

PACS numbers: 78.66.Jg, 81.15.Pq, 81.16.Pr, 81.70.Pg, 82.45.Qr, 82.45.Yz, 82.47.-a

Поликластерная структура и электрохромизм плёнок оксида вольфрама

Ю. С. Краснов, Г. Я. Колбасов, С. В. Волков

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Метод катодного осаждения плёнок аморфного вольфрама из электролита на основе вольфрамата натрия позволяет получать слои оксида вольфрама на прозрачных токопроводящих подложках с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик. Такие плёнки состоят из нанокластеров, размер которых определяется такими параметрами электролиза, как плотность тока осаждения и pH исходного электролита, причём доминирование в этих плёнках именно нанокластеров в виде анионов поливольфраматов отличает их от плёнок, полученных другими методами. Показано, что анализ зависимости тока от потенциала и последовательность появления специфических полос поглощения оптического спектра при окрашивании катодноосаждённых плёнок позволяют определять количественное содержание в них нанокластеров различного размера.

Метода катодного осадження плівок аморфного оксиду вольфраму з електроліту на основі вольфрамату натрію дозволяє одержувати шар оксиду вольфраму на прозорих струмопровідних підложках з хорошою відтворюваністю їх електрохромних характеристик. Такі плівки складаються з нанокластерів, розмір яких визначається такими параметрами електролізу, як густина струму осадження та pH вихідного розчину електроліту, причому домінування в них саме нанокластерів у вигляді аніонів полівольфраматів відрізняє їх від плівок, що одержані іншими методами. Показано, що аналіз залежності струму від потенціалу і послідовність появи специфічних смуг вбирання оптичного спектру при забарвленні катодоосаджених плівок дозволяють визначати кількісний вміст в них нанокластерів різного розміру.

The method of cathodic deposition of amorphous tungsten-oxide films from sodium-tungstate-based electrolyte makes possible to fabricate layers of this oxide on transparent current-conducting substrates with good reproducibility of their electrochromic characteristics. Such films consist of nanoclusters, which have the sizes determined by such electrolysis parameters as deposition current density and pH of the initial electrolyte. Predominance of nanoclusters as polytung-

state anions in these films distinguishes them from films obtained by other methods. As shown, the percentage of nanoclusters of different sizes in cathodically deposited films can be determined by both the analysis of the dependence of current on potential and the sequence of appearance of various absorption bands in the optical spectrum during coloration of these films.

Ключевые слова: аморфный WO_3 , электроосаждённые плёнки, оптические свойства, наноструктура.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Электро-, фото- и хемихромные свойства оксида вольфрама (WO_3) находят применение в электрохромных дисплеях, оптических модуляторах, окнах с регулируемым светопропусканием, зеркалах заднего обзора в автомобилях и т.п. [1]. Оксид вольфрама также перспективен как материал для газовых сенсоров H_2 , NO_2 , NO , NH_3 , H_2S , в большинстве которых используется в форме тонкой пленки.

Тонкие наноструктурированные пленки оксида вольфрама характеризуются высокой пористостью и большой площадью поверхности, в результате чего основанные на них устройства превосходят по быстродействию устройства, основанные на аморфных или поликристаллических аналогах таких плёнок. Присутствие даже небольшой объемной доли нанокристаллитов в аморфной матрице пленок WO_3 существенно улучшает скорость их обесцвечивания [2]. Так что улучшение электрохромных и фотохромных свойств мезопористых и кристаллографически ориентированных наноструктурных плёнок WO_3 связано как со значительным увеличением площади их поверхности, так и высокой прозрачности таких плёнок в видимой области оптического спектра. Оптические сенсоры, основанные на нанокристаллических плёнках WO_3 , обладают поэтому высокими чувствительностью и быстродействием [3]. Эти особенности нанокластерных тонких плёнок WO_3 стимулируют проведение детальных исследований свойств оксида вольфрама низкой размерности. Между тем исследований по установлению корреляции между особенностями структуры оксида вольфрама, такими, как параметры нанокластеров и нанопор, с электрохромными свойствами плёнок WO_3 , проводилось пока недостаточно.

Электрохромные плёнки WO_3 получают различными методами, например, вакуумным распылением. Однако одним из наиболее простых и экономичных методов, позволяющих получать слои WO_3 на прозрачных токопроводящих подложках с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик, является катодное осаждение [1, 4, 5]. Осаждение обычно проводится из подкисленного

вольфрамсодержащего перекисного электролита, содержащего растворимые полиоксометаллаты и пероксометаллаты, и в зависимости от условий осаждения полученный на катоде осадок может быть рентгеноаморфным [6], либо нанокристаллическим [4]. Осаждение при постоянном токе характеризуется линейной зависимостью толщины плёнки от времени, но гладкая, однородная поверхность сохраняется у неё лишь до толщины не более одного микрона [6].

В данной работе приведены результаты исследования корреляции наноструктуры катодноосаждённых плёнок WO_3 , во-первых, со спектральным распределением поглощения при их обратимом окрашивании, а во-вторых, с особенностями циклических вольтамперограмм таких плёнок, рассматриваемых как энергетическая зависимость плотности электронных состояний оксида вольфрама.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Плёнки аморфного оксида вольфрама ($\alpha-WO_3$) были получены катодным электроосаждением из водного электролита на основе Na_2WO_4 (0,2 М) с добавлением 30%-ной перекиси водорода (0,13 М) и H_2SO_4 . Осаждение проводилось на прозрачную токопроводящую плёнку SnO_2 , нанесенную на стеклянную подложку, в прозрачной электрохимической ячейке с платиновым противоэлектродом, при различной плотности тока на катоде (в большинстве случаев при ≈ 1 мА/см²) и температуре 23–25°C. Конструкция электрохимической ячейки позволяла проводить интерферометрический контроль хода осаждения путём регистрации интерферограмм одновременно для двух лучей гелий-неонового лазера с различными углами падения на поверхность электрода. Компьютерный анализ этих интерферограмм по методике, описанной в [6], обеспечивал возможность отдельного определения текущих значений толщины и оптического показателя преломления растущего слоя $\alpha-WO_3$. Измерения оптических и электрохимических характеристик изготовленных электродов проводились в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 0,5 М H_2SO_4 , с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ), относительно которого даны все приведенные значения потенциала (E). Спектры электропоглощения плёнок, осаждённых на вольфраме, измеряли на установке, аналогичной установкам для измерений спектров электроотражения полупроводников. При этом на электроде задавался потенциал с наложением на его постоянную составляющую (E_s) переменного сигнала амплитудой 0,1 В на частоте 20 Гц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При значении кислотности электролита рН = 1 плёнки $\alpha-WO_3$, оса-

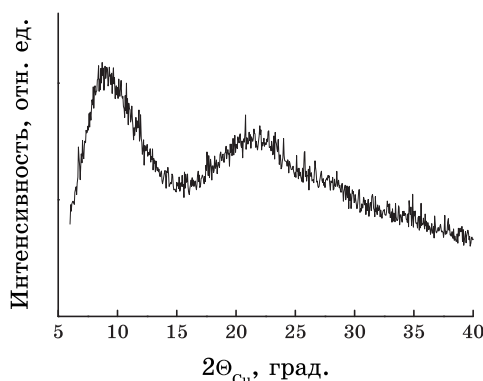


Рис. 1. Дифрактограмма катодного осадка WO_3 , полученного из перекисного электролита на основе вольфрамата натрия.

ждённые до толщины $\cong 1$ мкм, были гладкими и прозрачными, с хорошими электрохромными свойствами. Эффективность их обратимого окрашивания $\Delta D/\Delta Q$ (отношение изменения их оптической плотности ΔD к величине инжектированного в плёнку заряда ΔQ) на длине волны $\lambda = 650$ нм составляла $\cong 50 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Согласно результатам исследований (рентгено- и электронография, TGA–DTA), приведенным ранее в [6], такие плёнки являются аморфными, пористыми и содержат большое количество молекул воды. Удельная плотность осаждённых аморфных плёнок составляет менее 50% плотности кристаллического WO_3 , что согласуется с низким значением их оптического показателя преломления $n = 1,6\text{--}1,7$ (при $n = 2,5$ для кристаллического WO_3).

На рисунке 1 приведена дифрактограмма катодного осадка, где имеется типичный для аморфного оксида вольфрама широкий дифракционный пик с максимумом при $2\theta \cong 22^\circ$ и более интенсивный широкий пик при $2\theta \cong 9^\circ$. Его положение соответствует величине $\cong 1$ нм, что близко к параметрам элементарной ячейки некоторых гидратированных изополивольфраматов. Наличие этого пика указывает на присутствие в структуре катодноосаждённых плёнок нанокластеров размером порядка одного нанометра, например в виде анионов метавольфрамата $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, которые имеются и в исходном электролите. Из уширения дифракционных пиков по формуле Шеррера была получена величина среднего размера нанокластеров, которая также соответствует $\cong 1$ нм.

На рисунке 2 показаны экспериментальные зависимости величины плотности тока $i(E)$ в цикле окрашивание–обесцвечивание между значениями потенциала 0,5 В и –0,5 В для плёнки $\alpha\text{-WO}_3$, осаждённой из свежеприготовленного электролита с $\text{pH} = 1$. При смещении потенциала в катодном направлении на приведенной зависимости можно различить последовательное восстановление

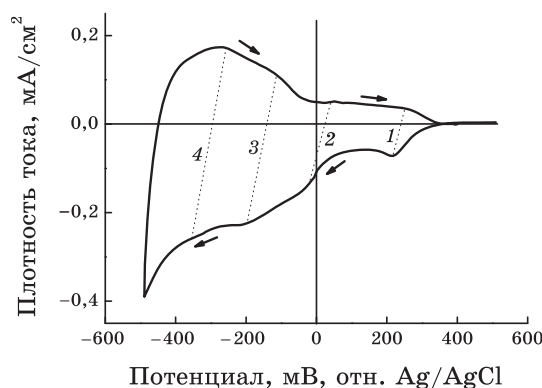


Рис. 2. Зависимость тока от потенциала при скорости развёртки 10 мВ/с между значениями 0,5 В и –0,5 В в цикле окрашивания–обесцвечивания плёнки α -WO₃, осаждённой из электролита с pH = 1. Пунктирные линии соединяют положение максимумов отдельных слабо выраженных волн восстановления с максимумами соответствующих им волн восстановления.

W(VI)-центров четырёх типов. Различие оптических характеристик образующихся при этом W(V)-центров окраски показано на рис. 3. Последовательное окисление этих типов W(V)-центров при развёртке потенциала в обратном направлении, сопровождаемое обесцвечиванием плёнки, демонстрирует обратимость электрохромного процесса в катодноосаждённом α -WO₃.

Процесс окрашивания и обесцвечивания плёнок α -WO₃ осуществляется по механизму двойной ион-электронной инжекции и экстракции [1, 7] с восстановлением W(VI)-центров до W(V)-центров, которые и есть центрами окрашивания этого электрохромного материала. Известно, что методом вакуумного напыления плёнки WO₃ могут осаждаться в виде нанокластеров. При этом с уменьшением размера нанокластеров максимум оптического поглощения образованных в них W(V)-центров сдвигается в сторону более коротких длин волн и для нанокластеров размером около десяти нанометров приходится на $h\nu \approx 1,1$ эВ [8, 9]. Аналогичный коротковолновый сдвиг максимума поглощения при окрашивании по мере уменьшения размеров обнаружен у наночастиц оксида, образованных нагревом вольфрамовой фольги [10], а также у коллоидов, осаждённых из растворов на основе вольфрамата натрия [11]. При этом наименьшим размером обладали коллоидные частицы в виде анионов изополивольфраматов, имеющих структуру Кеггина. Их восстановление при облучении таких химически осаждённых коллоидных осадков светом в УФ-области оптического спектра сопровождалось появлением полос поглощения в видимой области, с максимумом при ≈ 750 нм и 600 нм.

На рисунке 4 показано последовательное появление таких полос,

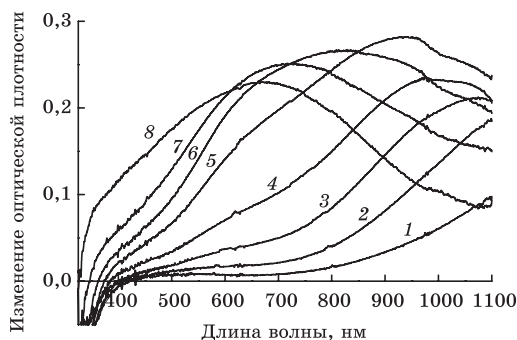


Рис. 3. Изменение оптической плотности катодноосажденной пленки α - WO_3 при окрашивании её на восьми последовательных интервалах шкалы потенциалов: 0,3 В–0,2 В (1); 0,2 В–0,1 В (2); 0,1 В–0 В (3); 0 В–0,1 В (4); –0,1 В––0,2 В (5); –0,2 В––0,3 В (6); –0,3 В––0,4 В (7); –0,4 В––0,5 В (8).

с максимумами при 750 нм и 600 нм, а также при 530 нм, обнаруженных нами в спектрах электропоглощения катодноосажденных плёнок [12]. Помимо этих полос в спектре электропоглощения присутствует интенсивная полоса с максимумом в области $\cong 1000$ нм. Её появление в начале окрашивания плёнки, в области положительных значений потенциала, соответствует восстановлению более крупных нанокластеров, размером несколько нанометров. Наличие анионов поливольфрамов в катодноосажденных плёнках WO_3 было также недавно подтверждено при исследовании их спектров комбинационного рассеяния [13]. Те же полосы оптического поглощения и их последовательное появление в спектре наблюдаются при восстановлении плёнок в виде осадка наноразмерных коллоидов гидратированного WO_3 , по мере их уменьшения до размеров анионов поливольфрамов [11]. Появление полос с максимумами при 750 нм, а затем при 600 нм, характерно для таких анионов и в растворах, при последовательном их восстановлении на катоде одним и двумя электронами, как это на примере аниона $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ показано на рис. 3, а [14]. Во всех этих случаях появление таких полос поглощения соответствует межвалентному переносу заряда на один из ближайших W(VI)-центров.

При $\hbar\omega \geq 3,1$ эВ, в области собственного поглощения катодноосажденного α - WO_3 восстановление W(VI)-центров в плёнке, приводит к её просветлению [6]. Поэтому при длинах волн короче 400 нм на спектральных зависимостях, приведенных на рис. 3, величина изменения оптической плотности плёнки принимает отрицательные значения. Аналогичный «эффект просветления» в УФ-области оптического спектра, у коротковолнового края полосы переноса заряда на вольфрам от атома кислорода, проявляют также растворы анионов поливольфрамов, при их восстановлении с образованием так назы-

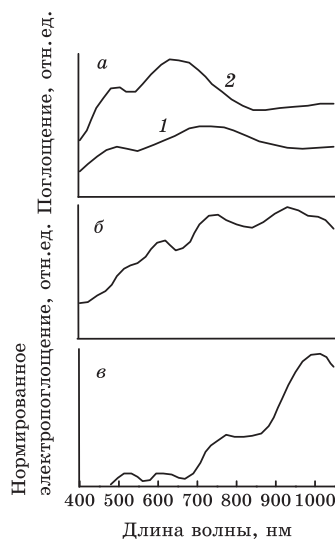


Рис. 4. Спектральная зависимость поглощения для анионов $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ в растворе (а), после их восстановления одним (1) и двумя (2) электронами, и электропоглощения тонкой (≈ 80 нм) катодноосаждённой плёнки $\alpha\text{-WO}_3$ при значении постоянной составляющей потенциала $-0,3$ В (б) и $0,3$ В (в).

ваемой «вольфрамовой сини» [14]. Приведенные данные указывают на присутствие анионов поливольфрамов в катодноосаждённом $\alpha\text{-WO}_3$. На восстановление в нём нанокластеров в виде таких анионов расходуется основная часть электронов, инжектируемых в плёнки при их окрашивании (рис. 2). Но процесс окрашивания плёнок начинается с восстановления более крупных нанокластеров, размером в несколько нанометров и имеющих большее положительное значение начального потенциала восстановления. Это сопровождается появлением в оптическом спектре плёнок интенсивной широкой полосы поглощения с максимумом вблизи одного микрона, к которой, по мере восстановления нанокластеров меньшего размера, добавляется поглощение в области более коротких длин волн.

Увеличение кислотности электролита осаждения до $\text{pH} < 0,8$ приводит к постепенному образованию в нём белого коллоидного осадка поливольфрамов, который в виде плёнки можно получить из этого электролита также на катоде. Такие плёнки имели низкую электронную проводимость в обесцвеченном состоянии, что увеличивало время, необходимое для их обратимого окрашивания. На рисунке 5 приведены зависимость плотности тока $i(E)$ в цикле окрашивания-обесцвечивания, а также спектр обратимого окрашивания такой плёнки на различных участках шкалы потенциалов. Максимум обратимого окрашивания таких плёнок приходится уже на область видимого света, а само это окрашивание возникает за счёт протекания

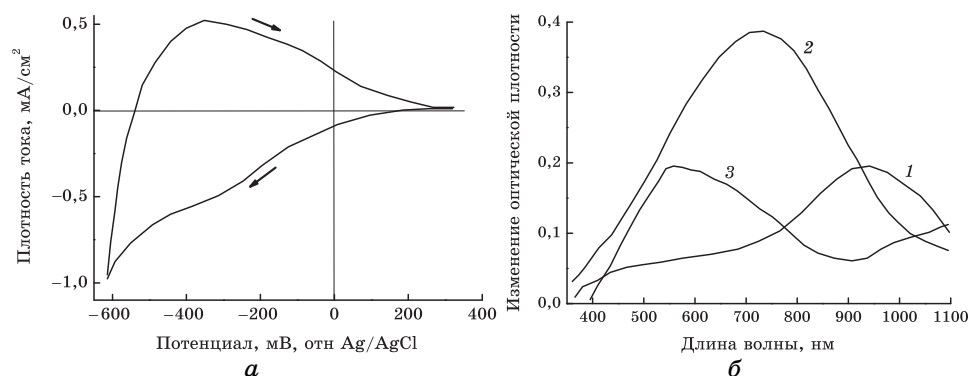


Рис. 5. Зависимость тока от потенциала при скорости развёртки 10 мВ/с в цикле окрашивания–обесцвечивания плёнки α - WO_3 , осаждённой на катоде из электролита с $\text{pH} < 0,8$, и спектральное распределение изменения её оптического поглощения при окрашивании за счёт смещения потенциала от 0,4 В до 0 В (1), от 0 В до -0,2 В (2) и от -0,2 В до -0,4 В (3).

катодного тока в области отрицательных значений потенциала, где происходит восстановление анионов изополивольфрамов. Из сопоставления зависимостей, приведенных зависимостей на рис. 4, с аналогичными зависимостями на рис. 2 и 3 можно заключить, что такие плёнки по своей структуре являются гидратами изополивольфрамовой кислоты. Наряду с нанокластерами размером порядка одного нанометра, в виде поливольфрамовых анионов, в таких плёнках имеется лишь небольшое количество нанокластеров большего размера, которое в процентном отношении намного меньше, чем в плёнках, осаждённых из электролита с $\text{pH} = 1$.

Таким образом, методом катодного осаждения можно получать электрохромные плёнки аморфного оксида вольфрама с заданным процентным соотношением в них нанокластеров разного размера. С увеличением доли нанокластеров, имеющих размер порядка одного нанометра, максимум обратимого окрашивания таких плёнок смещается из ближней ИК-области в видимую область спектра, что способствует более интенсивному их окрашиванию в электрохромных устройствах на основе α - WO_3 .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Amsterdam: Elsevier: 1995).
2. N. Sharma, M. Deepa, P. Varshney, and S. A. Agnihotry, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **18**: 167 (2000).
3. A. Hoel, L. F. Reyes, P. Heszler, V. Lantto, and C. G. Granqvist, *Curr. Appl. Phys.*, **4**: 547 (2004).

4. I. Shiyanovskaya, M. Hepel, and E. Tewksbury, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **4**: 241 (2000).
5. H. Habazaki, Y. Hayashi, and H. Konno, *Electrochim. Acta*, **47**: 4181 (2002).
6. Yu. S. Krasnov and G. Ya. Kolbasov, *Electrochim. Acta*, **49**: 2425 (2004).
7. B. W. Faughnan and R. S. Crandall, *Display Devices. Vol. 4* (Ed. J. I. Pancove) (Berlin: Springer: 1980), p. 181.
8. T. Kubo and Y. Nishikitani, *J. Electrochem. Soc.*, **145**: 1729 (1998).
9. S. Hashimoto and H. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **69**: 933 (1991).
10. G. A. Niklasson, J. Klasson, and E. Olsson, *Electrochim. Acta*, **46**: 200 (1967).
11. Mu Sun, Ning Xu, E. W. Cao, J. N. Yao, and E. G. Wang, *J. Mater. Res.*, **15**, No. 4: 927 (2000).
12. Yu. S. Krasnov, S. V. Volkov, and G. Ya. Kolbasov, *J. Non-Crystalline Solids*, **352**: 3995 (2006).
13. B. Palys, M. I. Borsenko, G. A. Tsirlina, K. Jackowska, E. V. Timofeeva, and O. A. Petrii, *Electrochim. Acta*, **50**: 1693 (2005).
14. G. M. Varga, E. Papaconstantinou, and M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **9**: 662 (1970).