

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ СЛОЖНЫЙ ОКСИД ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА – ЖИДКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

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

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

*vegros@rambler.ru

Представлены результаты измерений вольтамперных (ВАХ) и вольтэтансных (ВЭХ) характеристик при изменении характера взаимодействия аморфных тонких пленок сложных оксидов вольфрама – оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ), и для сравнения монокристаллов ОВБ с электромагнитным излучением. Характер изменения такого взаимодействия определяется для аморфных тонких пленок температурой подложки при их вакуумной конденсации, а для монокристаллов воздействием на структуру приповерхностного слоя. Дана отличная от общепринятой модель физических процессов, происходящих в приповерхностных областях данных оксидов и на границе ОВБ/ жидкий электролит.

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

PROCESSES OF ELECTRON AND ION TRANSFER ON INTERFACE BOUNDARY COMPLEX OXIDE OF TRANSIENT METAL – LIQUID ELECTROLYTE

Musukov R.A., Khubolov B.M., Bagov A.M., Zhaboev Zh.Zh., Makhov I.R.

Kabardino-Balkarian State University

The results of the measurements of the volt-ampere and volt-estance characteristics for the changing nature of interaction between the amorphous thin films of complex tungsten oxides (tungsten oxide bronzes, TOB), as well as the monocrystals of TOB, and electromagnetic radiation have been presented. The nature of the alteration of such interaction is determined by the temperature of the substrate at vacuum condensation in case of amorphous thin films and by the influence on the structure of the near-surface layer in case of monocrystals. The distinguishing from the general model of the physical processes occurring in the near-surface areas of the given oxides and on the boundary TOB – liquid electrolyte has been given.

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

Введение

Результаты экспериментального исследования методами динамических вольтамперных характеристик (ВАХ) и вольтэтансных характеристик (ВЭХ) процессов адсорбции, электронного и ионного переноса на межфазной границе сложный оксид переходного металла (оксидная вольфрамовая бронза) – жидкий электролит, по нашему мнению, однозначно указывают на то, что электрохромный эффект является не электрохимическим а чисто физическим эффектом, происходящим в наномасштабном приповерхностном слое твердого тела (ОВБ), эффектом чисто твердотельным и по своему «характеру» являющимся, как нам представляется, «обратным» эффекту фотопроводимости.

Анализ вольтамперных (ВАХ) и вольтэтансных (ВЭХ) характеристик монокристаллов $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,6}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ и аморфных тонких пленок $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ однозначно указывает на то, что электронная подсистема монокристаллов может быть приближена по своим функциональным свойствам – измене-

нию взаимодействия с электромагнитным излучением этой подсистемы при изменении ее кинетических характеристик – к электронной подсистеме аморфной тонкой пленки (α -ТП) при определенном физическом воздействии не только на поверхность, но и на объем кристалла. С другой стороны, анализ температурной зависимости проводимости [1] на переменном и постоянном токах указывает на определяющее (или по крайней мере преобладающее) влияние объема на кинетические свойства электронной подсистемы α -ТП ОВБ. И мы просто вынуждены сделать вывод о том, что в α -ТП ОВБ, как и в монокристалле ОВБ, основные функциональные свойства этих материалов определяются, именно объемом и в меньшей степени тем, что является или может быть принято за межфазные или межкристаллитные границы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Динамические вольтамперные характеристики (ВАХ) для монокристаллов и аморфных тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз (α -ТП ОВБ) снимаются, как правило, при подаче пилообразного потенциала на рабочий электрод в интервале значений $\varphi_{\text{раб.эл.}}$ от +1,6 В до –0,6 В относительно электрода сравнения (хлорсеребряного) и с помощью вспомогательного платинового электрода, помещенных в однонормальный раствор серной кислоты H_2SO_4 . ВАХ монокристаллов $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$ неспособных окрашиваться (рис. 1а) и способных окрашиваться (рис. 1б) отличаются отсутствием и наличием пиков на катодных и анодных ветвях тока. Причем ВАХ неокрашивающихся образцов не имеют пиков тока при любых скоростях изменения потенциала, скажем от $0,001 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ до $1 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$. ВАХ окрашивающихся образцов имеют пики токов, появляющиеся при значениях $V_{\Delta\varphi} \sim 0,01 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$ и увеличивающиеся по своей высоте с ростом $V_{\Delta\varphi}$ до значения $1 \text{ В} \times \text{с}^{-1}$.

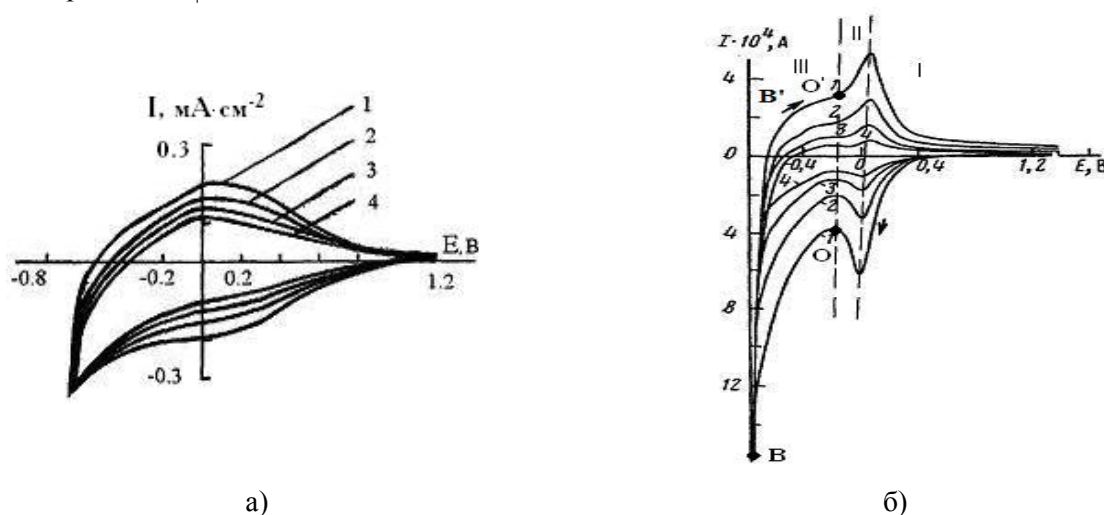


Рис. 1. Вольтамперные характеристики монокристаллов натрий-вольфрамовой бронзы состава $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$ при различных скоростях развертки потенциала, В/с: 1 – 0,08; 2 – 0,04; 3 – 0,02; 4 – 0,01: а – анодно необработанный монокристалл; б – анодно обработанный монокристалл.

Динамические ВАХ как монокристаллов, так и α -ТП ОВБ, погруженных в жидкий электролит, дают гистерезисную петлю, т. е. токи катодной и анодной ветвей не совпадают. Природа такого различия практически не обсуждается в работах по электрохромизму, мы также не будем на этом останавливаться, так как это выходит за рамки данной работы, но немного затронем этот вопрос. Так как пики на ВАХ появляются только на окрашивающихся монокристаллах и α -ТП ОВБ, возникло достаточно много моделей объясняющих эти пики и связывающих их с процессом окрашивания. Согласно одной из ранних работ по данному вопросу [2], пики на катодных и анодных ветвях ВАХ обусловлены адсорбционно – десорбционными процессами для водорода на поверхности бронз. Однако нам удалось показать что этот процесс идет либо с близким к омическому режиму прямым дырочным током через границу ОВБ/ электролит при снятии ВАХ неанодированных предварительно и потому не окрашивающихся монокристаллов $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$, либо с нелинейным инжекционным режимом прямого дырочного тока через эту же границу для предварительно анодированного и потому окрашивающегося монокристалла ОВБ.

Рассмотрим подробнее вольтэстансные характеристики монокристаллов неспособных электрохромно окрашиваться (тип А), монокристаллов способных электрохромно окрашиваться (тип В) и α -ТП ОВБ. Монокристаллы типа А – это монокристаллы, полученные электролизом из расплава и не подвергавшиеся никаким физическим, электрохимическим или химическим воздействиям. Вольтамперные и вольтэстансные характеристики этих образцов представлены на рис. 3, 4 кривыми а. Такие монокристаллы неспособны окрашиваться. Для того, чтобы их привести к монокристаллам типа В их необходимо электрохимически тренировать циклическим изменением потенциала на них. Причем тренировка может носить только анодный характер, только катодный, анодно-катодный и даже статическую выдержку при том или ином потенциале. Для перевода монокристалла типа А к монокристаллу типа В нами проводилась предварительная циклическая поляризация исходного монокристалла $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$ пилообразным изменением потенциала рабочего электрода (монокристалла) от $\varphi_{\text{о.р.э.}} = +1,2$ В до $\varphi_{\text{о.р.э.}} = 0$ В и обратно. Потенциал измерялся относительно электрода сравнения (хлорсеребряного), погруженного, как и рабочий электрод, в однонормальный раствор серной кислоты (1N H_2SO_4) с помощью платинового противоиэлектрода большой площади, также погруженного в данный электролит. Подобная обработка изменяет приповерхностный объем монокристалла его поверхность. В плане изменения функциональных свойств – монокристалл обретает способность изменять цвет своей поверхности от желтого, через зеленый и синий, до красного при изменении потенциала на нем от +1,2 В до -0,6 В.

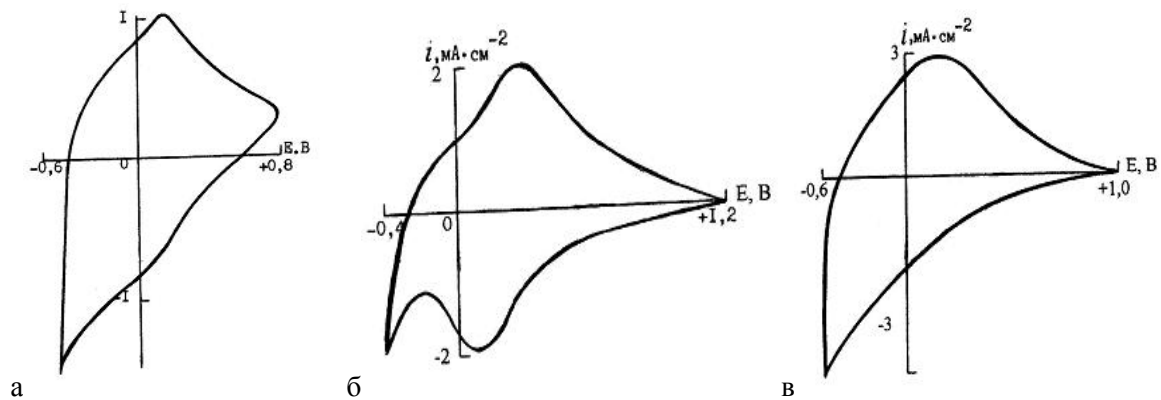


Рис. 3. ВАХ монокристаллов и тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз: а – монокристалл типа А; б – монокристалл типа В; в – тонкая пленка состава $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$

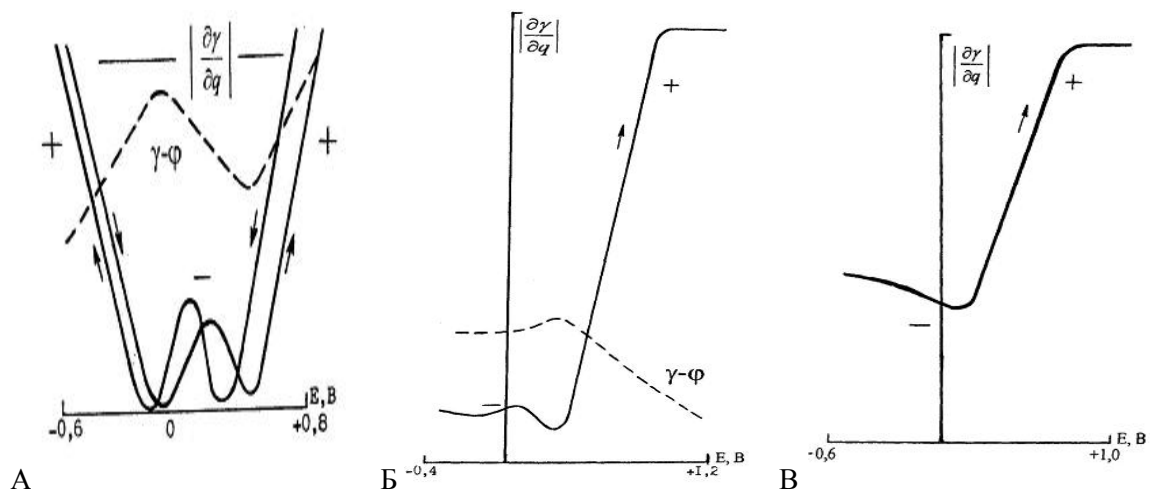


Рис. 4. ВЭХ монокристаллов и тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз: а – монокристалл типа а; б – монокристалл типа в; в – тонкая пленка состава $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$

В плане изменения свойств электронной подсистемы, которое мы видим на ВАХ (рис. 3б) катодная ветвь изменения тока с потенциалом представляет нам картину инжекции дырок [4] в монокри-

сталл, причем на дырочные ловушки двух типов, заполняющиеся при изменении потенциала от +1,2 В до -0,1 В и от -0,2 В до -0,6 В.

Пик на катодной ветви в интервале от -0,1 В до -0,2 В является интервалом, в котором заполнение ловушек первого типа спадает довольно резко и начинается рост заполнения ловушек второго типа. Справедливость такой модели находит довольно неожиданное подтверждение на вольтэстансных характеристиках, снимаемых параллельно с вольтамперными. Схематические изображения ячеек для снятия ВАХ и ВЭХ представлены на рис. 5 и 6.

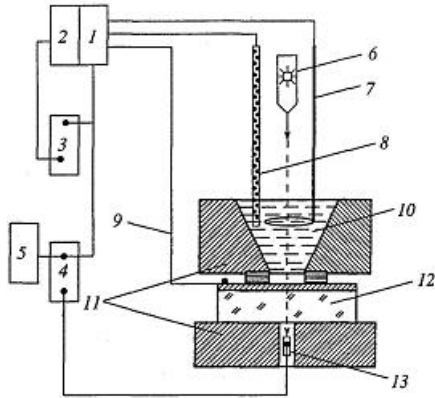


Рис. 5. Блок-схема установки для исследования вольтамперных, вольтооптических и вольтфарадных характеристик тонких пленок сложных оксидов вольфрама $M_{0,3}WO_3$ (M-Na, K, Li, Cs): 1 – потенциостат/гальваностат; 2 – кулонометрический анализатор; 3, 4 – двухкоординатные регистрирующие приборы; 5 – генератор Г6-26; 6 – источник света (лазер); 7 – платиновый вспомогательный электрод; 8 – электрод сравнения; 9 – контактный проводник к проводящему слою; 10 – электролит; 11 – второпластовые резервуар и пластина; 12 – образец; 13 – фотодиод

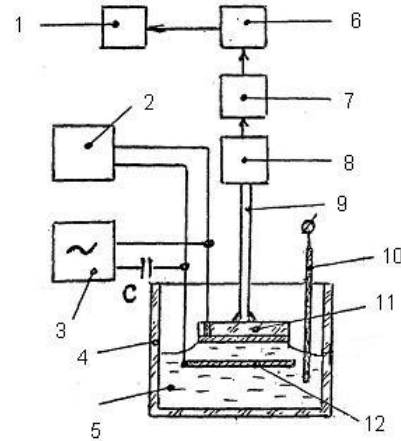


Рис. 6. Блок-схема установки для исследования вольтэстансных характеристик тонких пленок сложных оксидов вольфрама $M_{0,3}WO_3$ (M-Na, K, Li, Cs): 1 – осциллограф; 2 – потенциостат; 3 – генератор; 4 – стакан; 5 – электролит; 6 – избирательный усилитель; 7 – предварительный усилитель; 8 – блок преобразования сигнала; 9 – звуковод; 10 – электрод сравнения; 11 – образец; 12 – вспомогательный электрод

Сравнение ВЭХ для неанодированного монокристалла (тип А) – кривая **а** рис. 4, и анодированного (тип В) – кривая **б** рис. 4, – позволяет сделать вывод о том, что для монокристаллов типа А при катодном изменении потенциала от +0,2 В до -0,6В адсорбция водорода из электролита на поверхность ОВБ происходит в заряженной форме, что ведет к значительному изменению поверхностного натяжения γ , проявляющемуся в резком росте дифференциальной характеристики γ -эстанса: $\partial\gamma/\partial q$ – вследствие значительного кулоновского взаимодействия адсорбирующихся на поверхности ионов водорода H^+ . ВЭХ анодированного монокристалла (тип В) имеет в области катодного изменения потенциала от + 0,2 В до -0,4 В слабое изменение $\partial\gamma/\partial q$ – дифференциальной характеристики поверхностного натяжения γ , что возможно лишь при адсорбции водорода в атомарной форме H^0 [5]. Это возможно лишь в том случае, если элементарный акт перехода электрона [6] на ион водорода H^+ не затруднен и идет реакция



Но ВАХ, как мы уже сказали выше, уточняет эту картину, указывая на инжекцию дырок в валентную или, вернее всего, примесную зону в ОВБ по реакции



Подчеркнем, ВАХ уточняет эту картину инжекции дырок, а вместе ВАХ и ВЭХ дают согласованную модель инжекции дырок в ОВБ при электрохромном окрашивании, но не инжекцию протонов. Сравнение с вышеуказанными экспериментальными кривыми ВАХ и ВЭХ (кривые с рис. 3, 4) аморф-

ных тонких пленок $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ подчеркивает единство происходящих изменений кинетических характеристик электронной подсистемы в объеме ОВБ и на границе раздела ОВБ/электролит. В функциональном плане аморфная тонкая пленка ОВБ окрашивается при этом от прозрачного состояния с коэффициентом пропускания $T \sim 90\text{--}95\%$ до темно-синего с $T \sim 5\text{--}10\%$ при изменении потенциала от $+1,0\text{В}$ до $-0,6\text{В}$ (рис. 3б). Исследования такого рода, при участии электропереноса в бинарных металлических системах при контактном плавлении методом электрокристаллизации также представляет интерес для сравнительного анализа [7–9]. Методами протонографии, как другими авторами [3], так и нами [10], установлен факт ухода атомов натрия из приповерхностного слоя на глубины от 1 нм до 30 нм в зависимости от времени предварительного анодного циклирования. Однако по непроверенным нами данным других исследований, выход натрия в электролит не обнаружен. В этом случае не следует исключать не выход натрия из монокристалла ОВБ, а изменение положения натрия в ячейке ОВБ с уходом из октаэдрической пустоты. То, что предварительное анодное циклирование приближает функциональные свойства наноразмерного приповерхностного слоя монокристалла к таковым же свойствам неупорядоченной тонкой пленки ОВБ (α -ТП $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$, $\text{Li}_{0.3}\text{WO}_3$, $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_3$), по нашему мнению, указывает, с одной стороны, на внесение определенной неупорядоченности в дальний и ближний порядок монокристалла, что ведет к появлению новых функциональных свойств материала, вследствие изменения характера взаимодействия электромагнитного излучения с электронной подсистемой материала, а с другой стороны, указывает на определяющую степень некоторой структурированности в неупорядоченности в ближнем и дальнем порядке аморфных тонких пленок сложных оксидов вольфрама (ОВБ), которая определяет такие же особенности функциональных свойств, как и в монокристаллах. Но если для монокристаллов требуются специальные физические, электрохимические или химические методы воздействия на материал, приводящим к определенным наноразмерным структурным изменениям, то в α -ТП ОВБ это происходит спонтанно в процессе формирования такой пленки методами вакуумной конденсации.

Библиография

1. Хуболов Б.М., Подлинов В.П. Влияние кислородных вакансий на процессы переноса в аморфных тонких пленках сложных оксидов вольфрама // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2004. № 9. С. 86–90.
2. Weber M.F., Shanks H.R., Bevolo A.J., Danielson G.C. Surface properties of sodium tungsten bronzes // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. P. 329–333.
3. Randin J.P. Alternating current impedance characteristics of reduced and oxidised sodium-tungsten bronze electrodes // *Electrochim. Acta*. 1974. V. 19. P. 87.
4. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 352 с.
5. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.
6. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика и катализ. М.: Мир, 1978. Т. 5. 224 с.
7. Ахкубеков А.А., Савинцев А.П., Багов А.М. Кинетика формирования расплава, образующегося в результате контактного плавления, в условиях замедляющего действия электропереноса // *Расплавы*. 2005. № 1. С. 54–58.
8. Bagov A.M., Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Kumukova T.Zh. The effect of doping of lead with lithium and zinc with strontium on the kinetics and phase formation in a number of low-melting eutectic systems user in electronics and heat-transfer agents // *Nano Hybrids and Composites*. 2020. V. 28. P. 26–30.
9. Ахкубеков А.А., Савинцев А.П., Багов А.М. Влияние электропереноса на кристаллизацию и макроскопическое течение при контактном плавлении металлов // *Металлы*. 2004. № 4. С. 33–36.
10. Хуболов Б.М., Арбузов В.Я. Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций // *Вестник КБГУ. Серия «Физические науки»*. 2002. № 7. С. 23–25.