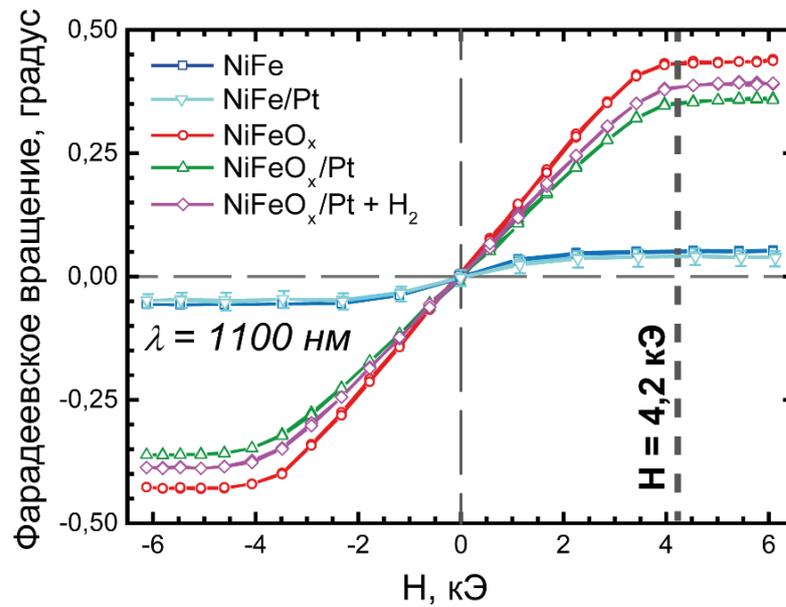


Рисунок 4.9 – Гистерезис угла фарадеевского вращения от величины напряжённости внешнего магнитного поля, перпендикулярного поверхности плёнки, для исходной наноплёнки пермаллоя, не покрытой (NiFe) и покрытой (NiFe/Pt) катализатором; отожжённой при 425 °C в течение часа наноплёнки пермаллоя (NiFeO_x), покрытой платиновым катализатором, до (NiFeO_x/Pt) и после воздействия водорода (NiFeO_x/Pt+H₂). Зависимости измерены на $\lambda = 1100$ нм; доверительный интервал для всех кривых, кроме NiFe/Pt, меньше размеров символов

Спектры пропускания, УФВ и МКД исследуемых наноплёнок показаны на рисунке 4.10: как обсуждалось в Разделе 4.3, их T и θ_F возрастали с увеличением температуры отжига, а спектральная зависимость $\delta_{МКД}$ качественно изменилась (кривые 1-4). В результате нанесения на наноплёнку NiFeO_x слоя Pt происходило изменение структуры МО спектров [кривая 3 → 5 на (б) и (в)]. Покрытие слоем Pt исходной плёнки пермаллоя приводит к незначительному уменьшению её УФВ в диапазоне длин волн 600-1200 нм [кривая 1 → 6 на (б)], по-видимому, связанному с обменным взаимодействием на интерфейсе NiFe/Pt.

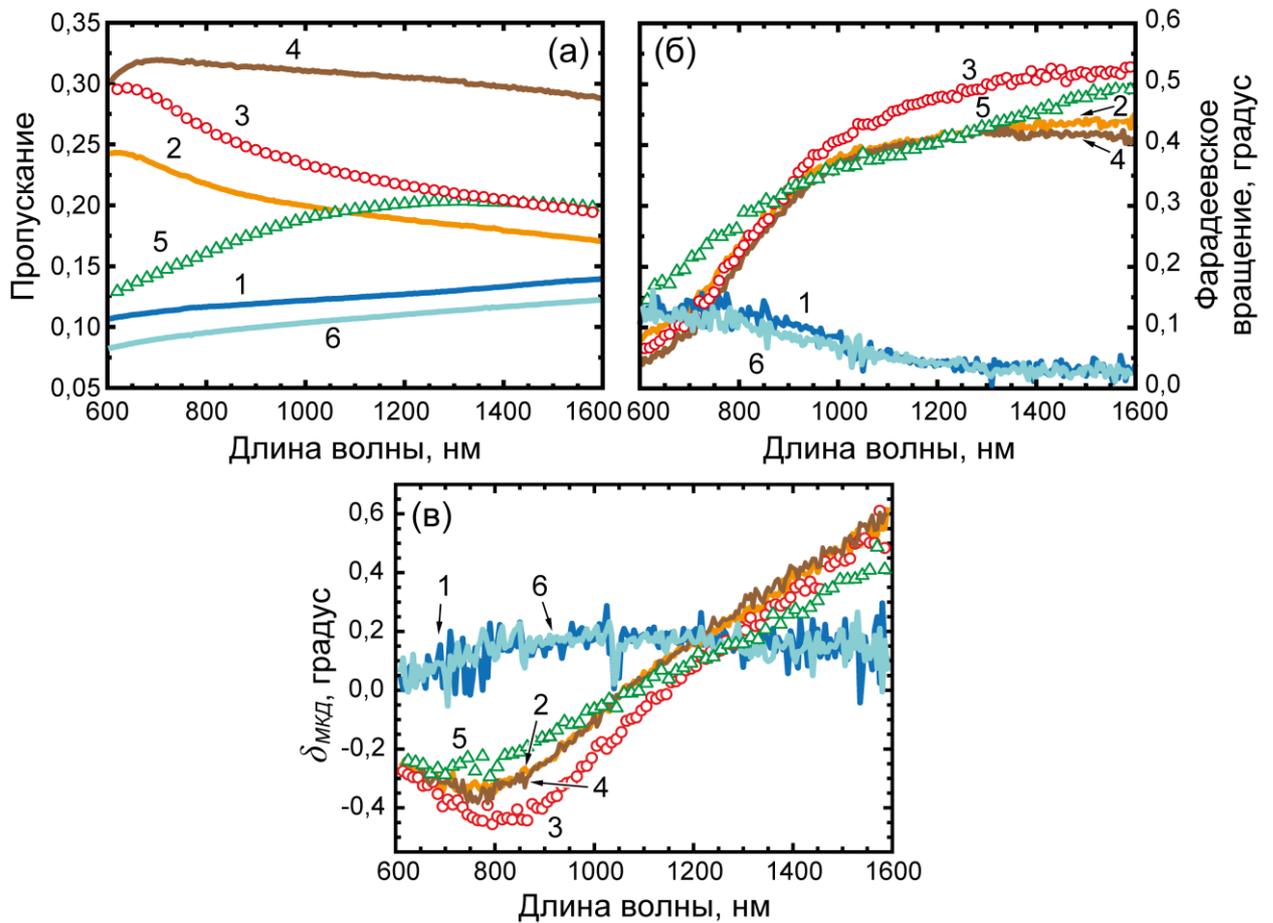


Рисунок 4.10 – (а) Спектры пропускания, (б) фарадеевского вращения и (в) магнитного кругового дихроизма наноплёнок: 1 – исходный пермаллой и наноплёнка, отожжённая при 2 – 400 °С, 3 (круги) – 425 °С, 4 – 450 °С в течение часа. Кривые 5 (треугольники) и 6 на графиках – T , θ_F и $\delta_{МКД}$ покрытых слоем Pt наноплёнки NiFeO_x (425 °С) и исходной наноплёнки NiFe , соответственно.

Из зависимостей на (б) и (в) вычтен вклад подложки

Все исследуемые образцы: NiFe/Pt , NiFeO_x , NiFeO_x/Pt и отожжённый NiFeO_x/Pt после восстановления в водороде – по отдельности были помещены в газовую ячейку, располагавшуюся между полюсов электромагнита (рисунок 4.1). С целью получения разностных величин пропускания ΔT_{H_2} , УФВ $\Delta \theta_{H_2}$ и МКД $\Delta \delta_{H_2}$, демонстрирующих изменение оптического и МО отклика на водород, было произведено вычитание спектральных зависимостей T , θ_F и $\delta_{МКД}$ образца, находящегося в искусственном

воздухе $N_2:O_2 = 80:20$ об. %, из T , θ_F и $\delta_{МКД}$, измеренных после взаимодействия с 0,5 об. % H_2 в азоте.

На рисунке 4.11 представлены спектральные зависимости изменений коэффициента пропускания T , УФВ и величины МКД, обусловленных проведением следующих манипуляций: осаждение слоя Pt на $NiFeO_x$ (кривые 1), взаимодействие $NiFeO_x/Pt$ с водородом (кривые 2) и его последующий отжиг при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 3). Изменения T , θ_F и $\delta_{МКД}$ представлены как разности между конечным и исходным состоянием образца для каждого шага. Максимальные по модулю значения разностных коэффициента пропускания, УФВ и величины МКД для наноплёнок $NiFeO_x$ и $NiFeO_x/Pt$ составили $\Delta T_{Pt} (T_{NiFeO_x/Pt} - T_{NiFeO_x}) = -16,6\%$, $\Delta \theta_{Pt} (\theta_{NiFeO_x/Pt} - \theta_{NiFeO_x}) = -0,09$ градусов и $\Delta \delta_{Pt} (\delta_{NiFeO_x/Pt} - \delta_{NiFeO_x}) = 0,22$ градуса (см. кривые 1 на графиках). Зависимость ΔT_{Pt} от длины волны монотонна и близка к нулю в ближнем ИК диапазоне. Напротив, наибольшие изменения $\Delta \theta_{Pt}$ наблюдаются на краях измеряемого спектрального диапазона, и зависимость $\Delta \theta_{Pt}$ от длины волны пересекает ноль на $\lambda \approx 900$ нм. Величина $\Delta \delta_{Pt}$ достигает максимума на $\lambda \approx 900$ нм и пересекает ноль на $\lambda \approx 1200$ нм. Таким образом, нанесение слоя Pt толщиной 5 нм на оксидированную наноплёнку $NiFeO_x$ значительно повлияло на спектральную зависимость её фарадеевского вращения и магнитного кругового дихроизма. Важно отметить, что характер изменения спектральной зависимости УФВ качественно совпадает с разницей между спектрами θ_F наноплёнок пермаллоя, отожжённых при $350\text{ }^\circ\text{C}$ и $425\text{ }^\circ\text{C}$ [кривые 3 и 5 на рисунке 4.5(б)]. Следовательно, в процессе осаждения Pt на $NiFeO_x$ могли измениться степени окисления металлов, входящих в состав материала, что привело к трансформации МО спектра к состоянию, соответствующему меньшей температуре отжига.

Кривые 2 на рисунке 4.11 иллюстрируют газохромный и магнитооптический отклики наноплёнок $NiFeO_x/Pt$ на 0,5 об. % H_2 в азоте. Величина пропускания $\Delta T_{H_2} (T_{NiFeO_x/Pt \text{ после } H_2} - T_{NiFeO_x/Pt \text{ в воздухе}})$ уменьшилась во всём диапазоне длин волн, достигая -7% . Разница $\Delta \theta_{H_2} (\theta_{NiFeO_x/Pt \text{ после } H_2} - \theta_{NiFeO_x/Pt \text{ в воздухе}})$ имела максимальное

положительное значение – 0,05 градуса – на $\lambda = 1040$ нм (см. петлю гистерезиса NiFeO_x/Pt после влияния H₂ на рисунке 4.9), а величина $\Delta\delta_{H_2}$ ($\delta_{NiFeO_x/Pt \text{ после } H_2} - \delta_{NiFeO_x/Pt \text{ в воздухе}}$) имела максимум на $\lambda = 1500$ нм (0,13 градуса). Эффективная постоянная Верде наноплёнки NiFeO_x/Pt была определена для поля $H = 4,2$ кЭ (в насыщении) и длины волны $\lambda = 1040$ нм: в результате воздействия водорода её значение увеличилось с 14,7 °/см·Э до 16,4 °/см·Э. Можно предположить, что наблюдаемые изменения МО отклика обусловлены влиянием слоя Pt или интерфейса («обменного контакта») между Pt и NiFeO_x, так как величина $\Delta\theta_{H_2} @ 1040 \text{ нм} = 0,05^\circ$ близка $\Delta\theta_{Pt} @ 1040 \text{ нм} = -0,04^\circ$, но обратна ей по знаку. Таким образом, если контакт NiFeO_x/Pt деградирует в результате воздействия H₂, влияние вклада слоя Pd в УФВ должно нивелироваться. Однако формы спектральных зависимостей $\Delta\theta_{Pt}$ и $\Delta\theta_{H_2}$ значительно различаются, поэтому положительное изменение $\Delta\theta_{H_2}$ не может быть объяснено деградацией контакта между NiFeO_x и Pt. Вероятнее всего, наблюдаемое магнитооптическое явление $\Delta\theta_{H_2}$ и $\Delta\delta_{H_2}$ обусловлено изменением кислородного окружения атомов магнитных металлов в NiFeO_x, а ΔT_{H_2} – уменьшение коэффициента пропускания – соответствует известному окрашиванию газохромных оксидов при протекании восстановительной реакции, связанному с ростом дефицита кислорода и, как следствие, изменением степени окисления металлов в кристаллической решётке. Стоит отметить, что, как и в случае роста θ_F вследствие отжига, магнитооптический отклик оксидированного пермаллоя на H₂ наблюдался для ближнего инфракрасного спектрального диапазона, что указывает на вероятное изменение магнитного момента ионов Fe²⁺ в октаэдрических позициях кристаллической решётки.

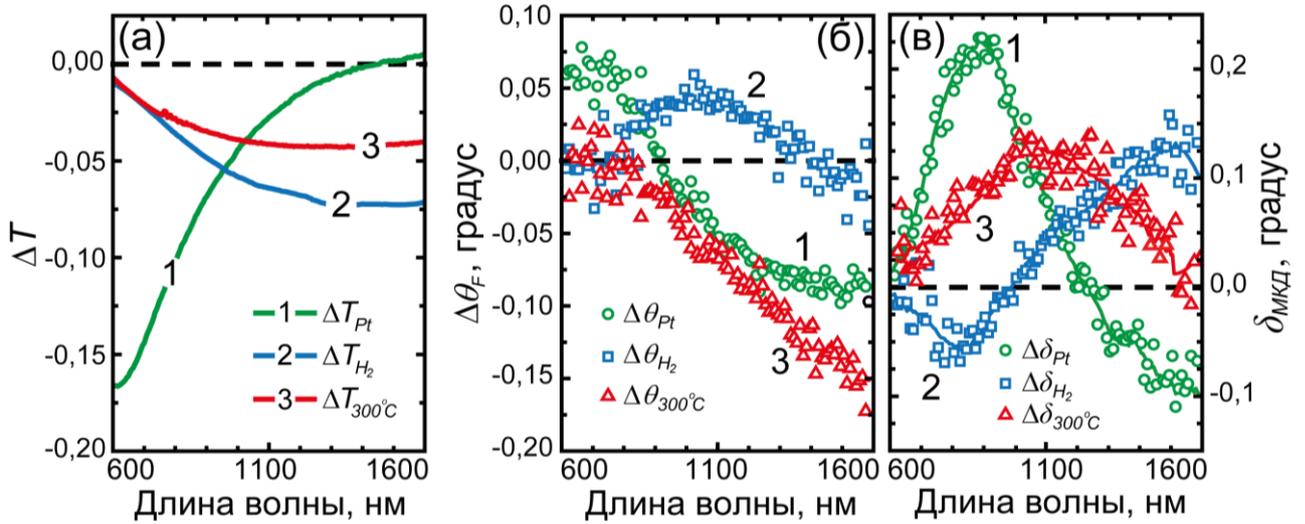


Рисунок 4.11 – Разностные величины (а) коэффициента пропускания, (б) фарадеевского вращения и (в) магнитного кругового дихроизма, обусловленные осаждением слоя Pt (кривые 1,

$$\Delta T, \theta, \delta_{Pt}(T, \theta, \delta_{NiFeO_x/Pt} - T, \theta, \delta_{NiFeO_x})) \text{ на плёнку NiFeO}_x,$$

восстановлением двухслойной системы NiFeO_x/Pt (кривые 2,

$$\Delta T, \theta, \delta_{H_2}(T, \theta, \delta_{NiFeO_x/Pt \text{ после } H_2} - T, \theta, \delta_{NiFeO_x/Pt \text{ в воздухе}})) \text{ и её последующим отжигом}$$

$$\text{(кривые 3, } \Delta T, \theta, \delta_{300^\circ C}(T, \theta, \delta_{NiFeO_x/Pt \text{ после } 300^\circ C} - T, \theta, \delta_{NiFeO_x/Pt \text{ в } H_2}))$$

Установлено, что после восстановления в водороде коэффициент пропускания и МО отклик не изменились: свойства оставались стабильными в течение месяцев, т.е. обратная реакция окисления наноплёнки NiFeO_x/Pt в воздухе не происходила. Можно предположить, что (i) в результате влияния водородосодержащей атмосферы образовались гидроксиды, Fe-O-H связи в которых можно разрушить с помощью высокотемпературного нагрева [179], или (ii) исчезает контакт между NiFeO_x и Pt, и это приводит к ухудшению каталитических свойств платинового слоя. С целью восстановления газочувствительных свойств образца был произведён отжиг восстановленной наноплёнки NiFeO_x/Pt при 300 °С в течение 30 минут и её повторное исследование. Спектральные зависимости $\Delta T_{300^\circ C}(T_{NiFeO_x/Pt \text{ после } 300^\circ C} - T_{NiFeO_x/Pt \text{ в } H_2})$,

$$\Delta \theta_{300^\circ C}(\theta_{NiFeO_x/Pt \text{ после } 300^\circ C} - \theta_{NiFeO_x/Pt \text{ в } H_2})$$

И

$\Delta\delta_{300^\circ\text{C}} (\delta_{\text{NiFeO}_x/\text{Pt после } 300^\circ\text{C}} - \delta_{\text{NiFeO}_x/\text{Pt в H}_2})$ обозначены кривыми 3 на рисунке 4.11.

Отжиг образца привёл к дальнейшему уменьшению пропускания и УФВ. Это объясняется известными фактами: уменьшение θ_F NiFeO_x является признаком увеличения степени окисления магнитных ионов (см. Раздел 4.3), а уменьшение пропускания связано с увеличением коэффициента отражения слоя Pt, вызванным его рекристаллизацией, см. Главу 3 и [A8,A10].

Эксперименты по определению чувствительности к водороду были проведены для всех упомянутых в этом разделе образцов, и детектирование H₂ было реализовано с помощью временного измерения УФВ на длине волны $\lambda = 1100$ нм при подаче в газовую ячейку 0,5 об. % H₂ в N₂. На рисунке 4.12(a) показано, что величина θ_F наноплёнки NiFeO_x без катализатора не изменилась в водороде. Образцы исходного NiFeO_x/Pt и NiFeO_x/Pt, отожжённого при 300 °С после воздействия H₂, обладали МО откликом на водород: их θ_F изменился на 0,05 и 0,02 градуса, соответственно, и стабилизировался через 20 минут после подачи водорода. В случае наноплёнки исходного пермаллоя, покрытой Pt (NiFe/Pt), изменения θ_F не наблюдалось, несмотря на то, что водород растворяется в Pt и других металлах.

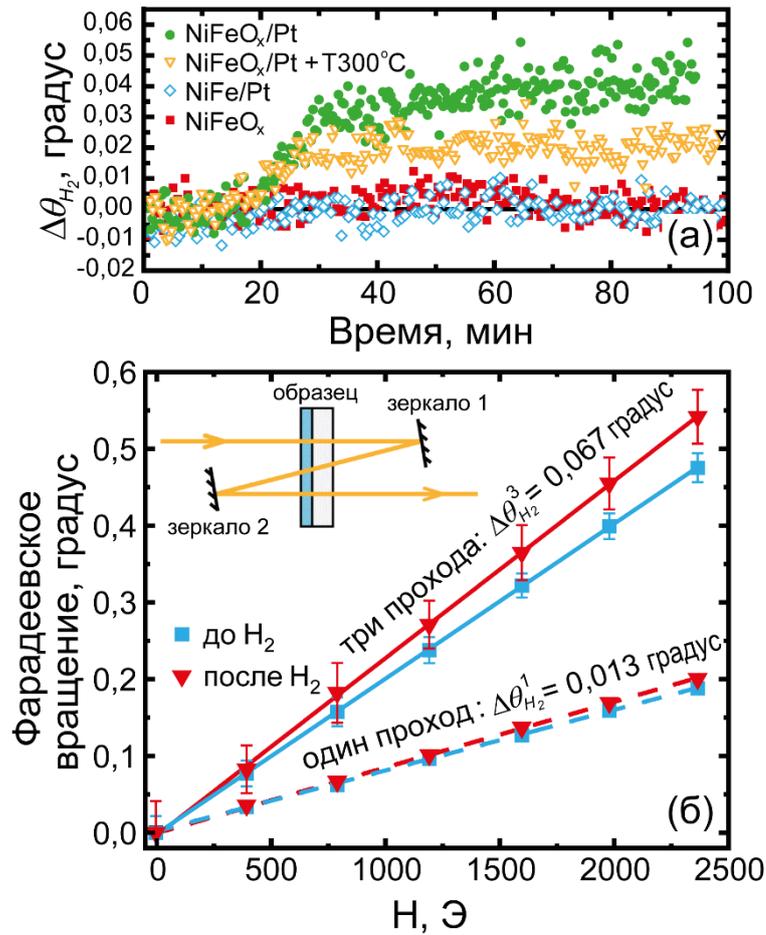


Рисунок 4.12 – (а) Магнитооптический отклик на водород на $\lambda = 1100$ нм наноплёнки $NiFeO_x$, наноплёнки исходного пермаллоя $NiFe$, покрытой Pt , $NiFeO_x/Pt$ и той же наноплёнки $NiFeO_x/Pt$, отожжённой при $300^\circ C$ после восстановления в H_2 . (б) Угол фарадеевского вращения плёнки $NiFeO_x/Pt$ на $\lambda = 1100$ нм 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 МО эффекта, были проведены измерения θ_F в многопроходном режиме [рисунок 4.12(б)]. Для этого была использована трёхпроходная схема, в которой наноплёнка $NiFeO_x/Pt$ была

помещена между двух зеркал (слой алюминия толщиной 100 нм на стеклянной подложке), наклонённых под углом 4 градуса относительно падающего излучения. Их положение друг относительно друга было настроено таким образом, что свет, отражаясь от зеркал, проходил через всю систему и попадал в детектор эллипсометра [см. вставку на рисунке 4.12(б)]. Отметим, что пучок света падал на наноплёнку два раза вдоль нормали к её поверхности и один раз под углом 8 градусов. Отношения величин θ_F , измеренные в трёх- и однопроходном режимах θ_F^3 / θ_F^1 для NiFeO_x/Pt и NiFeO_x/Pt после влияния водорода, составляли $(2,52 \pm 0,09)$ и $(2,69 \pm 0,16)$, соответственно. Наблюдаемое увеличение θ_F свидетельствует о накоплении угла поворота плоскости поляризации света, многократно прошедшего через образец. Таким образом, разница $\Delta\theta_{H_2}$ плёнки NiFeO_x/Pt до и после воздействия H₂, обусловленная изменением МО свойств в водородосодержащей атмосфере, также увеличилась в ≈ 3 раза.

Исследуемые наноплёнки NiFeO_x могут обладать поведением, характерным для газохромного оксида WO₃ (см. Главу 2): в водороде меняется кислородное окружение атомов металлов в материале, что приводит к изменению их степени окисления и магнитных моментов. Важно отметить, что, в отличие от окрашивания WO₃ в водороде, являющегося обратимым, в атмосферном воздухе не происходило газохромного и «гиротропного» осветления NiFeO_x. В случае оксида вольфрама – амфотерного оксида – существует возможность образования бронзы H_xWO₃ с подвижными атомами/ионами водорода в кристаллической структуре и последующего формирования кислородных вакансий с уходом из материала воды, что сопровождается увеличением оптического поглощения (см. Раздел 1.1.4). В воздухе, не содержащем водород, возможно встраивание кислорода на место вакансий и, соответственно, обесцвечивание WO₃. В свою очередь, вероятно сформированные в наноплёнке оксидированного пермаллоя гидроксиды железа (II) и (III) разлагаются с образованием воды при довольно высоких температурах 400-500 °С ввиду сильных Fe-O-H связей и после прокаливания не способны вновь гидратироваться [179]. Другой причиной необратимости изменения магнитооптических свойств переходного слоя NiFeO_x может быть наличие на

поверхности шпинели NiFe_2O_4 , которая, вероятно, препятствует проникновению кислорода из атмосферы в объём. Следует отметить, что NiFe_2O_4 также используется в качестве резистивного чувствительного материала для детектирования различных газов-восстановителей [180,181].

Заключение по Главе 4

В первой части Главы проведено исследование структурных, магнитных, оптических и магнитооптических свойств наноплёнок пермаллоя в их оксидированном состоянии. Установлено, что:

- в результате окисления на исходно гладкой поверхности наноплёнки пермаллоя образуется разупорядоченная наноструктура из кристаллитов;
- после отжига исходно магнитомягких наноплёнок пермаллоя формируются магнитожёсткие оксидные кристаллические фазы с осью трудного намагничивания, направленной перпендикулярно плоскости плёнки;
- магнитооптическая добротность оксидированных при оптимальной температуре отжига наноплёнок пермаллоя возрастает в ближней инфракрасной области спектра более чем на порядок.

Вторая часть Главы посвящена изучению влияния водорода на оптические и магнитооптические свойства оксидированных наноплёнок пермаллоя, покрытых слоем платинового катализатора. В результате исследования сделаны следующие выводы:

- Плёнки оксидированного пермаллоя, не покрытые катализатором, и плёнки исходного пермаллоя, покрытые слоем платинового катализатора, не обладают откликом на водород. Спектры пропускания, фарадеевского вращения и магнитного кругового дихроизма тонких плёнок оксидированного пермаллоя с нанесённым на них катализатором Pt существенно меняются в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Наблюдаемая трансформация

магнитооптических спектров может быть связана с изменением кислородного окружения магнитных атомов в оксиде, т.е. ростом дефицита кислорода и соответствующим изменением степени окисления магнитных атомов в кристаллической решётке.

- После воздействия водорода оптические и магнитооптические свойства наноплёнок оксидированного пермаллоя, покрытых слоем платинового катализатора, остаются стабильными на протяжении нескольких месяцев в комнатных условиях.

- Показано, что изменение величины фарадеевского вращения оксидированных наноплёнок пермаллоя, вызванное влиянием водорода, кратно увеличивается в режиме многопроходности. Это свидетельствует о наблюдении невзаимного магнитооптического явления, т.е. газогирохромизма.

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 оптического отклика на H_2 . Продемонстрирована возможность многократного формирования наноструктур Pd/PdO в области предыдущего лазерного воздействия после восстановления PdO в водороде, при этом время отклика не изменяется для выбранной концентрации H_2 .

3. Для термически окисленных 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.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю Барышеву Александру Валерьевичу за постановку интересных научных задач и плодотворные обсуждения, своим коллегам из оптической лаборатории ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова»: Сгибневу Евгению Михайловичу, Шелаеву Артёму Викторовичу, Быкову Игорю Валентиновичу, Афанасьеву Константину Николаевичу, Тананаеву Петру Николаевичу, Янковскому Георгию Марковичу и работавшим ранее в коллективе Корниенко Владимиру Владимировичу и Помозову Александру Романовичу за бесценный научный опыт и помощь в освоении экспериментальных методов.

Благодарю Родионова Илью Анатольевича и других сотрудников НОЦ «Функциональные Микро/Наносистемы» МГТУ им. Н.Э. Баумана за изготовление образцов, исследованных в Главах 2 и 3 диссертационной работы; группу Дорофеевко Александра Викторовича за соавторство и полезные научные дискуссии.

Я признательна коллективу лаборатории фотоники и спинтроники кафедры физики колебаний физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, особенно Пятакову Александру Павловичу и Николаевой Елене Петровне, за образование и научное руководство в студенческие годы, которые положили начало моему научному пути.

При работе над настоящей диссертацией большую роль сыграла поддержка со стороны моей семьи, близких и друзей, за что им отдельная благодарность.

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.**, Бабурин А.С., Амирасланов А.Ш., Лотков Е.С., Пухов А.А., Родионов И.А., Барышев А.В., Дорофеев 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 литературы

1. A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: Prospects and challenges / V.M. Avargani [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, № 9. — С. 1775.
3. Dynamic optical properties of metal hydrides / K.J. 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, № 6. — С. 2442–2465.
5. Room-temperature optical detection of hydrogen gas using palladium nano-islands / A.J. Corso [et al.] // *International Journal of Hydrogen 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.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2022. — Т. 368. — С. 132242.
8. Звездин А.К. Магнитооптика тонких пленок / А.К. Звездин, В.А. Котов. — Москва: 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 / P.-C. Chang [et al.] // *Communications Chemistry*. — 2019. — Т. 2, № 1. — С. 89.
12. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации, 2021.
13. Hydrogen sensors—a review / T. Hübert [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2011. — Т. 157, № 2. — С. 329–352.
14. Hosseini S.E. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development / S.E. Hosseini, M.A. Wahid // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2016. — Т. 57. — С. 850–866.
15. Gasochromic Hydrogen Sensors: Fundamentals, Recent Advances, and Perspectives / H. Liu [et al.] // *Sensors & Materials*. — 2023. — Т. 35, № 1. — С. 39-73.
16. Critical Sensing Modalities for Hydrogen: Technical Needs and Status of the Field to Support a Changing Energy Landscape / T.M. Swager [et al.] // *ACS sensors*. — 2024. — Т. 9, № 5. — С. 2205-2227.
17. Chemiresistive hydrogen sensors: fundamentals, recent advances, and challenges / W.-T. Koo [et al.] // *ACS nano*. — 2020. — Т. 14, № 11. — С. 14284–14322.
18. Chauhan P.S. Hydrogen gas sensing methods, materials, and approach to achieve parts per billion level detection: A review / P.S. Chauhan, S. Bhattacharya // *International journal of hydrogen energy*. — 2019. — Т. 44, № 47. — С. 26076–26099.
19. Mishra V. Sensitivity, response and recovery time of SnO₂ based thick-film sensor array for H₂, CO, CH₄ and LPG / V. Mishra, R. Agarwal // *Microelectronics Journal*. — 1998. — Т. 29, № 11. — С. 861–874.
20. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays / F. Favier [et al.] // *Science*. — 2001. — Т. 293, № 5538. — С. 2227–2231.

21. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors / C. Wang [et al.] // *sensors*. — 2010. — Т. 10, № 3. — С. 2088–2106.
22. Yamazoe N. Oxide semiconductor gas sensors / N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano // *Catalysis Surveys from Asia*. — 2003. — Т. 7. — С. 63–75.
23. Miller D.R. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review / D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2014. — Т. 204. — С. 250–272.
24. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review / Z. Li [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2018. — Т. 43, № 45. — С. 21114–21132.
25. Coloration mechanism in gasochromic thin films through the analysis of a complex refractive index / M. Mazur [et al.] // *Applied Optics*. — 2023. — Т. 62, № 7. — С. B156–B163.
26. Gasochromic switching of reactively sputtered molybdenumoxide films: a correlation between film properties and deposition pressure / J. Okumu [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — Т. 515, № 4. — С. 1327–1333.
27. Hodgkinson J. Optical gas sensing: a review / J. Hodgkinson, R.P. Tatam // *Measurement science and technology*. — 2012. — Т. 24, № 1. — С. 012004.
28. Tittl A. Plasmonic gas and chemical sensing / A. Tittl, H. Giessen, N. Liu // *Nanophotonics*. — 2014. — Т. 3, № 3. — С. 157–180.
29. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 3 / под ред. Ю.Д. Третьякова. — Москва: Издательский центр «Академия», 2007. — 352 с.
30. Боков В.А. Физика магнетиков: Учеб. пособие для вузов / В.А. Боков. — Санкт-Петербург: Невский диалект, 2002. — 272 с.
31. Influence of oxygen gas concentration on hydrogen sensing of Pt/WO₃ thin film prepared by sol-gel process / Y. Yamaguchi [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2015. — Т. 216. — С. 394–401.
32. Fast hydrogen diffusion induced by hydrogen pre-split for gasochromic based optical hydrogen sensors / H. Wang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2019. — Т. 44, № 29. — С. 15665–15676.

33. Fast responding and highly reversible gasochromic H₂ sensor using Pd-decorated amorphous WO₃ thin films / S.H. Cho [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. — 2022. — T. 446. — C. 136862.
34. Low-cost fiber optic hydrogen gas detector using guided-wave surface-plasmon resonance in chemochromic thin films / D.K. Benson [et al.] // *Advanced Sensors and Monitors for Process Industries and the Environment*: — 1999. — T. 3535. — C. 185–202.
35. A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide / S. Sekimoto [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2000. — T. 66, № 1–3. — C. 142–145.
36. A fiber-optic hydrogen gas sensor with low propagation loss / T. Watanabe [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2010. — T. 145, № 2. — C. 781–787.
37. Characteristics of highly sensitive hydrogen sensor based on Pt-WO₃/Si microring resonator / S. Matsuura [et al.] // *Sensors*. — 2019. — T. 20, № 1. — C. 96.
38. Çoban Ö. Platinum activated WO₃ optical hydrogen sensors / Ö. Çoban, E. Gür, S. Tüzemen // *Materials Today: Proceedings*. — 2021. — T. 46. — C. 6913–6915.
39. A brief overview of electrochromic materials and related devices: A nanostructured materials perspective / A.V. Shchegolkov [et al.] // *Nanomaterials*. — 2021. — T. 11, № 9. — C. 2376.
40. Von Rottkay K. Optical indices of electrochromic tungsten oxide / K. Von Rottkay, M. Rubin, S.-J. Wen // *Thin Solid Films*. — 1997. — T. 306, № 1. — C. 10–16.
41. Granqvist C.G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998 / C.G. Granqvist // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2000. — T. 60, № 3. — C. 201–262.
42. Investigation on the coloring and bleaching processes of WO_{3-x} photochromic thin films / M. Bourdin [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2020. —

- T. 8, № 27. — C. 9410–9421.
43. The role of water in gasochromic WO_3 films / A. Georg [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2001. — T. 384, № 2. — C. 269–275.
 44. Tournier G. Influence of oxygen concentration in the carrier gas on the response of tin dioxide sensor under hydrogen and methane / G. Tournier, C. Pijolat // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1999. — T. 61, № 1–3. — C. 43–50.
 45. Hyodo T. Effects of surface modification of noble-metal sensing electrodes with Au on the hydrogen-sensing properties of diode-type gas sensors employing an anodized titania film / T. Hyodo, T. Yamashita, Y. Shimizu // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2015. — T. 207. — C. 105–116.
 46. Ashrit P. *Transition metal oxide thin film - based chromogenics and devices* / P. Ashrit. — Elsevier, 2017. — 357 c.
 47. Defect calculations in semiconductors through a dielectric-dependent hybrid DFT functional: The case of oxygen vacancies in metal oxides / M. Gerosa [et al.] // *The Journal of chemical physics*. — 2015. — T. 143, № 13. — C. 134702.
 48. Anisotropic effects of oxygen vacancies on electrochromic properties and conductivity of γ -monoclinic WO_3 / M. Gerosa [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — T. 120, № 21. — C. 11716–11726.
 49. Wang F. Semiconductor-to-metal transition in WO_{3-x} : Nature of the oxygen vacancy / F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni // *Physical Review B*. — 2011. — T. 84, № 7. — C. 073103.
 50. Optical properties of nanocrystalline WO_3 and WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering / M.B. Johansson [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — T. 115 — C. 213510.
 51. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films / E. Ozkan [et al.] // *Solar energy materials and solar cells*. — 2003. — T. 79, № 4. — C. 439–448.
 52. Triana C.A. Electrochromism and small-polaron hopping in oxygen deficient and lithium intercalated amorphous tungsten oxide films / C.A. Triana,

- C.-G. Granqvist, G.A. Niklasson // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — T. 118, № 2. — C. 024901.
53. Influence of defect structure on colour tunability and magneto optical behaviour of WO_3 nanoforms / Kriti [et al.] // *RSC advances*. — 2019. — T. 9, № 36. — C. 20536–20548.
54. Nanostructure conversion and enhanced photoluminescence of vacancy engineered substoichiometric tungsten oxide nanomaterials / B.B. Wang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2021. — T. 262. — C. 124311.
55. Spectroscopic ellipsometry characterization of electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition / I. Valyukh [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2010. — T. 94, № 5. — C. 724–732.
56. Rao M.C. Optical properties of vacuum evaporated WO_3 thin films / M.C. Rao, O.M. Hussain // *Research Journal of chemical sciences*. — 2011. — T. 2231. — C. 606X.
57. Polaron transitions in charge intercalated amorphous tungsten oxide thin films / M.F. Saenger [et al.] // *physica status solidi (a)*. — 2008. — T. 205, № 4. — C. 914–917.
58. Tunable Optical Constants of Aluminum Tungsten Bronzes in Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films / K. Song [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2023. — T. 127, № 36. — C. 18036–18042.
59. Ghosh R. Optical properties and aging of gasochromic WO_3 / R. Ghosh, M.B. Baker, R. Lopez // *Thin Solid Films*. — 2010. — T. 518, № 8. — C. 2247–2249.
60. Johnson P.B. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd / P.B. Johnson, R.W. Christy // *Physical review B*. — 1974. — T. 9, № 12. — C. 5056.
61. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices / A.D. Rakić [et al.] // *Applied optics*. — 1998. — T. 37, № 22. — C. 5271–5283.
62. Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* / H. Fujiwara. — John Wiley & Sons, Ltd, 2007. — 369 c.

63. Determination of optical constants including surface characteristics of optically thick nanostructured Ti films: analyzed by spectroscopic ellipsometry / J. Jaiswal [et al.] // *Applied Optics*. — 2016. — T. 55, № 29. — C. 8368–8375.
64. Fiber optic hydrogen sensors with sol–gel WO₃ coatings / M. Yang [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2012. — T. 166. — C. 632–636.
65. Recent advances in optical hydrogen sensor including use of metal and metal alloys: A review / A.K. Pathak [et al.] // *Photonics*. — 2023. — T. 10. — C. 122.
66. Hydrogen sensor based on metallic photonic crystal slabs / D. Nau [et al.] // *Optics letters*. — 2010. — T. 35, № 18. — C. 3150–3152.
67. A novel hydrogen sensor based on a guided-mode resonance filter / Y.-M. Lin [et al.] // *IEEE Sensors Journal*. — 2020. — T. 21, № 3. — C. 2798–2804.
68. Sahoo P.K. High sensitivity guided-mode-resonance optical sensor employing phase detection / P.K. Sahoo, S. Sarkar, J. Joseph // *Scientific reports*. — 2017. — T. 7, № 1. — C. 7607.
69. Chirped guided-mode resonance biosensor / G.J. Triggs [et al.] // *Optica*. — 2017. — T. 4, № 2. — C. 229–234.
70. Machine learning for optical gas sensing: a leaky-mode humidity sensor as example / V.V. Kornienko [et al.] // *IEEE Sensors Journal*. — 2020. — T. 20, № 13. — C. 6954–6963.
71. Machine learning approach to data processing of TFBG-assisted SPR sensors / E.D. Chubchev [et al.] // *Journal of Lightwave Technology*. — 2022. — T. 40, № 9. — C. 3046–3054.
72. Inverse designed plasmonic metasurface with parts per billion optical hydrogen detection / F.A.A. Nugroho [et al.] // *Nature Communications*. — 2022. — T. 13, № 1. — C. 5737.
73. Baryshev A.V. Efficiency of optical sensing by a plasmonic photonic-crystal slab / A.V. Baryshev, A.M. Merzlikin, M. Inoue // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2013. — T. 46. — C. 125107.
74. Fano resonances in photonics / M.F. Limonov [et al.] // *Nature photonics*. —

2017. — T. 11, № 9. — C. 543–554.
75. High-Q supercavity modes in subwavelength dielectric resonators / M.V. Rybin [et al.] // *Physical review letters*. — 2017. — T. 119, № 24. — C. 243901.
76. Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications / D.O. Ignatyeva [et al.] // *Scientific reports*. — 2016. — T. 6, № 1. — C. 28077.
77. Merzlikin A.M. Magneto-optical device based on polarization sensitivity for perspective biosensing applications / A.M. Merzlikin, E.V. Kuznetsov, A.V. Baryshev // *IEEE Sensors Journal*. — 2018. — T. 18, № 14. — C. 5732–5738.
78. Dielectric-loaded plasmonic waveguide in the visible spectral range / P.N. Melentiev [et al.] // *Laser Physics Letters*. — 2017. — T. 14, № 12. — C. 126201.
79. Nayeri M. The transport and optical sensing properties of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ semiconducting transition metal dichalcogenides / M. Nayeri, M. Moradinasab, M. Fathipour // *Semiconductor Science and Technology*. — 2018. — T. 33, № 2. — C. 025002.
80. Deb S.K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications / S.K. Deb // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2008. — T. 92, № 2. — C. 245–258.
81. Evidence of localized water molecules and their role in the gasochromic effect of WO₃ nanowire films / J.Y. Luo [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — T. 113, № 36. — C. 15877–15881.
82. Rational construction of oxygen vacancies onto tungsten trioxide to improve visible light photocatalytic water oxidation reaction / Y. Wang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2018. — T. 239. — C. 398–407.
83. Raman spectroscopic studies of gasochromic α -WO₃ thin films / S.-H. Lee [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2001. — T. 46, № 13–14. — C. 1995–1999.
84. Mechanism of the gasochromic coloration of porous WO₃ films / A. Georg [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2000. — T. 127, № 3–4. — C. 319–328.

85. Deb S.K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide / S.K. Deb // *Philosophical Magazine*. — 1973. — Т. 27, № 4. — С. 801–822.
86. Цикмач П.Д. Электрохромизм и локализация носителей заряда в триоксиде вольфрама / П.Д. Цикмач. — Рига: Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. Петра Стучки, Научно-исследовательский институт физики твердого тела, 1985.
87. Клеперис Я.Я. Природа центров окраски и механизм их образования в триоксиде вольфрама / Я.Я. Клеперис. — Рига: Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. Петра Стучки, Научно-исследовательский институт физики твердого тела, 1983.
88. Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. науч. трудов. — Рига: Латв. гос. ун-т им. Петра Стучки, 1981. — 157 с.
89. Gavrilyuk A.I. Nature of the Defects Induced by Photoinjection of Hydrogen in Transition Metal Oxides: On the example of WO_3 thin films / A.I. Gavrilyuk // *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*. — 2000. — С. 427–438.
90. One-pot preparation of crystalline-amorphous double-layer structured WO_3 films and their electrochromic properties / H. Qu [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2014. — Т. 148. — С. 46–52.
91. Tritthart U. Nature of the optical absorption band in amorphous H_xWO_3 thin films / U. Tritthart, W. Gey, A. Gavrilyuk // *Electrochimica Acta*. — 1999. — Т. 44, № 18. — С. 3039–3049.
92. Colouration process of colloidal tungsten oxide nanoparticles in the presence of hydrogen gas / N.T. Garavand [et al.] // *Applied surface science*. — 2012. — Т. 258, № 24. — С. 10089–10094.
93. Аззам Р.М. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р.М. Аззам, Н.М. Башара. — Москва: Мир, 1981. — 584 с.
94. Guide to Using WVASE: Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software. — J.A. Woollam Co., Inc., 2012.

95. Ахманов С.А. Физическая оптика: Учебник. 2-е изд. / С.А. Ахманов, С.Ю. Никитин. — Москва: Наука, 2004. — 656 с.
96. Матвеев А.Н. Оптика: Учеб. пособие для физ. спец. вузов / А.Н. Матвеев. — Москва: Высшая школа, 1985. — 351 с.
97. Jellison Jr G.E. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region / G.E. Jellison Jr, F.A. Modine // Applied Physics Letters. — 1996. — Т. 69, № 3. — С. 371–373.
98. Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics / A.S. Ferlauto [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2002. — Т. 92, № 5. — С. 2424–2436.
99. Vacancy defects induced changes in the electronic and optical properties of NiO studied by spectroscopic ellipsometry and first-principles calculations / K.O. Egbo [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2020. — Т. 128, № 13. — С. 135705.
100. Spectroscopic ellipsometry characterization of $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ films using the Cody–Lorentz parameterized model / J. Price [et al.] // Applied Physics Letters. — 2004. — Т. 85, № 10. — С. 1701–1703.
101. Likhachev D.V. Modified Tauc–Lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap / D.V. Likhachev, N. Malkova, L. Poslavsky // Thin Solid Films. — 2015. — Т. 589. — С. 844–851.
102. Markel V.A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial / V.A. Markel // JOSA A. — 2016. — Т. 33, № 7. — С. 1244–1256.
103. Hydrogenation and dehydrogenation processes of palladium thin films measured in situ by spectroscopic ellipsometry / Y. Yamada [et al.] // Solar energy materials and solar cells. — 2009. — Т. 93, № 12. — С. 2143–2147.
104. Nishizawa K. Low-temperature chemical fabrication of Pt- WO_3 gasochromic switchable films using UV irradiation / K. Nishizawa, Y. Yamada, K. Yoshimura // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2017. — Т. 170. —

- C. 21–26.
105. 2-D WO₃ decorated with Pd for rapid gasochromic and electrical hydrogen sensing / S.S. Kalanur [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2017. — Т. 42, № 26. — С. 16901–16908.
 106. Okazaki S. Temperature dependence and degradation of gasochromic response behavior in hydrogen sensing with Pt/WO₃ thin film / S. Okazaki, S. Johjima // *Thin Solid Films*. — 2014. — Т. 558. — С. 411–415.
 107. Griessen R. Thermodynamics of the hybrid interaction of hydrogen with palladium nanoparticles / R. Griessen, N. Strohhfeldt, H. Giessen // *Nature materials*. — 2016. — Т. 15, № 3. — С. 311–317.
 108. Wadell C. Plasmonic hydrogen sensing with nanostructured metal hydrides / C. Wadell, S. Syrenova, C. Langhammer // *ACS nano*. — 2014. — Т. 8, № 12. — С. 11925–11940.
 109. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1 / А.А. Кубасов. — Москва: Изд-во Московского университета, 2004. — 157 с.
 110. Optical properties of Pd thin films exposed to hydrogen studied by transmittance and reflectance spectroscopy / J.I. Avila [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Т. 107. — С. 023504.
 111. Room-temperature sensing performance of hydrogen using palladium-based film by optical setup / Y. Yao [et al.] // *Optica Applicata*. — 2020. — Т. 50, № 4. — С. 649-661.
 112. Darmadi I. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors—Current limitations and strategies for their mitigation / I. Darmadi, F.A.A. Nugroho, C. Langhammer // *ACS sensors*. — 2020. — Т. 5, № 11. — С. 3306–3327.
 113. TEM–XRD analysis of PdO particles on TiO₂ support for chemochromic detection of hydrogen / N. Mohajeri [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2010. — Т. 144, № 1. — С. 208–214.
 114. Mohajeri N. TG/DTA of hydrogen reduction kinetics of TiO₂ supported PdO chemochromic pigments / N. Mohajeri, T. Ali, J. Baik // *Thermochimica acta*.

- 2011. — Т. 518, № 1–2. — С. 119–122.
115. Wearable colorimetric sensing fiber based on polyacrylonitrile with PdO@ZnO hybrids for the application of detecting H₂ leakage / S.-H. Hwang [et al.] // *Textile Research Journal*. — 2020. — Т. 90, № 19–20. — С. 2198–2211.
116. Integrating plasmonic nanostructures with natural photonic architectures in Pd-modified Morpho butterfly wings for sensitive hydrogen gas sensing / J. He [et al.] // *RSC advances*. — 2018. — Т. 8, № 57. — С. 32395–32400.
117. Design principles for sensitivity optimization in plasmonic hydrogen sensors / F. Sterl [et al.] // *ACS sensors*. — 2020. — Т. 5, № 4. — С. 917–927.
118. Effect of morphology of ZnO on colorimetric hydrogen sensitivity of PdO@ZnO hybrids / S.H. Hong [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2024. — Т. 57. — С. 717–726.
119. Enhanced colorimetric detection of hydrogen using PdO-decorated ZnO covered with a metal-organic framework membrane / S.H. Hua [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2022. — Т. 47, № 93. — С. 39687–39699.
120. Ion-beam assisted laser fabrication of sensing plasmonic nanostructures / A. Kuchmizhak [et al.] // *Scientific reports*. — 2016. — Т. 6, № 1. — С. 19410.
121. Laser thermochemical high-contrast recording on thin metal films / E.A. Shakhno [et al.] // *Nanomaterials*. — 2020. — Т. 11, № 1. — С. 67.
122. Veiko V.P. Laser-induced local oxidation of thin metal films: physical fundamentals and applications / V.P. Veiko, A.G. Poleshchuk // *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies*. — Springer, 2014. — С. 149–171.
123. Шалыгина Е.Е. Линейные магнитооптические эффекты в ферромагнетиках в отражённом свете / Е.Е. Шалыгина, В.Е. Зубов, Т.Б. Шапаева. — Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2016. — 23 с.
124. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. — Москва: Изд-во Московского университета, 1976. — 367 с.
125. Magnetic photonic crystals / I.L. Lyubchanskii [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2003. — Т. 36. — С. R277–R287.

126. Magneto-optic spectra and the dielectric tensor elements of bismuth-substituted iron garnets at photon energies between 2.2-5.2 eV / S. Wittekoek [et al.] // *Physical review B*. — 1975. — T. 12, № 7. — C. 2777.
127. Optical and magneto-optical properties of Bi-substituted yttrium iron garnets prepared by metal organic decomposition / E. Jesenska [et al.] // *Optical Materials Express*. — 2016. — T. 6, № 6. — C. 1986–1997.
128. Shinde P.V. Magnetic gas sensing: working principles and recent developments / P.V. Shinde, C.S. Rout // *Nanoscale Advances*. — 2021. — T. 3, № 6. — C. 1551–1568.
129. Maksymov I.S. Magneto-electronic hydrogen gas sensors: A critical review / I.S. Maksymov, M. Kostylev // *Chemosensors*. — 2022. — T. 10, № 2. — C. 49.
130. Interplay of surface resonances in one-dimensional plasmonic magnetophotonic crystal slabs / A.V. Baryshev [et al.] // *Physical Review B*. — 2012. — T. 85. — C. 205130.
131. Sensing of surface and bulk refractive index using magnetophotonic crystal with hybrid magneto-optical response / D. Ignatyeva [et al.] // *Sensors*. — 2021. — T. 21, № 6. — C. 1984.
132. Refractive index sensor based on magnetoplasmonic crystals / A.A. Grunin [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2016. — T. 415. — C. 72–76.
133. Bismuth-substituted Iron Garnet Films for Magnetophotonics: Part B–Devices and Applications / A.A. Voronov [et al.] // *Inorganic and Organic Thin Films: Fundamentals, Fabrication and Applications*. — 2021. — T. 1. — C. 161–197.
134. One-dimensional magnetophotonic crystals with magneto-optical double layers / V.N. Berzhansky [et al.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2016. — T. 123, № 5. — C. 744–751.
135. *Integrated Imaging and Vision Techniques for Industrial Inspection* / Z. Liu [et al.], 2015.
136. Killinger D.K. *Optical and Laser Remote Sensing: T. 39* / D.K. Killinger,

- A. Mooradian. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1983. — 385 c.
137. Yamane H. Magneto-optical surface plasmon resonances on perpendicular magnetic thin films consisting of CoPt/ZnO/Ag stacked nanolayers / H. Yamane // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2021. — T. 60, № SC. — C. SCCG01.
138. Antonov V. *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids* / V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko. — Kluwer Academic Publishers, 2004. — 528 c.
139. Oxidation of NiFe (20 wt.%) thin films / W. Brückner [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. — 2001. — T. 86, № 3. — C. 272–275.
140. Fitzsimmons M.R. Surface oxidation of permalloy thin films / M.R. Fitzsimmons, T.J. Silva, T.M. Crawford // *Physical Review B*. — 2006. — T. 73, № 1. — C. 014420.
141. The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron / L. Yuan [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. — 2012. — T. 177, № 3. — C. 327–336.
142. Borelli N.F. Magneto-optic properties of magnetite films / N.F. Borrelli, J.A. Murphy // *Journal of Applied Physics*. — 1971. — T. 42, № 3. — C. 1120–1123.
143. Magneto-optical properties of iron oxide films / T. Tepper [et al.] // *Journal of applied physics*. — 2003. — T. 93, № 10. — C. 6948–6950.
144. Zanmarchi G. Infrared faraday rotation in ferrites / G. Zanmarchi, P.F. Bongers // *Journal of Applied Physics*. — 1969. — T. 40, № 3. — C. 1230–1231.
145. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites / Y.A. Barnakov [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2004. — T. 65. — C. 1005–1010.
146. Anomalies in hysteresis properties of Fe₂₀Ni₈₀/Tb-Co films with unidirectional anisotropy / N.A. Kulesh [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2015. — T. 577. — C. 1–5.
147. Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphological, Optical and

- Magnetic Properties of NiFe_2O_4 Thin Films / A.R. Chavan [et al.] // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2018. — T. 31, № 9. — C. 2949–2958.
148. Gu B.X. Magnetic properties and magneto-optical effect of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nanostructured films / B.X. Gu // Applied physics letters. — 2003. — T. 82, № 21. — C. 3707–3709.
149. Heck C. Magnetic materials and their applications / C. Heck. — London: Butterworths, 2013. — 770 c.
150. Thin-film inductive heads / A. Chiu [et al.] // IBM journal of research and development. — 1996. — T. 40, № 3. — C. 283–300.
151. Zorlu O. An orthogonal fluxgate-type magnetic microsensor with electroplated Permalloy core / O. Zorlu, P. Kejik, R.S. Popovic // Sensors and Actuators A: Physical. — 2007. — T. 135, № 1. — C. 43–49.
152. Schuhl A. Low-field magnetic sensors based on the planar Hall effect / A. Schuhl, F.N. Van Dau, J.R. Childress // Applied physics letters. — 1995. — T. 66, № 20. — C. 2751–2753.
153. Giant magnetoimpedance biosensor for ferrogel detection: Model system to evaluate properties of natural tissue / G.V. Kurlyandskaya [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — T. 106, № 19.
154. Dynamics of the Bloch point in an asymmetric permalloy disk / M.-Y. Im [et al.] // Nature communications. — 2019. — T. 10, № 1. — C. 593.
155. Broad band infrared modulation using spintronic-plasmonic metasurfaces / G. Armelles [et al.] // Nanophotonics. — 2019. — T. 8, № 10. — C. 1847–1854.
156. Magnetization-induced chirality in second harmonic generation response of U-shaped permalloy nanostructures / I.A. Kolmychek [et al.] // Physical Review B. — 2019. — T. 99, № 4. — C. 045435.
157. Permalloy-based magnetoplasmonic crystals for sensor applications / V.K. Belyaev [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — T. 482. — C. 292–295.
158. $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ Thickness Optimization of Magnetoplasmonic Crystals for Magnetic

- Field Sensing / D.V. Murzin [et al.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2024. — C. 115552.
159. Reinhardt K. *Handbook of silicon wafer cleaning technology* / K. Reinhardt, K. Werner. — William Andrew, 2008.
160. Crystalline to amorphous transition and band structure evolution in ion-damaged silicon studied by spectroscopic ellipsometry / P.K. Giri [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — T. 90, № 2. — C. 659–669.
161. Upadhyay S.B. Enhanced acetone response in co-precipitated WO_3 nanostructures upon indium doping / S.B. Upadhyay, R.K. Mishra, P.P. Sahay // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2015. — T. 209. — C. 368–376.
162. Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design / G. Zhuang [et al.] // *Sci. China Mater.* — 2020. — T. 63, № 11. — C. 2089–2118.
163. Stoneham A.M. Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids / A.M. Stoneham // *Reviews of Modern Physics*. — 1969. — T. 41, № 1. — C. 82.
164. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах: Т. 2 / А.М. Стоунхэм. — Москва: Мир, 1978. — 359 с.
165. Li Z. Reactivity of hydrogen species on oxide surfaces / Z. Li, W. Huang // *Science China Chemistry*. — 2021. — T. 64. — C. 1076–1087.
166. First-principles study of bulk and surface oxygen vacancies in SrTiO_3 crystal / V.E. Alexandrov [et al.] // *The European Physical Journal B*. — 2009. — T. 72. — C. 53–57.
167. Albanese E. H_2O Adsorption on WO_3 and WO_{3-x} (001) Surfaces / E. Albanese, C. Di Valentin, G. Pacchioni // *ACS applied materials & interfaces*. — 2017. — T. 9, № 27. — C. 23212–23221.
168. Enhancement of gasochromic response to hydrogen of WO_3 thin films by post-process modification and catalyst selection / M. Mazur [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2024. — T. 79. — C. 802–813.
169. Response kinetics of a fiber-optic gas sensor using Pt/WO_3 thin film to hydrogen

- / N. Matsuyama [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2009. — T. 517, № 16. — C. 4650–4653.
170. Size-dependent phononic properties of PdO nanocrystals probed by nanoscale optical thermometry / R. Bardhan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — T. 117. — C. 21558–21568.
171. Nilsson P.O. Optical properties of PdO in the range of 0.5-5.4 eV / P.O. Nilsson // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1979. — T. 12, № 7. — C. 1423.
172. Prins R. Hydrogen spillover. Facts and fiction / R. Prins // *Chemical reviews*. — 2012. — T. 112, № 5. — C. 2714–2738.
173. Nature of the two-step temperature-programmed decomposition of PdO supported on alumina / X. Chen [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. — 2014. — T. 475. — C. 420–426.
174. Study of the solid-state synthesis of nickel ferrite (NiFe_2O_4) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy / C. Cherpin [et al.] // *Materials*. — 2021. — T. 14, № 10. — C. 2557.
175. Yadav A.K. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy / A.K. Yadav, P. Singh // *RSC advances*. — 2015. — T. 5, № 83. — C. 67583–67609.
176. Gaugitsch M. Optimization of a magneto-optical light modulator-Part II: modeling and measurement of Faraday and Kerr effects / M. Gaugitsch, H. Hauser // *Journal of lightwave technology*. — 1999. — T. 17, № 12. — C. 2645–2657.
177. A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites / W.F.J. Fontijn [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1999. — T. 85, № 8. — C. 5100–5105.
178. Magneto-optical spectra of 3d ions in spinel ferrites and weak ferromagnets / G.S. Krinchik [et al.] // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 1977. — T. 45. — C. 366.
179. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах / Н.Я. Турова. — Москва: Высший химический колледж РАН, 1997. — 115 с.

180. Satyanarayana L. Nanosized spinel NiFe_2O_4 : a novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air / L. Satyanarayana, K.M. Reddy, S.V. Manorama // *Materials Chemistry and Physics*. — 2003. — T. 82, № 1. — C. 21–26.
181. Šutka A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors / A. Šutka, K.A. Gross // *Sensors and actuators B: chemical*. — 2016. — T. 222. — C. 95–105.