

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИХ  
ЦЕНТРОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ  
ОКСИДНЫХ КАЛИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ**

**\*Багов А.М., Мусуков Р.А., Хуболов Б.М., Жабоев Ж.Ж.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

**\*vegros@rambler.ru**

*Рассмотрены электронные механизмы лежащие в основе физики электрохромного эффекта (ЭХЭ) на примере аморфной тонкой пленки оксидной калий-вольфрамовой бронзы, вкратце изложена технология получения такой пленки.*

*Были проведены электрохимические и электрооптические исследования полученных вакуумной конденсацией пленок. Были сняты потенциодинамические вольтамперные и светопропускные характеристики, изменение скорости окраски в потенциостатическом режиме при различных потенциалах, изменение скорости окраски в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока, изменение скорости окраски в потенциодинамическом режиме. Функциональные свойства неупорядоченных тонких пленок сложных оксидов вольфрама, обуславливающие их применение в тех или иных оптоэлектронных устройствах, с одной стороны, определяются физическими свойствами конденсированных твердотельных систем, но с другой стороны, именно исследование функциональных свойств в совокупности с физическими позволяет строить атомно-структурные модели материала в том или ином устройстве.*

**Ключевые слова:** оксидная вольфрамовая бронза, монокристалл, тонкая пленка, электрохромный эффект, аморфная структура.

**FUNCTIONAL PROPERTIES OF ELECTRONIC-OPTICAL CENTERS I  
N DISORDERED THIN FILMS OF POTASSIUM-TUNGSTEN OXIDE BRONZES**

**Bagov A.M., Musukov R.A., Khubolov B.M., Zhaboev Zh.Zh.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*The electronic mechanisms underlying the physics of the electrochromic effect (ECE) are considered using the example of an amorphous thin film of oxide potassium-tungsten bronze, and the technology for obtaining such a film is briefly described.*

*Electrochemical and electrooptical investigations of the films obtained by vacuum condensation were carried out. The potentiodynamic current-voltage and light transmission characteristics, the change in the color rate in the potentiostatic mode at different potentials, the change in the color rate in the galvanostatic mode at different current densities, and the change in the color rate in the potentiodynamic mode were recorded. The functional properties of disordered thin films of complex tungsten oxides, which determine their use in certain optoelectronic devices, on the one hand, are determined by the physical properties of condensed solid-state systems, but, on the other hand, it is the study of functional properties in combination with physical properties that makes it possible to build atomic-structural models of the material in one device or another.*

**Keywords:** oxide tungsten bronze, monocrystal, thin film, electrochromic effect, amorphous structure.

Среди оптоэлектронных устройств для современной техники необходимы такие, которые модулировали бы световой поток под действием электрического тока. На основе таких устройств возможно создание экономичных индикаторов, дисплеев, автоматических диафрагм, светоклапанов и их разновидностей, обладающих высокими техническими и эстетическими характеристиками. Эти приборы интенсивно разрабатываются на основе электрохромного эффекта, суть которого заключается в изменении оптических свойств некоторых материалов под действием электрического тока и напряжения. Электрохромные материалы (ЭХМ), которым присуще явление электрохромизма, могут быть органической и неорганической природы [1]. Однако, если органические ЭХМ в большинстве своем жидкости, то неорганические – твердые тела, позволяющие создавать тонкопленочные покрытия, являющиеся основой электрохромных устройств (ЭХУ). В качестве неорганических ЭХМ используют обычно оксиды переходных металлов – молибдена, вольфрама, ниобия, ванадия и т. д. [1]. Наибольшее внимание уделено триоксиду вольфрама. Основным объектом изучения являются аморфные пленки триоксида вольфрама, полученные вакуумной конденсацией. Электрохромизм этих пленок изучен хорошо и достаточно полно изложен в [1–3]. В целом эти пленки наиболее полно из всех ЭХМ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ЭХУ. Основным их недостатком является ограниченный срок службы из-за деградации как при хранении, так и при эксплуатации [2].

Для решения проблемы электрохромных приборов есть два варианта. Первый – дальнейшее изучение поведения пленок триоксида вольфрама в композициях с различными ионными проводниками и тыловыми редокс-электродами. Второй вариант – поиск новых электрохромных материалов. В качестве таковых могут быть использованы оксидные бронзы переходных металлов. Электрохромизм оксидной натрий-вольфрамовой бронзы был описан задолго до П. Дебай Бримом еще в 1951 г. Однако, в то время не было уделено должного внимания практической значимости этого явления. Оксидные вольфрамовые бронзы, помимо способности изменять свой цвет при поляризации в жидком электролите, обладают исключительной химической стойкостью к воздействию минеральных растворителей, широкой областью гомогенности по составу, набором различных структур кристаллической решетки, различными типами проводимости. Все это делает оксидные бронзы переходных металлов перспективными для использования их в ЭХУ. Однако, для реального использования их в ЭХУ необходимо решить ряд задач по физике и химии электрохромного процесса, изучению межфазных процессов между слоями различных материалов. Необходимо изучить и освоить методики получения различных слоев с заданными свойствами и т. д.

Оксидные бронзы переходных металлов впервые получены Веллером в 1824 г. [4]. Этот класс соединений относится к нестехиометрическим и представляет собой по определению, данному Озеровым [5] и Коллонгом [6], твердые растворы внедрения в решетку  $WO_3$  атомов одно-, двух- и трехвалентных металлов. В зависимости от количества внедренного металла меняются и их физико-химические свойства: цвет, структура, электропроводность и т. д. Кристаллическая решетка оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) построена из октаэдров триоксида вольфрама, соединенных между собой различным образом. Между октаэдрами имеются пустоты, куда без искажения решетки может поместиться ион, по размеру равный или меньший, чем ион кислорода. Монокристаллы оксидных вольфрамовых бронз после предварительной анодной обработки обретают электрохромные свойства. При наложении отрицательного напряжения поверхность монокристалла изменяет свою окраску в различные цвета, в зависимости от величины приложенного напряжения. Физическая природа этой особенности была исследована нами методом протонографии и ядерных реакций. Для получения калий-вольфрамовых бронз нами был использован метод электрокристаллизации.

Монокристаллы получали электролизом расплавленных солей вольфрамата калия. Метод электрокристаллизации используется не только при получении оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ), но и при исследовании двойных металлических систем при контактном плавлении [7, 8]. В зависимости от того, как соединены октаэдры  $WO_3$  друг с другом и какие формы пустот образуют при этом, получают структуры той или иной кристаллографической симметрии (рис. 1).

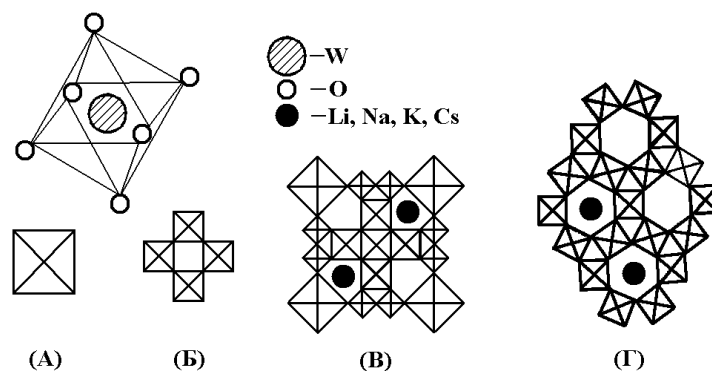


Рис. 1. Типы структур оксидных вольфрамовых бронз: (А) – октаэдр триоксида вольфрама; (Б) – кубическая со структурой перовскита; (В) – тетрагональная; (Г) – гексагональная

В качестве подложек для получения тонких пленок калий-вольфрамовой бронзы нами были использованы полированные диски (диаметром 26,3 или 29,6 мм) из боросиликатного стекла с прозрачным проводящим слоем из смеси оксидов индия и олова. Проводящий слой нанесен реактивным магнетронным распылением пластины из индий-оловянного сплава в смеси аргона и кислорода. Удельное сопротивление прозрачных проводящих пленок составило не менее  $40 \text{ Ом/см}^2$ . Перед напылением проводника стеклянные диски подвергали отмывке от загрязнений сначала моющей жидкостью «Прогресс», далее кипятили в растворах перекиси водорода с аммиаком и перекиси водорода с соляной кислотой. Затем подвергали кипячению в дистиллированной воде. Завершали мойку дисков выдержкой в парах изопропилового спирта.

Тонкие пленки калий-вольфрамовой бронзы получены методом термического дискретного испарения из молибденового испарителя на серийной установке УВН-71-ПЗ. Расстояние между подложками и испарителями – 15 см. Нагреватель подложек – кварцевая лампа. Температура испарителя 1100–1150 °С. В зависимости от температуры подложки получены аморфные поликристаллические и поликристаллические с преимущественной ориентацией (0001). Наличие в установке вращающейся карусели дало возможность за одну операцию напыления получать 25 подложек калий-вольфрамовой бронзы. После напыления диски с пленкой бронзы извлекали из оправок карусели, переносили в герметичный контейнер и откачивали из него воздух для хранения образцов в условиях, исключающих воздействие кислорода воздуха. Толщину пленок оценивали с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Для работы использовали пленки, осажденные на стеклянные подложки с температурой 300 °С. Толщина пленок составила 0,3 мкм.

Полученные пленки по результатам исследований методами электронной дифракции аморфны – электронограммы дают характерное гало.

Пленки конденсируемые при  $T_{\text{п}} > 400 \text{ °С}$  по данным рентгенофазового анализа проведенного на установке ДРОН-3 дают (рис. 2) рефлексы указывающие на формирование гексагональной структуры с преимущественной ориентацией (002) перпендикулярно поверхности подложки.

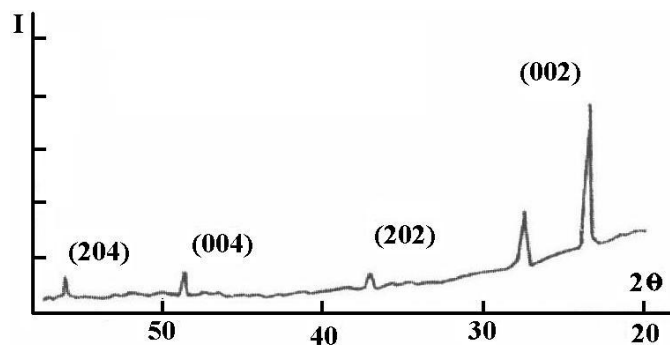


Рис. 2. Диффрактограмма тонкой пленки, полученной испарением оксидной калий-вольфрамовой бронзы  $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$

Электрохимические и электрооптические измерения проводили на стенде, схема которого дана на рис. 3.

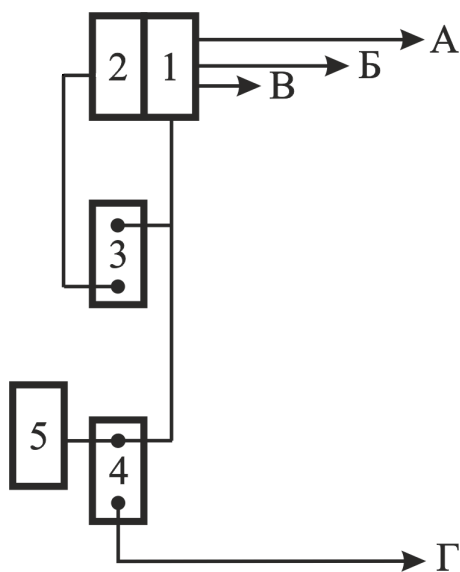


Рис. 3а. Блок – схема установки для проведения электрохимических и электрооптических измерений: 1 – потенциостат П-5848; 2 – кулонометрический анализатор, 3, 4 – двухкоординатные регистрирующие приборы; 5 – генератор Г6-26.

Выводы: А – к вспомогательному электроду, Б – к электроду сравнения, В – контакт к образцу, Г – к фотодиоду

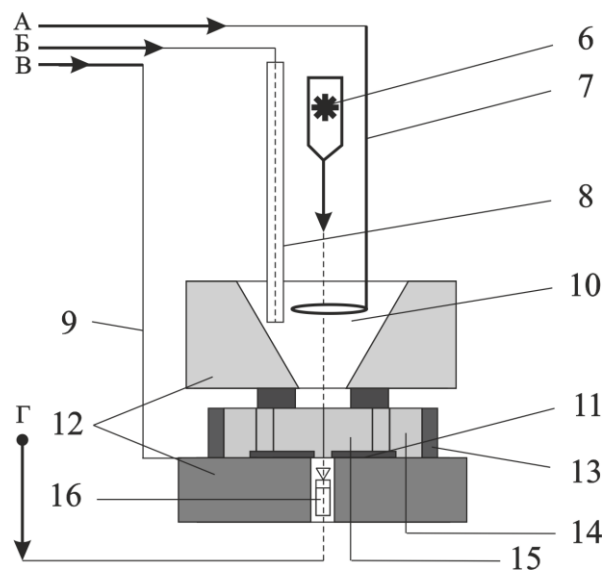


Рис. 3б. Измерительная ячейка:

6 – источник света (лазер); 7 – платиновый вспомогательный электрод; 8 – электрод сравнения; 9 – контакт к монокристаллу; 10 – электролит; 11 – пленка Pt; 12 – фторопластовый резервуар и пластина; 13 – фторопластовый корпус образца; 14 – эпоксидная смола; 15 – тонкая пленка  $K_{0,3}WO_3$ ; 16 – фотодиод. Выводы А, Б, В и Г – те же, что и на рис. 3а

В установке использован потенциостат П-5848. Электрод сравнения применяли хлор-серебряный. В качестве электролита брали 0,1 N раствор серной кислоты. Образец помещали на поверхность пластины с встроенным снизу фотодиодом и прижимали сверху фторопластовым резервуаром, имеющим сквозное отверстие с резиновым кольцом вокруг него. Резиновым уплотнением резервуар прижимали к образцу, предварительно поместив между ними контактный проводник к прозрачному проводящему слою. Внутренний диаметр резинового уплотнения 5,5 мм. Жидкий электролит наливали в резервуар. Туда же помещали электрод сравнения и вспомогательный электрод.

Луч лазера  $\lambda=633$  нм проходит через слой электролиза, пленку калий-вольфрамовой бронзы, стеклянную подложку и попадает на входное окно фотодиода, который подключен к двухкоординатному самописцу. Самописец предварительно прокалиброван на коэффициент пропускания  $T$  (%) относительно стеклянной подложки с проводящим слоем. Второй самописец подключен к потенциостату. В зависимости от поставленной задачи к самописцам может подключаться генератор Г6-26 для обеспечения горизонтальной развертки.

Потенциодинамические кривые пленки калий-вольфрамовой бронзы даны на рис. 4А, из которого видно, что на катодных ветвях имеется волна. Анодные кривые, соответствующие обесцвечиванию, перед пиком также имеют по волне. Это указывает на двухстадийность процессов внедрения носителей заряда из ИТО и инъекции дырок с поверхностных состояний на границе оксид–электролит. Поскольку величины пиков токов пропорциональны скорости развертки, то к анализу протекающих процессов могут быть применены выводы теории тонкослойных методик в электрохимии.

Параллельно с вольтамперными характеристиками измеряли светопропускание пленки калий-вольфрамовой бронзы. Данные представлены на рис. 4Б. Увеличение степени окраски при уменьшении скорости развертки связано с увеличением количества носителей заряда, локализуемых на центрах окраски. Как и пики токов на потенциодинамических кривых, величины коэффициента пропускания пропорциональны величине скорости развертки.

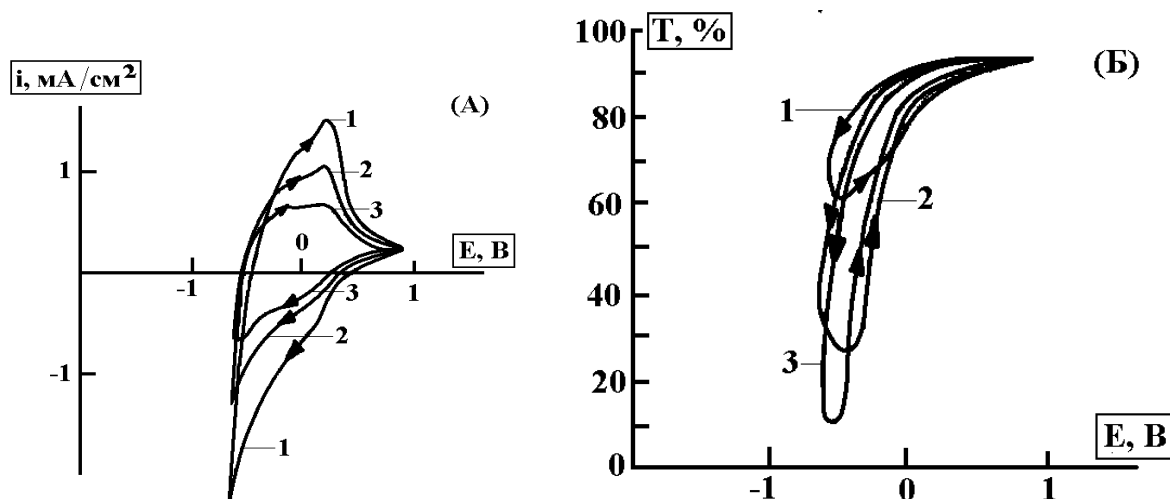


Рис. 4. Потенциодинамические вольтамперные (А) и светопропускные (Б) характеристики тонкой пленки оксидной калий-вольфрамовой бронзы: 1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с

Результаты измерения скорости изменения окраски в потенциостатическом режиме даны на рис. 5А. Здесь же приведены соответствующие изменения тока на электроде (пленка бронзы). Здесь же приведена расшифровка спада тока поляризации во времени что позволяет сделать заключение о нестационарности процессов окрашивание–обесцвечивание. Кривые измерения скорости изменения окраски (рис. 5Б) несимметричны. Видно, что обесцвечивание в режиме постоянного потенциала происходит быстрее в среднем в 1,2 раза.

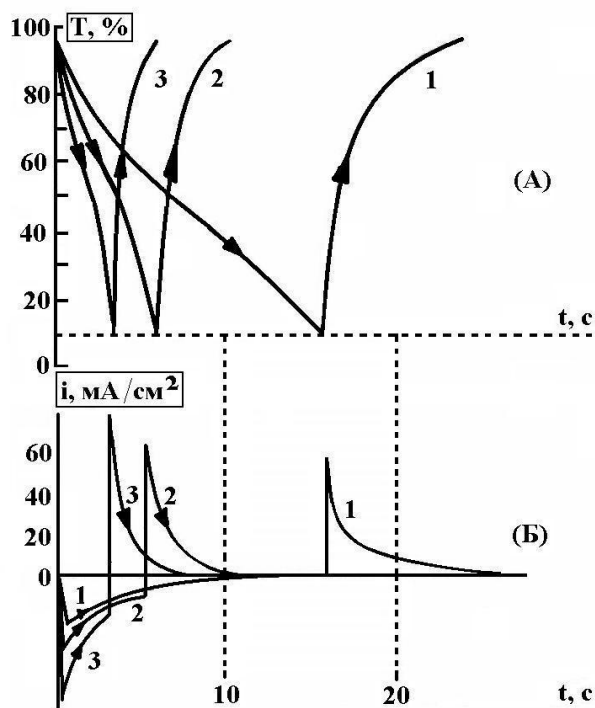
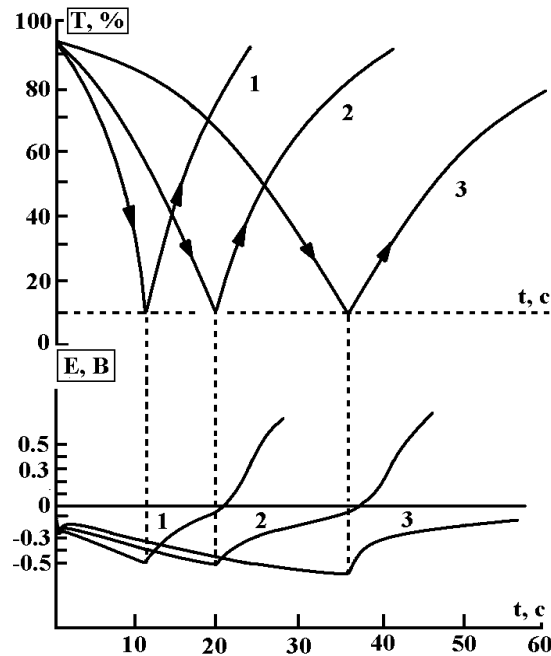


Рис. 5. Изменение скорости окраски до  $T=10\%$  в потенциостатическом режиме (А) при потенциалах: 1 – 0,4 В, 2 – 0,5 В, 3 – 0,6 В и соответствующее этому процессу изменение тока на электроде (тонкая пленка оксидной калий-вольфрамовой бронзы)

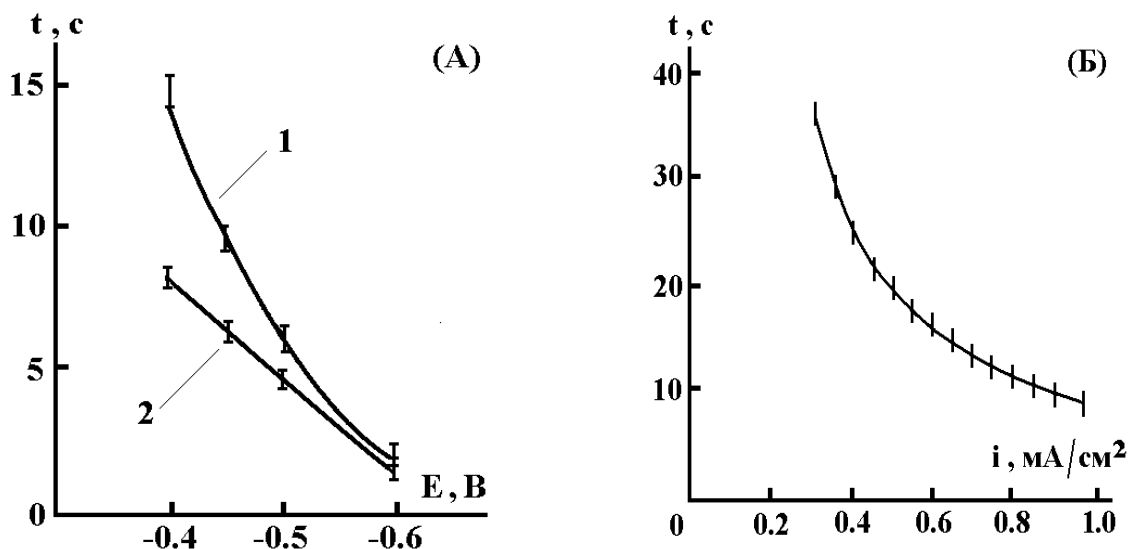
Измерения скорости окраски пленки калий-вольфрамовой бронзы проведены также в гальваностатическом режиме. Результаты представлены на рис. 6. Видно, что кривые скорости окрашивания–

обесцвечивания, в отличие от потенциостатических кривых, симметричны и равны. Обобщающий вид кривых изменения скорости окраски в обоих режимах дан на *рис. 7*.

Функциональные свойства неупорядоченных тонких пленок оксидов вольфрама, обуславливающие их применение в тех или иных опто- или нанoeлектронных устройствах, с одной стороны определяются физическими свойствами конденсированных твердотельных систем.



*Рис. 6.* Скорости изменения окраски в гальваностатическом режиме до  $T=10\%$  при различных плотностях тока (А): 1 –  $3,8 \text{ mA/cm}^2$ , 2 –  $2,1 \text{ mA/cm}^2$ , 3 –  $1,25 \text{ mA/cm}^2$  и соответствующее им изменение потенциала электрода (тонкая пленка оксидной калий-вольфрамовой бронзы)



*Рис. 7.* Изменение скорости изменения окраски в потенциодинамическом (А) (1 – окрасив., 2 – обесцв.) и гальваностатическом (Б) режимах в зависимости от величин ,приложенных напряжения и тока, соответственно

Но, с другой стороны, именно исследование функциональных свойств в совокупности с физическими позволяет строить атомно-структурные модели материала, функционирующего в том или ином устройстве.

Приведенный в статье экспериментальный материал указывает на следующие моменты:

1. Процессы изменения интенсивности электронных переходов, определяющих наведенное электрохромное поглощение, обладают инерционностью, характер которой зависит от структурных и динамических параметров физических процессов, протекающих при электрохромном эффекте.

2. Процессы окрашивания и обесцвечивания нелинейны и несимметричны по отношению к изменению потенциала внедряемого заряда и времени.

Влияние процессов зарядовой кинетики на процессы взаимодействия неупорядоченной конденсированной системы с электромагнитным излучением существенно нелинейно в сравнении с полевой зависимостью.

### **Библиография**

1. Tetsu O. Electrochromatic materials // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1986. V. 16. P. 185–201.
2. Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе  $WO_3$  // *Дисплеи*. М.: Мир. 1982. С. 228–266.
3. Dautremont-Smith W.C. Transition metal oxide electrochromic materials and displays. Part 1 // *Displays*. 1982. V. 3, N 1. P. 3–22.
4. Wohler P. Unter des Wolfram // *Annalen der Physik*. 1824. V. 78, N 2. P. 345–358.
5. Озеров Р.П. Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, вольфрама и молибдена // *Успехи химии*. 1955. Т. 24, № 6. С. 951–984.
6. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Наука. 1974. 288 с.
7. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. Влияние электропереноса на кристаллизацию и макроскопическое течение при контактном плавлении металлов // *Металлы*. 2004. № 4. С. 33–36.
8. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. К вопросу о влиянии электропереноса на контактное плавление в двойных металлических системах // *Расплавы*. 2006. № 3. С. 70–75.