

УДК 535.016:53.082.539

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК WO<sub>3</sub>

С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов\*, Ю.С. Краснов, В.Н. Зайченко

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины  
просп. Академика Палладина 32/34, Киев 03142, Украина*

*Химическим и электрохимическим методом получены наноструктурированные пленки гидратированного WO<sub>3</sub>, осажденные на стекло, а также на подложки из стекла со слоем SnO<sub>2</sub> либо с пленкой Au. На изготовленных планарных структурах стекло–WO<sub>3</sub> и стекло–Au–WO<sub>3</sub>, помещенных в электролит (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), проведены измерения угловой и спектральной зависимостей полного внутреннего отражения и поверхностного плазмонного резонанса при различных значениях потенциала оксида. Эти зависимости сопоставлены с результатом их компьютерного моделирования с использованием экспериментальных значений  $n$  и  $k$  для пленок WO<sub>3</sub>, полученных методом интерферометрии. Показано, что при наличии на поверхности пленки WO<sub>3</sub> тонкого слоя катализатора (Pt, Pd) могут быть созданы оптические сенсоры водорода для определения его содержания в воздухе при 0÷5 об.% H<sub>2</sub>.*

### ВВЕДЕНИЕ

Оптические, электрические и физико-химические свойств оксида вольфрама (WO<sub>3</sub>) широко используются в различных отраслях техники [1]. Его электрохромные свойства находят применение в дисплеях, оптических модуляторах в виде окон с регулируемым светопропусканием, зеркал заднего обзора в автомобилях [2]. Оксид вольфрама также перспективен как материал для газовых сенсоров H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S [3–5]. В большинстве этих устройств WO<sub>3</sub> используется в форме тонких наноструктурированных пленок, которые характеризуются высокой пористостью и большой площадью поверхности, в результате чего основанные на них устройства превосходят по быстродействию устройства на аморфных или поликристаллических аналогах. Присутствие даже небольшой объемной доли нанокристаллитов в аморфной матрице пленок WO<sub>3</sub> существенно улучшает скорость их обесцвечивания [6]. Оптические сенсоры на нанокристаллических пленках WO<sub>3</sub> обладают более высокой чувствительностью и быстродействием [7]. Эти особенности наноструктурированных тонких пленок WO<sub>3</sub> стимулируют более детальные исследования свойств оксида вольфрама низкой размерности.

Окрашивание и обесцвечивание пленок WO<sub>3</sub> осуществляется посредством двойной ион-электронной инъекции и экстракции [1, 2, 8]. При этом окрашивание WO<sub>3</sub>-электрода по мере протекания катодного тока вызвано захватом инжектированных в пленку электронов на свободные d-орбитали W(VI+)-центров.

Образующиеся при этом W(V+)-центры являются центрами окраски WO<sub>3</sub>, где за счет энергии поглощенного кванта света происходит "межвалентный переход" их избыточного электрона на соседний W(VI+)-центр [2]. Заряд этих электронов в объеме пленки скомпенсирован подвижными однозарядными катионами, такими как H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup>, которые проникают в пленку из электролита и располагаются вблизи атомов кислорода, образующих мостиковые и концевые связи типа W–O–W и W=O [9]. При контакте с катализатором (Pt, Pd), пленки гидратированного WO<sub>3</sub> обладают также свойством обратимо окрашиваться молекулярным водородом, но это свойство (хемихролизм) менее изучено, чем электрохромизм.

Наноструктурированные пленки WO<sub>3</sub> получают различными методами, например, вакуумным распылением. Наиболее простыми и экономичными методами, позволяющими получать слои WO<sub>3</sub> на различных подложках с хорошей воспроизводимостью оптических характеристик, являются химическое и катодное осаждение [2, 10–13]. Осаждение обычно проводится из подкисленного вольфрамсодержащего перекисного электролита, содержащего растворимые полиоксометаллаты и пероксометаллаты [14]. Полученные при этом осадки сильно гидратированы и, в зависимости от условий осаждения, являются рентгеноаморфными [10, 12, 15] или нанокристаллическими [11]. Катодное осаждение при постоянном токе характеризуется линейной зависимостью

\* контактный автор kolbasov@ionc.kiev.ua

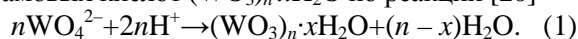
толщины растущей пленки от времени, но гладкая однородная поверхность сохраняется лишь до толщины не более одного микрона [10, 15]. Ранее нами были проведены исследования зависимости спектров электрохромного и хемхромного окрашивания, а также кинетики окрашивания таких пленок от величины заданного потенциала [15, 16], и на основе этих результатов были разработаны оптические сенсоры водорода с чувствительностью 1 об.%  $H_2$  в смеси с воздухом [17, 18]. В данной работе приведены результаты исследования эффектов нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и поверхностного плазмонного резонанса (ППР) на пленках гидратированного  $WO_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом электроосаждения наноструктурированные пленки  $WO_3$  были получены из водного электролита на основе  $Na_2WO_4$  (0,2M) с добавлением 30%-й перекиси водорода и  $H_2SO_4$  (до pH=1). Осаждение проводилось на прозрачную токопроводящую пленку  $SnO_2$ , нанесенную на стеклянную подложку, в прозрачной электрохимической ячейке с платиновым противоэлектродом при различной плотности тока на катоде (в большинстве случаев при  $\sim 1$  мА/см<sup>2</sup>) и температуре 23–25°C. Конструкция электрохимической ячейки позволяла проводить интерферометрический контроль за ходом осаждения путем регистрации интерферограмм одновременно для двух лучей гелий-неонового лазера с различными углами падения на поверхность электрода. Компьютерный анализ интерферограмм по методике [15] обеспечивал возможность отдельного определения текущих значений толщины и оптического показателя преломления растущего слоя  $\alpha$ - $WO_3$ .

Наноструктурированные пленки гидратированного  $WO_3$  были получены нами химическим осаждением. В отличие от электрохимического, химический метод позволяет, когда это необходимо, наносить пленку гидратированного  $WO_3$  непосредственно на поверхность стекла. Образцы пленок на стекле, а также на подложках из стекла с прозрачным токопроводящим слоем  $SnO_2$  были получены по методике [19] путем многократного кратковременного погружения подложки в раствор  $WCl_6$  в 98%-м этаноле с последующим обдувом воздухом, нагретым до  $\sim 70^\circ C$ . Химическое осаждение пленок проводилось из водного раствора вольфрамата натрия,

при значениях pH в интервале от 9 до 1 за счет добавления рассчитанного количества серной кислоты. Добавление в растворы при 90–100°C оксалата натрия приводило к конденсации паравольфратных ионов с образованием метавольфрамовых кислот  $(WO_3)_n \cdot xH_2O$  по реакции [20]



При этом образованные в растворе нанокристаллы кислот осаждались на поверхности стекла в виде пленки гидратированного  $WO_3$ . Химическое нанесение каталитически активного к водороду тонкого (1–2 нм) слоя Pd на предварительно окрашенные в парах этанола пленки гидратированного  $WO_3$  проводилось из 5%-го раствора  $PdCl_2$  за счет протекания реакции восстановления.

Исследование структуры осажденных пленок  $WO_3$  проводилось на оптическом микроскопе и сканирующем электронном микроскопе JEM-5. Структуру катодного осадка в виде таблеток из спрессованного порошка исследовали на дифрактометре ДРОН-2 ( $CuK_\alpha$ -излучение при  $V = 30$  кВ), TG-DTA анализом и методом ИК-спектроскопии. Измерения оптических и электрохимических характеристик изготовленных электродов с пленками  $WO_3$  проводились в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 0,5M  $H_2SO_4$ , с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ), относительно которого даны все приведенные значения потенциала ( $E$ ). Регистрацию изменений оптических свойств при действии водорода на пленки  $WO_3$  с тонким слоем катализатора (Pt или Pd) осуществляли в прозрачной герметичной ячейке, через которую пропускали анализируемую водород-воздушную смесь. При этом использовали оптическую схему измерений с источником монохроматического света и фотоприемником. Процентное содержание водорода в смеси с воздухом задавали объемным методом с помощью прибора для отбора проб газа ППГ.

Угловую зависимость НПВО и ППР в планарных структурах стекло/ $WO_3$  и стекло/ $Au/WO_3$  измеряли при различных значениях потенциала. С помощью иммерсионной жидкости (оптический показатель преломления  $n=1,515$ ) эти структуры помещались на большую грань стеклянной призмы с  $n=1,56$ . Измерения проводились в поляризованном свете с применением полупроводникового лазера ( $\lambda=650$  нм) и Si-фотодиода, с выводом полученных угловых зависимостей НПВО и ППР на ПК. Широкий диапазон измеряемых углов обеспечивался

использованием нестандартной оптической схемы с двумя скрещенными призмами. При измерении спектральных зависимостей НПВО и ППР призма, электрохимическая ячейка с планарной структурой стекло/ $\text{WO}_3$  или стекло/ $\text{Au}/\text{WO}_3$ , а также поляририд, помещались в кюветное отделение спектрофотометра. Исследования со слоем катализатора проводили с заменой электролитической ячейки на прозрачную герметичную ячейку с двумя патрубками для прокачивания анализируемых водород-воздушных смесей.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам исследований (рентгено- и электронография, TGA-DTA) катодно осажденные пленки являются аморфными, пористыми и содержат большое количество молекул воды. Удельная плотность составляет менее 50% плотности кристаллического  $\text{WO}_3$ , что согласуется с низким значением  $n=1,6\div 1,7$  (для кристаллического  $\text{WO}_3$   $n=2,5$ ). Наличие на дифрактограмме пленок интенсивного широкого пика при  $2\theta \sim 9^\circ$  указывает на присутствие в структуре осажденных пленок нанокластеров размером  $\sim 1$  нм. Из уширения дифракционных пиков по формуле Шерера средний размер нанокластеров также соответствует  $\sim 1$  нм.

На рентгенограммах осадков, химически нанесенных на стекло из сернокислых растворов вольфрамата натрия с pH 1 и 3, присутствуют рефлексы от нанокристаллов моногидрата  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (орторомбическая структура, JCPDS №43-0679 [21]) и дигидрата  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (моноклинная структура из чередующихся плоских слоев  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и молекул воды, JCPDS №18-1420 [20, 22, 23]). При осаждении из раствора с pH=1 в пленке доминировали кристаллиты  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  размером  $\sim 70$  нм, а при pH=3 – кристаллиты  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  размером  $\sim 100$  нм.

На рис. 1 приведены экспериментальные точки угловой зависимости НПВО и зависимость коэффициента отражения света от значения потенциала пленки гидратированного  $\text{WO}_3$ . Сплошными линиями (рис. 1а) показан результат численного моделирования этих зависимостей в программе Winspall (версия 3.02) путем подбора соответствующих значений  $n$  и оптического показателя поглощения  $k$  оксидной пленки.

Наиболее интенсивное ослабление света при НПВО в области границы раздела стекло/ $\text{WO}_3$  приходится на область оптического спектра  $\sim 1$  мкм, где имеется максимум окрашивания пленок  $\text{WO}_3$ .

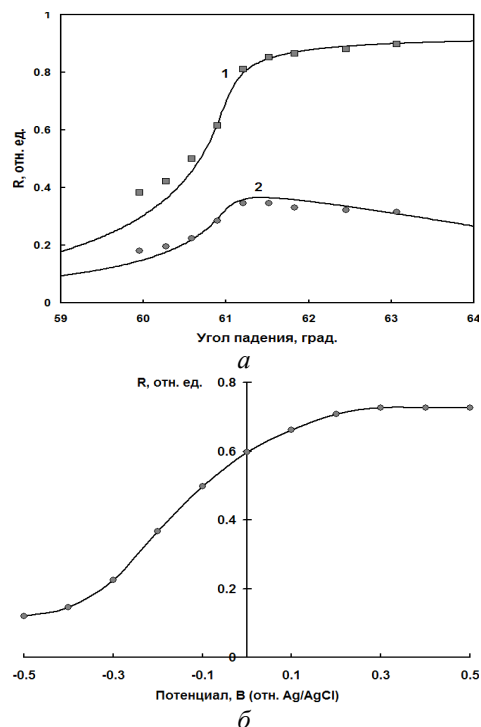


Рис. 1. Угловая зависимость (а) отражения света границей раздела пленка  $\text{WO}_3$  – электролит (0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при  $\lambda=650$  нм и потенциале 0,5 В (1) и 0,3 В (2), а также зависимость НПВО от потенциала пленки (б) при угле падения  $61^\circ$

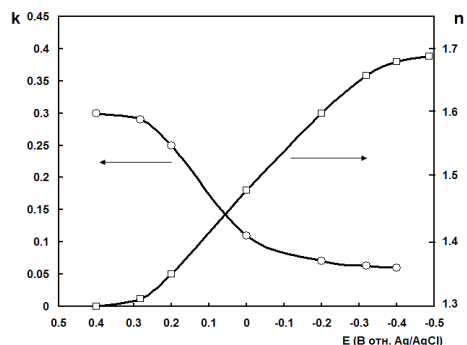


Рис. 2. Значения оптических показателей преломления  $n$  и поглощения  $k$  ( $\lambda = 1$  мкм), полученные для пленки гидратированного  $\text{WO}_3$ , в зависимости от ее потенциала

На рис. 2 приведены зависимости  $n(E_0)$  и  $k(E_0)$  гидратированного  $\text{WO}_3$ , определенные нами из анализа интерферограмм, полученных в ходе электрохимического осаждения пленки  $\text{WO}_3$  по методике, аналогичной описанной нами ранее в [17]. Согласно этой методике, осаждение пленки  $\text{WO}_3$  проводилось в условиях, когда от потенциостата, управляемого ПК, на катоде задавались циклически повторяющиеся импульсы ступенчатого потенциала. При этом регистрация интенсивности света, отраженного от поверхности катода, проводилась в момент окончания

промежутка времени в 10 с, который затрачивался на каждую такую "ступеньку". Это позволило получить в ходе осаждения интерферограммы одновременно для нескольких значений потенциала, которые периодически последовательно задавались на катоде. Определение значений  $n$  и  $k$  пленки WO<sub>3</sub> при каждом таком значении ее потенциала проводилось путем компьютерного анализа экспериментальных интерферограмм с использованием приведенных в [24] уравнений для расчета коэффициента отражения в оптической системе поглощающая пленка на прозрачной либо поглощающей подложке.

Из рис. 1 видно, что при смещении потенциала пленки WO<sub>3</sub> в область отрицательных значений имеет место ослабление зависимости  $n(E)$ , тогда как значение  $k$  продолжает расти. Это вызвано смещением максимума растущего оптического поглощения пленки WO<sub>3</sub> в область более коротких длин волн (до ~700 нм) [15, 16], что для зависимости  $n(E)$  на длине волны 1 мкм соответствует началу постепенного перехода в область аномальной дисперсии.

При контакте пленки оксида с каталитически активным к водороду слоем Pt или Pd ее потенциал в равновесных условиях равен потенциалу слоя катализатора, значение которого определяется концентрацией водорода. В водород-воздушной смеси на катализаторе устанавливается смешанный потенциал, отвечающий равенству на его поверхности тока окисления водорода по реакции  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  и тока восстановления кислорода по реакции [25]



Приравнивая эти токи, получаем для стационарного потенциала водород-воздушного электрода из Pt или Pd

$$E = E^* + [RT/(1-\alpha_0)F] \ln[O_2] - [RT/(1-\alpha_0)F] \ln[H_2], \quad (3)$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент переноса.

При комнатной температуре и относительно небольших, не более нескольких процентов по объему, концентраций водорода в воздухе уравнение (3) приводит к линейной зависимости  $E$  от  $\log[H_2]$  с наклоном  $0,059/(1-\alpha_0)$ , где, как и для ионизации кислорода на платине в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\alpha_0 \approx 0,5$ . При омическом контакте пленки WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и катализатора совместная диффузия из него в оксид электронов и протонов приводит к тому, что такой же стационарный потенциал устанавливается и у слоя оксида, чему также соответствует определенная степень его окра-

шивания. При этом введенные избыточные электроны частично заполняют зону проводимости WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, образованную свободными d-орбиталями атомов вольфрама, что приводит к смещению уровня Ферми оксида вверх по шкале энергий и сдвигу в катодном направлении его электрохимического потенциала.

Определение потенциала пленки WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/Pd относительно потенциала ХСЭ после окрашивания ее водород-воздушной смесью с различным объемным содержанием водорода осуществляли, приводя пленку в жидкостной контакт с электродом через протонсодержащий водный электролит (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Полученная при этом зависимость потенциала пленки WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O /Pd от содержания водорода в смеси с воздухом приведена на рис. 3.

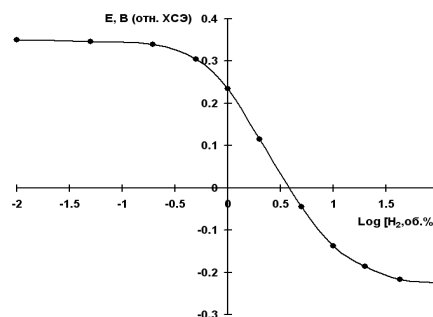


Рис. 3. Зависимость потенциала пленки WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/Pd от содержания водорода в смеси с воздухом

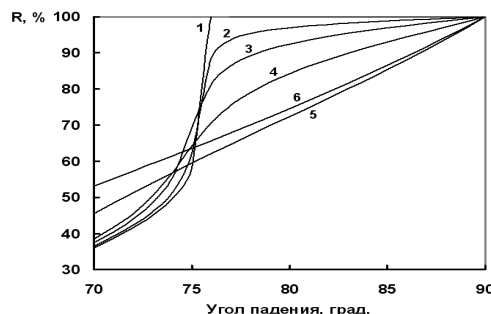
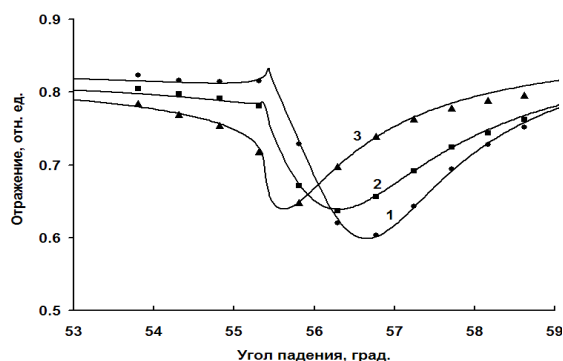


Рис. 4. Зависимость коэффициента однократного отражения света ( $\lambda = 1$  мкм) от угла падения на границу раздела между стеклом ( $n = 1,65$ ) и пленкой WO<sub>3</sub> с катализатором при объемном содержании водорода в смеси с воздухом: 0% (1); 0,01% (2); 0,05% (3); 0,2% (4); 1% (5); 10% (6)

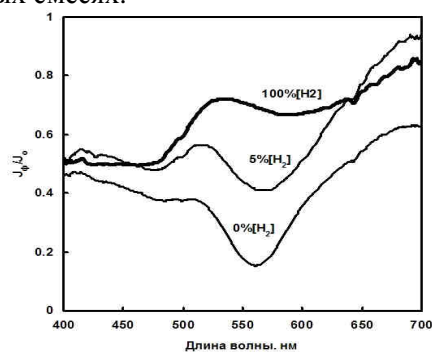
На рис.4 приведен результат компьютерного моделирования по формулам Френеля, преобразованным для случая НПВО [26]. Необходимые для проведения моделирования значения  $n$  и  $k$  пленки WO<sub>3</sub>, были определены из зависимостей  $E_0([H_2])$ ,  $n(E_0)$  и  $k(E_0)$ , показанных на рис. 2 и 3.

Результаты моделирования указывают на возможность создания оптического сенсора водорода на основе ОПО с высокой чувствительностью в области малых концентраций [H<sub>2</sub>].



**Рис. 5.** ППР-кривые для света с  $\lambda = 650$  нм (экспериментальные точки и кривые численного моделирования) в системе стекло – Au (54 нм) –  $\text{WO}_3$  (310 нм) – электролит (0,5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при потенциале пленки гидратированного  $\text{WO}_3$  0,5 В (1), 0,2 В (2) и 0 В (3) отн. Ag/AgCl

На рис. 5 приведена угловая зависимость ППР, полученная на одной из планарных структур стекло/Au/ $\text{WO}_3$  при трех различных значениях потенциала  $\text{WO}_3$ . В соответствии с рис. 3, потенциалу 0,2 В у пленки  $\text{WO}_3$  с тонким слоем катализатора соответствует объемное содержание водорода в смеси с воздухом, равное 1,2%, а потенциалу 0 В – 3,7%. Таким образом, на основе ППР могут быть созданы оптические сенсоры водорода для контроля за появлением небольших его концентраций в газовых смесях.



**Рис. 6.** Спектральная зависимость ППР, полученная в планарной структуре стекло – Au –  $\text{WO}_3$  – Pd в воздухе без водорода и при объемном его содержании 5% и 100%

На рис. 6 показаны спектральные зависимости нормированной интенсивности отражения света  $J_\phi/J_{\phi_0}$ , полученные нами при исследовании ППР в системе стекло – Au –  $\text{WO}_3$  – Pt в воздухе без водорода, в водород-воздушной смеси с 5 и 100 об.%. Они свидетельствуют о перспективности использования эффекта ППР на таких планарных структурах в оптических сенсорах водорода, предназначенных для определения малых его концентраций в смеси с воздухом.

## ВЫВОДЫ

Из водных растворов вольфрамата натрия и этанольного раствора  $\text{WCl}_6$  электрохимическим и химическим методами получены наноструктурированные пленки гидратированного  $\text{WO}_3$ . Исследованы наноструктура, электрохимические, оптические и хемихромные свойства таких пленок. Проведено сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей НПВО и ППР в планарных структурах стекло/ $\text{WO}_3$  и стекло/Au/ $\text{WO}_3$ , в зависимости от их потенциала восстановления и от объемного содержания водорода в смеси с воздухом, при наличии на поверхности  $\text{WO}_3$  тонкого слоя катализатора с Pt или Pd. Компьютерное моделирование НПВО и ППР проводилось с использованием экспериментальных значений оптических показателей  $n$  и  $k$  гидратированных наноструктурных пленок  $\text{WO}_3$   $\lambda = 1000$  нм, полученных методом интерферометрии при их осаждении. Показано, что наибольшие изменения угловых и спектральных зависимостей НПВО и ППР в структурах стекло–Au– $\text{WO}_3$ –слой катализатора (Pt или Pd) приходятся на область малых концентраций водорода (0÷5 об.%) где чувствительность оптических сенсоров  $\text{H}_2$  на основе таких структур наиболее высока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Monk P.M.S.K., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. Electrochromism. Fundamentals and Applications. – Weinheim: VCH, 1995. – 216 p.
2. Granqvist C.G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 650 p.
3. Boulova M., Gaskov A., Lucazeau G. Tungsten oxide reactivity versus  $\text{CH}_4$ , CO and  $\text{NO}_2$  molecules studied by Raman spectroscopy // Sens. Actuators B. – 2001. – V. 81. – P. 99–106.
4. Lee D.S., Nam K.H., Lee D.D. Effect of substrate on  $\text{NO}_2$ -sensing properties of  $\text{WO}_3$  thin film gas sensors // Thin Solid Films. – 2000. – V. 375. – P. 142–146.
5. Qu W.M., Wlodarski W. A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature // Sens. Actuators B. – 2000. – V. 64. – P. 42–48.
6. Sharma N., Deepa M., Varshney P., Agnihotry S.A. FTIR investigations of tungsten oxide electrochromic films derived from organically modified peroxotungstic acid precursors // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2000. – V. 18. – P. 167–173.
7. Hoel A., Reyes L.F., Heszler P. et al. Nanomaterials for environmental applications: novel  $\text{WO}_3$ -based gas sensors made by advanced gas deposition // Curr. Appl. Phys. – 2004. – V. 4. – P. 547–553.
8. Faughnan B.W., Crandall R.S. Electrochromic displays based on  $\text{WO}_3$  // Display Devices / Ed. J.I. Pancove. – Berlin: Springer, 1980. – P. 181–212.

9. Lee S.-H., Cheong H.M., Edvin T.S. et al. Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V. 46. – P. 3415–3419.
10. Meulenkamp E.A. Mechanism of WO<sub>3</sub> electrodeposition from peroxy-tungstate solution // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144. – P. 1664–1671.
11. Shiyanovskaya I., Hepel M., Tewksbury E. Electrochromism in electrodeposited nanocrystalline WO<sub>3</sub> films // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* – 2000. – V. 3. – P. 241–247.
12. Stevenson K.J., Hupp J.T. Microvisualization of structural and ion electroinsertion properties of patterned WO<sub>3</sub> thin films via integrated optical and atomic force microscopies // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – V. 2. – P. 497–500.
13. Habazaki H., Hayashi Y., Komno H. Characterization of electrodeposited WO<sub>3</sub> films and its application to electrochemical wastewater treatment // *Electrochim. Acta* – 2002. – V. 47, N 26. – P. 4181–4188.
14. Yamase T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 307–325.
15. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO<sub>3</sub> // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49, N 15. – P. 2425–2433.
16. Krasnov Yu.S., Volkov S.V., Kolbasov G.Ya. Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 3995–4002.
17. Колбасов Г.Я., Волков С.В., Краснов Ю.С., Зайченко В.Н. Оптический сенсор на основе химически и электрохимически осажденных пленок WO<sub>3</sub> // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2006. – № 3. – С. 40–45.
18. Колбасов Г.Я., Волков С.В., Краснов Ю.С., Фоманюк С.С. Оптический сенсор водорода на основе пленки оксида вольфрама // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2008. – № 4. – С. 27–32.
19. Shieh J., Feng H.M., Hon M.H., Juang H.Y. WO<sub>3</sub> and W-Ti-O thin-film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating // *Sens. Actuators B.* – V. 86, N 1. – P. 75–80.
20. Choi Y.-G., Sakai G., Shimanoe K. et al. Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method // *Sens. Actuators B.* – V. 87, N 1. – P. 63–72.
21. Supothina S., Seeharaj P., Yoriya S., Sriyudthsak M. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid-precipitation method // *Ceram. Int.* – 2007. – V. 33. – P. 931–936.
22. Tanaka Y., Miyayama M., Hibino M., Kudo T. Preparation and proton conductivity of WO<sub>3</sub> center dot 2H<sub>2</sub>O/epoxy composite films // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 171, N 1–2. – P. 33–39.
23. Sun Q., Luo J., Xie Z. et al. Synthesis of monodisperse WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O nanospheres by microwave hydrothermal process with I<sup>-</sup> tartaric acid as a protective agent // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62, N 6. – P. 2992–2994.
24. Колтун М.М. Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии. – Москва: Наука, 1979. – 215 с.
25. Укше Е.А., Леонова Л.С. Потенциометрический водородный сенсор с протонным твердым электролитом // *Электрохимия.* – 1992. – Т. 28, № 10. – С. 1427–1437.
26. Якутин В.И., Струков О.Г. Спектроскопия внутреннего отражения. Применение в химии и промышленности // *Усп. химии.* – 1972. – Т. 16, № 8. – С. 1504–1535.

Поступила 20.05.2011, принята 06.06.2011

### Оптичні властивості наноструктурованих плівок WO<sub>3</sub>

С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, Ю.С. Краснов, В.Н. Зайченко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної Академії Наук України  
просп. Академіка Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна, kolbasov@ionc.kiev.ua

Хімічним та електрохімічним методом отримано наноструктуровані плівки гідратованого WO<sub>3</sub>, нанесені на скло, а також на скло з шаром SnO<sub>2</sub> або з плівкою Au. На виготовлених планарних структурах скло–WO<sub>3</sub> і скло–Au–WO<sub>3</sub>, занурених в електроліт (0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), проведені виміри кутової та спектральної залежностей повного внутрішнього відбивання світла та поверхневого плазмонного резонансу при різних значеннях потенціалу оксиду. Ці залежності порівняно з результатом їхнього комп'ютерного моделювання, з використанням експериментальних значень n та k для плівок WO<sub>3</sub>, отриманих методом інтерферометрії. Показано, що при наявності на поверхні плівки WO<sub>3</sub> тонкого шару каталізатора (Pt або Pd) можуть бути створені оптичні сенсори водню для визначення його вмісту в повітрі при 0–5 об. % H<sub>2</sub>.

### Optical Properties of Nanostructured WO<sub>3</sub> Films

S.S. Fomanyuk, G.Ya. Kolbasov, Yu.S. Krasnov, V.N. Zaichenko

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine, kolbasov@ionc.kiev.ua

Nanostructured hydrated WO<sub>3</sub> films deposited on glass and on glass with a layer of SnO<sub>2</sub> or with Au film have been obtained by chemical and electrochemical methods. The angular and spectral dependences of total internal reflection and surface plasmon resonance for different values of oxide potential have been measured on fabricated planar glass–WO<sub>3</sub> and glass–Au–WO<sub>3</sub> structures, placed in an electrolyte (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). These dependences were compared with the results of computer simulation, using experimental values of n and k for these WO<sub>3</sub> films, prepared by interferometry. It has been shown that in presence of thin catalyst layer (Pt or Pd) on WO<sub>3</sub> surface optical hydrogen sensors for the determination of hydrogen content in air at 0–5 vol.% H<sub>2</sub> can be created based on these structures.