

УДК 544.52

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТОДНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ОКСИДІВ W, Ni I Nb

© 2009 С. С. Фоманюк, Ю. С. Краснов, Г. Я. Колбасов, В. Н. Зайченко*

Досліджено оптичні характеристики і швидкодію процесу забарвлення-знебарвлення електрохромних плівок оксидів вольфраму, нікелю і ніобію, отриманих методом катодного осадження. Показано, що осаджені плівки оксиду вольфраму мають нанокластерну структуру, в якій домінують аніони полівольфраматів, а процес обезбарвлення плівок оксиду нікелю, як і забарвлення оксиду вольфраму, відбувається за рахунок спільної дифузії в них електронів і протонів.

Ключові слова: оксидні плівки, вольфрам, нікель, ніобій, електрохромні властивості.

Електрохромні властивості оксидів вольфраму, ніобію та гідроксиду нікелю знаходять застосування в електрохромних дисплеях, оптичних модуляторах, вікнах з регульованим світлопропусканням, дзеркалах заднього огляду в автомобілях [1-3]. В більшості таких пристроїв ці сполуки використовуються у формі тонких плівок, які одержують різними методами, наприклад, вакуумним розпиленням. Однак одним з найбільш простих й економічних методів їх осадження на прозорих струмопровідних підкладках, з стабільною відтворюваністю електрохромних характеристик, є катодне осадження [4,5]. При цьому, залежно від умов його проведення, можна в широких межах варіювати структуру і електрохромні властивості осаджених плівок. Катодно осаджені плівки WO_3 характеризуються високою пористістю й великою площею поверхні, у результаті чого сконструйовані на їх основі пристрої перевершують по швидкодії ті, що працюють на основі полікристалічних аналогів таких плівок [4]. Однак досліджень по встановленню кореляції між особливостями структури і електрохромними властивостями плівок WO_3 проводилося поки що недостатньо.

Процес забарвлення й знебарвлення електродів з оксидними електрохромними покриттями здійснюється за допомогою подвійної іон-електронної інжекції й екстракції [1,6-8]. Забарвлення такого WO_3 -електрода в міру протікання катодного струму викликано захопленням інжектіваних в оксидну плівку електронів на вільні d-орбіталі W(VI)-центрів, з відновленням їх до W(V)-центрів, що і є центрами забарвлення WO_3 . Заряд цих електронів в об'ємі плівки компенсується рухливими однозарядними катіонами, такими як H^+ , або Li^+ , які входять у плівку з електроліту й розташовуються поблизу атомів кисню [7,8]. Встановлено, що спільне поширення інжектіваних у плівку WO_3 електронів і катіонів від її поверхні до підкладки відбувається по дифузійному механізму, причому залежність ефективного коефіцієнта дифузії цих рухливих носіїв заряду від потенціалу має максимум при значенні $E = \sim 0,1V$ відносно $Ag/AgCl$, де $D_{эф} = \sim 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [9].

Електрохромні властивості плівок на основі гідроксиду нікелю і Nb_2O_5 менш вивчені, ніж властивості плівок WO_3 , однак вони також є перспективними електрохромними матеріалами. Забарвлення плівок $Ni(OH)_2$ під час анодного зміщення потенціалу дозволяє використовувати їх в електрохромних пристроях у якості протиелектрода по відношенню до робочого електрода на основі WO_3 і тим самим підвищити ефективність їх сумарного електрохромного ефекту. У більшості робіт вивчення електрохромізму проводилося на плівках $Ni(OH)_2$ і Nb_2O_5 , одержаних золь-гель методом, і лише в деяких з них досліджувались плівки, осаджені катодно. В даній роботі наведені результати дослідження спектрального розподілу поглинання плівок WO_3 , NiO і Nb_2O_5 , показана кореляція між величиною струму і їх світлопропусканням у циклах забарвлення-знебарвлення при східчастій зміні величини потенціалу, а також встановлено зв'язок цих параметрів з наноструктурою таких катодно осаджених плівок.

Структура і електрохромні властивості катодно осаджених плівок оксиду вольфраму

Плівки WO_3 на скляних підкладках з прозорим струмопровідним шаром SnO_2 були одержані катодним осадженням з водного перекисного електроліту на основі вольфрамату натрію.

* Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Конструкція прозорої електрохімічної комірки дозволяла проводити інтерферометричний контроль за процесом осадження плівок WO_3 шляхом реєстрації залежності інтенсивності монохроматичного світла з заданою довжиною хвилі λ , або інтенсивності променів гелій-неонового лазера ($\lambda = 632,8$ нм), відбитих поверхнею електрода, від часу електроосадження. Їх комп'ютерний аналіз дозволяв роздільно визначати поточні значення товщини зростаючої плівки оксиду $d(t)$ і значення її оптичного показника заломлення n . Роздільне визначення в ході осадження плівок d і n проводилось з використанням методики двопрменевої лазерної інтерферометрії [10], шляхом реєстрації інтерферограм одночасно для двох променів гелій-неонового лазера з різними кутами падіння на поверхню електрода. Реалізована у вигляді програми для персонального комп'ютера, ця методика заснована на визначенні проміжків часу Δt між проходженням кожних двох сусідніх максимумів або мінімумів інтерференції.

За даними рентгенівської дифрактометрії, на катоді осаджується аморфний WO_3 , але, у залежності від складу і рН вихідного електроліту, а також від щільності струму осадження, осад мав різну наноструктуру. Плівки, осаджені при щільності струму 1 mA/cm^2 були досить однорідні, із гладкою поверхнею, однак при більшій щільності струму осадження на катоді утворюється менш щільний осад, зі структурою у вигляді конгломерату шароподібних кластерів розміром більш ста нанометрів. Питома щільність катодно осаджених плівок складає менш 50% щільності кристалічного WO_3 що узгоджується з низьким значенням їх оптичного показника заломлення $n = 1,6-1,7$ (при $n = 2,5$ для кристалічного WO_3).

На дифрактограмах катодно осаджених плівок WO_3 , окрім широкого гало при $2\theta = \sim 22^\circ$, виявляється також інтенсивний розмитий максимум в області $2\theta = \sim 10^\circ$. Інтенсивність цього максимуму стає менше в міру нагрівання плівки до 100°C і цей пік уже не виявляється на плівках, термооброблених при 250 й 500°C . Отримана для нього величина міжплощинного відрізку, $\sim 9,6$ нм, не відповідає даним JCPDS для відомих кристалічних фаз WO_3 що може бути зв'язано з нанокластерами що мають розмір порядку одного нанометра (аніонами полівольфраматів). Такими нанокластерами можуть тут бути аніони полівольфраматів, що мають структуру Кеггіна або Доунса оскільки вони присутні й у вихідному електроліті з якого проводилось осадження. Близький розмір нанокластерів, приблизно $1,3$ нм, був отриманий нами також з напівширини цього максимуму по формулі Шеррера.

На нанокластерну структуру катодно осаджених плівок вказують мікрофотографії, отримані на скануючому електронному мікроскопі, а також характер спектрального розподілу їх електрохромного забарвлення. На рис.1,а показані експериментальні залежності величин густини струму $i(E)$ у циклі забарвлення-знебарвлення між значеннями потенціалу $0,5\text{В}$ і $-0,5\text{В}$ для плівки WO_3 , осадженої з електроліту при рН=1. При зміщенні потенціалу в катодний бік на наведеній залежності можна розрізнити послідовне відновлення W(VI)-центрів чотирьох типів, яке супроводжується короткохвильовим зміщенням максимуму поглинання утворених при цьому центрів забарвлення плівки у вигляді W(V)-центрів (рис.1,б). Послідовне окислення цих W(V)-центрів при зміщенні потенціалу в зворотному напрямку, супроводжується знебарвленням плівки, що демонструє оборотність електрохромного процесу катодно осадженого а- WO_3 .

Відомо, що методом вакуумного напилення плівки WO_3 осаджуються у вигляді нанокластерів і зменшення їх розміру приводить до того, що максимум оптичного поглинання плівок зміщується в бік більш коротких довжин хвиль [11,12]. Аналогічне короткохвильове зміщення максимуму поглинання при забарвленні в міру зменшення розмірів, виявлено також у наночастинок оксиду, утворених нагріванням вольфрамової фольги [13], та у колоїдів, осаджених з розчинів на основі вольфрамату натрію [14]. При цьому найменший розмір мали колоїдні частки у вигляді аніонів ізополівольфраматів, що мають структуру Кеггіна. Їх відновлення супроводжувалося появою смуг поглинання у видимій області, з максимумом при ~ 750 нм й 600 нм. Поява смуг з максимумами при 750 нм, а потім при 600 нм, характерна для таких аніонів й у розчинах, при їх послідовному відновленні на катоді одним і двома електронами, як це на прикладі аніона $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ показано в роботі [29]. У всіх випадках поглинання в цих смугах відповідає міжвалентному переносу заряду на один з найближчих W(VI)-центрів нанокластера.

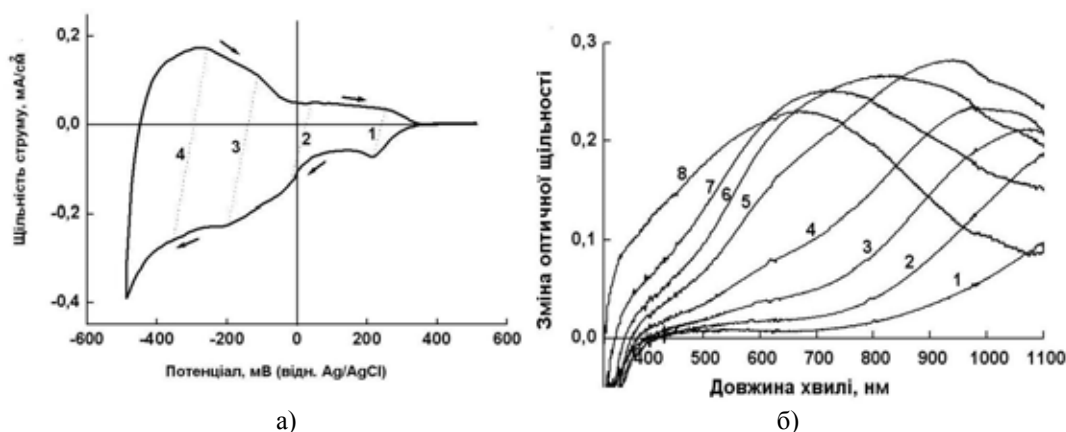


Рис. 1. Залежність струму від потенціалу при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с між значеннями 0,5В і -0,5В в циклі забарвлення-знебарвлення плівки α - WO_3 , осадженої з електроліту з $\text{pH}=1$ (а) та зміна оптичної щільності катодно осадженої плівки α - WO_3 (б), при забарвленні її на восьми послідовних інтервалах шкали потенціалів: 0,3В ÷ 0,2В (1); 0,2В ÷ 0,1В (2); 0,1В ÷ 0В (3); 0В ÷ -0,1В (4); -0,1В ÷ -0,2В (5); -0,2В ÷ -0,3В (6); -0,3В ÷ -0,4В (7); -0,4В ÷ -0,5В (8). Пунктирні лінії з'єднують положення максимумів окремих слабко виражених хвиль відновлення з максимумами відповідних хвиль окислення.

При $\hbar\omega \geq 3,1\text{eV}$, в області власного поглинання катодно осадженого α - WO_3 відновлення W(VI) -центрів у плівці, приводить до її просвітлення [10]. Тому при довжинах хвиль, коротших 400 нм, на спектральних залежностях, наведених нами на рис.1,а, величина зміни оптичної щільності плівки приймає негативні значення. Аналогічний "ефект просвітлення" в УФ-області оптичного спектра, у смуги короткохвильового краю переносу заряду на вольфрам від атома кисню, проявляють також розчини аніонів полівольфраматів, при їх відновленні з утворенням так званої "вольфрамової сині" [15]. Наведені дані вказують на присутність аніонів полівольфраматів у катодно осадженому α - WO_3 . На відновлення в ньому нанокластерів у вигляді таких аніонів витрачається основна частина електронів, що інjektуються в плівки при їх забарвленні (рис.1,а). Поява на початку забарвлення плівки, в області позитивних значень потенціалу, більш довгохвильової смуги з максимумом при ~ 1000 нм пов'язано з відновленням більших нанокластерів, розміром у кілька нанометрів, які мають більш позитивне значення початкового потенціалу відновлення.

Осадження і електрохромні властивості плівок гідроксиду нікелю та оксиду ніобію.

Катодне осадження плівок гідроксиду нікелю проводили з 1М розчина нітрату нікелю, при щільності катодного струму 0,3 – 0,5 mA/cm^2 . Осадження проводилося на скляні пластинки з прозорим струмопровідним шаром SnO_2 . Товщину осаджених плівок визначали по положенню максимумів і мінімумів інтерференції в оптичних спектрах відбиття. На рис.2,а наведено спектральний розподіл зміни оптичної щільності осадженої плівки Ni(OH)_2 при її електрохромному забарвленні в 1н. KOH , а також спектр поглинання однієї з осаджених плівок Nb_2O_5 , після забарвлення в неводному електроліті (1н LiClO_4 в пропіленкарбонаті) при потенціалі -0,5В відн. Ag/AgCl . В обох випадках максимум широких полос поглинання у забарвлених плівок припадає на видиму ділянку оптичного спектру, але у Nb_2O_5 це поглинання поширюється також на ІЧ-область. На рис.2,б показано результат одночасного вимірювання величини струму і світлопропускання осадженої плівки гідроксиду нікелю в ході проведення циклів її забарвлення і знебарвлення шляхом зміни величини заданого потенціалу.

Процес забарвлення електрода з електрохромною плівкою NiO при протіканні анодного струму в області потенціалів $E > 0.6$ В деякі автори розглядають як результат інтеркаляції в плівку аніонів OH^- , а обезбарвлення утвореного при цьому гідроксиду нікеля – як вихід цих аніонів знову в електроліт згідно рівнянню [16]:



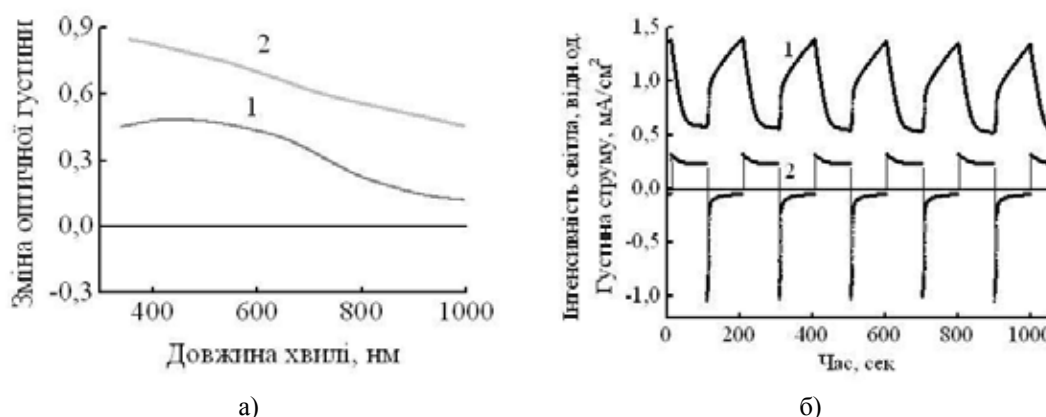


Рис. 2. Спектральний розподіл зміни оптичної щільності (а) для катодно осаджених плівок Ni(OH)₂ (1), при електрохромному забарвленні під час зміни потенціалу від $E = 0\text{В}$ до $0,7\text{В}$, та Nb₂O₅, забарвленої в 1н LiClO₄-PC при потенціалі $-0,5\text{В}$ відн. Ag/AgCl (2), а також кінетичні залежності світлопропускання плівки Ni(OH)₂ на $\lambda = 600\text{ нм}$ (1) і величини струму (2) в циклах забарвлення-знебарвлення в 0,1н. H₂SO₄ між $E = -0,75\text{В}$ і $0,75\text{В}$ (б).

Але в роботі [17] і деяких інших роботах забарвлення такої плівки анодним струмом розглядається як процес її окислення за рахунок дифузії в ній протонів у бік границі розподілу плівка/ електроліт, де протони реагують з аніонами OH⁻ з утворенням молекул води. При обезбарвленні плівки її відновлення протікає за рахунок того, що утворені з молекул води на її поверхні протони дифундують в об'єм плівки.

Загальне рішення дифузійних рівнянь для потоку протонів через границю розділу плівка/електроліт у цьому випадку має вигляд [17]

$$i(t) = \left(\frac{2eN_0D_{\text{еф}}}{d} \right) \sum \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{еф}} t}{4d^2} \right] \right\}, \quad (2)$$

де $D_{\text{еф}}$ – ефективний коефіцієнт спільної дифузії протонів й електронів ; e – заряд електрона ; t – час забарвлення. Такий же вид має рішення і для знебарвлення. Ряд (2) швидко сходиться, причому збіжність його тим краще, чим більше t , і при $t \geq t_D = 0,25 d^2/D$ (t_D – характеристичний час дифузії) можна обмежитися першим членом суми, з помилкою не більш, ніж 1%. Тоді, за винятком початкової стадії фарбування, при $t \geq t_D$

$$\ln|i(t)| = \ln \left(\frac{2eN_0D_{\text{еф}}}{d} \right) - \frac{\pi^2 D_{\text{еф}} t}{(4d^2)}, \quad (3)$$

тобто залежність $i(t)$ в координатах $\ln|i(t)| - t$ представляє пряму лінію з нахилом $-D_{\text{еф}}t/(4d^2)$, яка перетинає вісь ординат при значенні, рівному $\ln(2eN_0D_{\text{еф}}/d)$.

На рис.3 показана часова залежність величини катодного струму електрода $i(t)$, в масштабі $\log(i) - t$, з плівкою оксиду нікелю під час її обезбарвлення при потенціалах $E = 0,5\text{В}$ і 0В . Попереднє забарвлення цієї плівки проводилося при $E = 0,8\text{В}$.

При обезбарвленні плівки потенціалом $0,5\text{В}$, близьким до рівноважного ($\sim 0,6\text{В}$ відн. Ag/AgCl), по експериментальним точкам на рис.3 при $t > 3\text{ сек}$ можна провести пряму лінію, що підтверджує дифузійний механізм руху носіїв заряду у плівці з боку границі розділу а-WO₃/електроліт. З нахилу прямої лінії, що проведена по експериментальним точкам на рис.3 для випадку обезбарвлення плівки при $E = 0,5\text{ В}$, $D_{\text{еф}} = \sim 3 \cdot 10^{-13}\text{ см}^2/\text{сек}$.

Як видно з рис.2,а і рис.3, знебарвлення плівки гідроксиду нікеля при потенціалі $E = 0\text{В}$ протікає швидше, ніж при $E = 0,5\text{В}$, тому що на її поверхні вже не може встановитися рівноважна для даного потенціалу концентрація протонів. Навіть повне зникнення забарвлення у поверхні електрохромної плівки не може компенсувати різниці потенціалів, прикладеної до границі розподілу плівка/електроліт. Некомпенсована частина цієї різниці потенціалів створює електричне поле, що проникає в об'єм напівпровідникової плівки Ni(OH)₂ і прискорює входження

протонів в плівку. Аналогічне прискорення електричним полем протонів спостерігається і при обезбарвленні електрохромних плівок WO_3 [10].

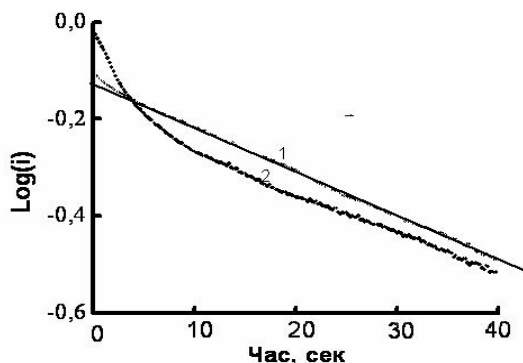


Рис. 3. Залежність логарифма катодного струму під час знебарвлення плівки оксиду нікелю при значеннях потенціалу $E = 0,5\text{В}$ (1) і $E = 0\text{В}$ (2) відн. Ag/AgCl .

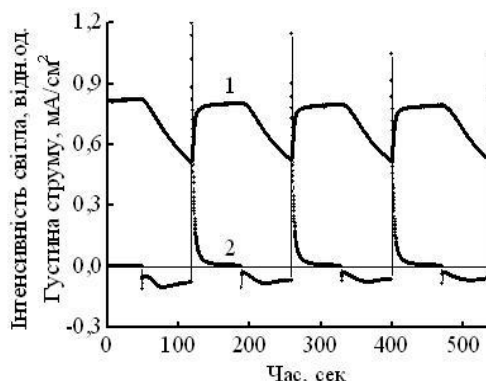


Рис. 4. Кінетичні залежності в циклах забарвлення-знебарвлення величини світлопропускання (1) і струму (2) катодно осаджених плівок Nb_2O_5 на $\lambda = 500\text{ нм}$, при $E = -2,5\text{В} \div 1,5\text{В}$, відносно графітового протиелектрода в пропіленкарбонаті з 1М LiBF_4 .

Плівки Nb_2O_5 отримували на катоді струмом $1\text{ мА}/\text{см}^2$ з неводного електроліту на основі ацетону що містить розчинений бром та домішки води. Електроліт з оптимальним вмістом броду і води, розчиненої в ацетоні, дозволяє отримувати плівки чистого Nb_2O_5 , без домішок металічного ніобію і його нижчих оксидів [18]. На рис.8 показано результат вимірювання величини струму і світлопропускання катодно осаджених плівок Nb_2O_5 в циклах забарвлення і знебарвлення шляхом зміни їх потенціала.

Таким чином, наведені дані підтверджують, що катодно осаджені плівки WO_3 мають нанокластерну структуру в якій домінують нанокластери розміром порядку одного нанометра, головним чином у вигляді аніонів полівольфраматів, що мають структуру Кеггіна. Відновлення таких нанокластерів відбувається при більш негативних значеннях потенціалу, ніж відновлення нанокластерів більшого розміру, й супроводжується зсувом максимуму оборотного забарвлення плівок із ближньої ІЧ-області у видиму область спектра, що сприяє більш інтенсивному їхньому забарвленню в електрохромних пристроях на основі WO_3 . Результати, що одержані на катодно осаджених плівках $\text{Ni}(\text{OH})_2$, підтверджують інтеркаляцію в них протонів. Незважаючи на різні електрохімічні реакції, що протікають в циклах забарвлення і знебарвлення на електродах з катодно осадженими плівками оксидів W , Ni і Nb , їх механізм має багато спільного. З кінетики електрохромного процесу в них впливає, що реакції, пов'язані із знебарвленням, мають швидку стадію за рахунок прискорення іонів H^+ , або Li^+ електричним полем, яке виникає в об'ємі плівки. Напруженість цього поля і швидкість процесу знебарвлення плівок зростають в міру зміщення їх потенціалу відносно стаціонарного потенціалу цих електродів.

Література

1. C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials.- Elsevier, Amsterdam – 1995. - 452p.
2. P.M.S.K. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism Fundamentals and Applications, VCH, Weinheim, 1995.
3. M.A. Aegerter, Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in Structure and Bonding, vol.85, Springer, Berlin, 1996, pp.149-194.
4. I. Shiyanovskaya, M. Hapel, E. Tewksbury // J. New Mat. Electrochem. System – 2000.- V.4.- P.241.
5. H. Habazaki, Y. Hayashi, H. Konno // Electrochim. Acta – 2002.- V47.- P.4181.
6. B.W. Faughnan, R.S. Crandall, in: J.I. Pancove (Ed), Display Devices, vol.40, Springer, Berlin, 1980, p.181.

7. S.-H. Lee, H.M. Cheong, S.Edvin Tracy, A. Mascarenhas, R. Pitts, G. Jorgensen, S.K. Deb // *Electrochim. Acta* – 2001.- V.46.- P.3415.
8. S.-H. Lee, H.M. Cheong, S.Edvin Tracy, A. Mascarenhas, A.W. Czanderna, S.K. Deb // *Appl. Phys. Lett.* – 1999.- V.75.- P.1541.
9. Yu.S. Krasnov, S.V. Volkov, G.Ya. Kolbasov // *Journal of Non-Crystalline Solids* - 2006.- V.352, p.3995.
10. Yu.S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov // *Electrochim. Acta*- 2004.- V.49.- P.2425.
11. T. Kubo, Y. Nishikitani // *J. Electrochem. Soc.*- 1998.- V.145.-P.1729.
12. S. Hashimoto, H. Matsuoka // *J. Appl. Phys.*- 1991.-V.69.- P.933.
13. G.A. Niklasson, J. Klasson, E. Olsson // *Electrochim. Acta* – 2000.- V.46.- P.1967.
14. Mu Sun, Ning Xu, E.W. Cao, J.N. Yao, E.G. Wang // *J. Mater. Res.*- 2000.-V.15, No.4.- P.927.
15. G.M. Varga, E. Papaconstantinou, M.T. Pope // *Inorg. Chem.*- 1970.- V.9.- P.662.
16. W. Noh, Y. Shin, J. Kim, W. Lee, K. Hong, S.A. Akbar, J. Park // *Solid State Ionics* – 2002.- V.152-153.- P.827.
17. K.P. Ta, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.*- 1998.- V.145, N11.- P.3860.
18. K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto // *Electrochimica Acta* – 2004.- V.49.- P. 321.

Поступила в редакцію 9 сентября 2009 г.

С. С. Фоманук, Ю. С. Краснов, Г. Я. Колбасов, В. Н. Зайченко. Электрохромные свойства катодно осадженных плёнок на основе оксидов W, Ni и Nb.

Исследованы оптические характеристики и быстродействие процесса окрашивания-обесцвечивания электрохромных плёнок оксида вольфрама, никеля и ниобия, полученных методом катодного осаждения. Показано, что осаджённые плёнки оксида вольфрама имеют нанокластерную структуру, в которой доминируют анионы поливольфраматов, а процесс обесцвечивания плёнок оксида никеля, как и окрашивание оксида вольфрама, происходит за счет совместной диффузии в них электронов и протонов.

Ключевые слова: оксидные пленки, вольфрам, никель, ниобий, электрохромные свойства.

S. S. Fomanuk, Yu. S. Krasnov, G. Ya. Kolbasov, V. N. Zaichenko. Electrochromic properties of cathodic films based on oxides of W, Ni and Nb.

The optical characteristics and response speed of coloration-decoloration of electrochromic tungsten, nickel and niobium oxide films, produced by cathodic deposition, have been investigated. It has been shown that deposited tungsten oxide films have a nanocluster structure, in which polytungstate anions predominate, and that the decoloration of nickel oxide films, as and coloration of tungsten oxide, take place through the co-diffusion of electrons and proton in them.

Keywords: oxide films, tungsten, nickel, niobium, electrochromic properties.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).