

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

**ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА И НАНОСТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК
ОКСИДА ВОЛЬФРАМА**

Электрохромные пленки аморфного оксида вольфрама наиболее эффективны по контрасту окрашивания и быстродействию. Эти характеристики пленок напрямую зависят от их структуры. Присутствие определенного количества нанокластеров в виде анионов поливольфраматов влияет на электрохромные свойства пленки, сдвигая максимум ее окрашивания из ИК-области оптического спектра в видимую область.

Оптические, электрические и физико-химические свойства оксида вольфрама (WO_3) широко используются для различных приложений. Его электро-, фото- и хемхромные свойства находят применение в электрохромных дисплеях, оптических модуляторах типа окон с регулируемым светопропусканием, зеркалах заднего обзора в автомобилях [1]. Оксид вольфрама также перспективен как материал для газовых сенсоров — водорода, NO_2 , NO , NH_3 , H_2S . В большинстве этих устройств оксид вольфрама используется в форме тонкой пленки.

Тонкие пленки оксида вольфрама имеют особенности наноструктуры, благодаря которым они характеризуются высокой пористостью и большой площадью поверхности, в результате чего основанные на них устройства превосходят по быстродействию устройства, основанные на их аморфных или поликристаллических аналогах. Присутствие даже небольшой объемной доли нанокристаллитов в аморфной матрице пленок WO_3 существенно увеличивает скорость их обесцвечивания [2]. Улучшение электрохромных и фотохромных свойств мезопористых и кристаллографически ориентированных наноструктурных пленок WO_3 связано со значительным увеличением их площади поверхности при высокой прозрачности таких пленок в видимой области оптического спектра. Оптические сенсоры, основанные на нанокристаллических пленках WO_3 , обладают более высокими чувствительностью и быстродействием [3]. Эти особенности нанокластерных тонких пленок WO_3 стимулируют более детальное изучение свойств оксида вольфрама низкой размерности. Однако исследований по установлению корреляции между особенностями структуры оксида вольфрама, такими, как параметры нанокластеров и нанопор, с электрохромными свойствами пленок WO_3 проводилось пока недостаточно.

Окрашивание и обесцвечивание пленок WO_3 осуществляется посредством двойной ион-электронной инъекции и экстракции [1, 4]. При этом окра-

шивание WO_3 -электрода по мере протекания катодного тока вызвано захватом инжектированных в пленку электронов на свободные d -орбитали W^{6+} -центров, с восстановлением их до W^{5+} -центров, которые и являются центрами окраски WO_3 . Заряд этих электронов в объеме пленки скомпенсирован подвижными однозарядными катионами, такими, как H^+ , Li^+ или Na^+ , которые входят в пленку из электролита и располагаются вблизи атомов кислорода, образуя мостиковые и концевые связи типа $W-O-W$ и $W=O$.

Одним из наиболее простых и экономичных методов осаждения пленок WO_3 , позволяющих получать слои этого оксида на прозрачных токопроводящих подложках с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик, является катодное осаждение [1, 5, 6]. 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 [7] либо нанокристаллическим [5]. Осаждение при постоянном токе характеризуется линейной зависимостью толщины пленки от времени, но гладкая, однородная поверхность сохраняется у нее лишь до толщины не более одного микрона [7].

В данной работе приведены результаты исследования корреляции наноструктуры катодно осажденных пленок WO_3 со спектральным распределением их поглощения при обратимом окрашивании, а также с особенностями циклических вольтамперограмм таких пленок, рассматриваемых как энергетическая зависимость плотности электронных уровней оксида.

Пленки аморфного оксида вольфрама ($\alpha-WO_3$) были получены катодным электроосаждением из водного электролита на основе Na_2WO_4 (0.2 М) с добавлением 30 %-й перекиси водорода (0.13 М) и H_2SO_4 . Осаждение проводилось на прозрачную токопроводящую пленку SnO_2 , нанесенную на стек-

лянную подложку, в прозрачной электрохимической ячейке с платиновым противоэлектродом, при различной плотности тока на катоде (в большинстве случаев при $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$) и температуре 23—25 °С. Конструкция электрохимической ячейки позволяла интерферометрически контролировать ход осаждения, регистрируя интерферограммы одновременно для двух лучей гелий-неонового лазера с различными углами падения на поверхность электрода. Компьютерный анализ этих интерферограмм по методике, описанной в [7], обеспечивал возможность отдельного определения текущих значений толщины и оптического показателя преломления растущего слоя $\alpha\text{-WO}_3$. 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, относительно которого даны все приведенные значения потенциала (E). Спектры электропоглощения пленок, осажденных на вольфраме, измеряли на установке, аналогичной таковой для измерений спектров электроотражения полупроводников. При этом на электроде задавался потенциал с наложением на его постоянную составляющую переменного сигнала амплитудой 0.1 В на частоте 20 Гц.

При значении показателя кислотности электролита рН, равном 1, пленки $\alpha\text{-WO}_3$, осажденные до толщины $\sim 1 \text{ мкм}$, 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 пленку заряда ΔQ) на длине волны λ 650 нм составляла $\sim 50 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Согласно результатам исследований (рентгено- и электронография, ТГА–ДТА), приведенным ранее в работе [7], такие пленки являются аморфными, пористыми и содержат большое количество молекул воды. Удельная плотность осажденных аморфных пленок составляет менее 50 % плотности кристаллического WO_3 , что согласуется с низким значением их оптического показателя преломления n 1.6—1.7 (при $n = 2.5$ для кристаллического WO_3). На дифрактограмме катодного осадка имеется типичный для аморфного оксида вольфрама широкий дифракционный пик с максимумом при $2\theta = \sim 22^\circ$ и более интенсивный широкий пик при $2\theta = \sim 9^\circ$, положение которого соответствует величине $\sim 1 \text{ нм}$. Из уширения дифракционных пиков по формуле Шерера была получена величина среднего размера нанокластеров, которая также соответствует $\sim 1 \text{ нм}$.

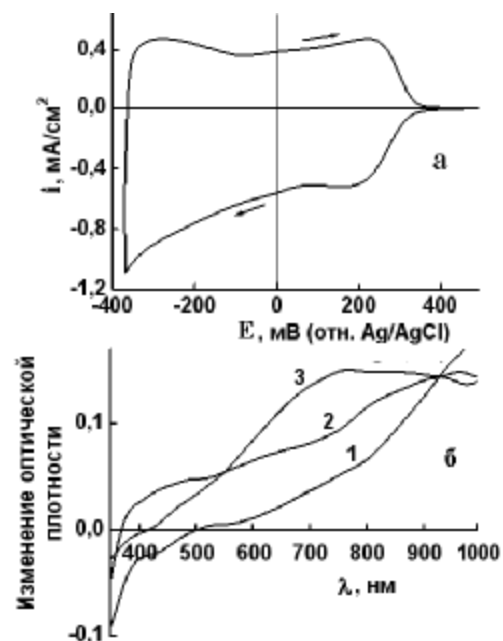


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала при скорости его развертки 10 мВ/с в цикле окрашивания-обесцвечивания катодно осажденной пленки $\alpha\text{-WO}_3$ (а) и изменение ее оптической плотности при окрашивании между значениями потенциала 0.4—0 В (1); 0 — (-0.2) В (2) и -0.2 — (-0.4) В (3) (б).

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости величины плотности тока $i(E)$ в цикле окрашивания–обесцвечивания пленки $\alpha\text{-WO}_3$ между значениями потенциала 0.4 и -0.4 В, а также спектральная зависимость ее оптического поглощения, которое появляется при ее окрашивании. Эта пленка была осаждена из свежеприготовленного электролита и ее окрашивание, значительное даже в области положительных значений потенциала, приходится, в основном, на ИК-область оптического спектра. Пунктиром на рис. 1 показан также вклад в поглощение пленки восстановления ее W(VI+) -центров на различных интервалах шкалы потенциалов где, по мере смещения потенциала в катодном направлении, наблюдается последовательное появление полос поглощения с максимумами при ~ 1 и 1.6 эВ.

Последовательное появление таких полос с максимумами 1.6 и 2 эВ, а также полосы с максимумом 2.4 эВ, было обнаружено нами в спектрах электропоглощения осажденных пленок. Те же полосы оптического поглощения и их последовательное появление в спектре наблюдаются при восстановлении пленок в виде осадка наноразмерных коллоидов гидратированного WO_3 , по мере их уменьшения до размеров анионов поливольфраматов [8]. Появление

ние полос с максимумами при 1.6 эВ, а затем при 2 эВ, характерно для таких анионов и в растворах, при последовательном их восстановлении на катоде одним и двумя электронами [9]. Во всех этих случаях появление таких полос поглощения соответствует межвалентному переносу заряда на один из ближайших W(VI+)-центров. При $h\omega \geq 3.1$ эВ в области собственного поглощения катодно осажденного α -WO₃ восстановление W(VI+)-центров в пленке приводит к ее просветлению [7]. Аналогичный "эффект просветления" в УФ-области оптического спектра, у коротковолнового края полосы переноса заряда на вольфрам от атома кислорода, проявляют также растворы анионов поливольфраматов при их восстановлении с образованием так называемой "вольфрамовой сини" [9]. Приведенные данные указывают на присутствие анионов поливольфраматов и в катодно осажденном α -WO₃. Но процесс окрашивания пленок начинается с восстановления более крупных нанокластеров с размером в несколько нанометров и имеющих более положительное значение начального потенциала восстановления. Это сопровождается появлением в оптическом спектре пленок 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 pH < 0.8 приводит к постепенному образованию в нем белого коллоидного осадка поливольфраматов, который в виде пленки можно получить из этого электролита также на катоде. Такие пленки имели низкую электронную проводимость в обесцвеченном состоянии, что увеличивало время, необходимое для их обратимого окрашивания. На рис. 2 приведены зависимость плотности тока $i(E)$ в цикле окрашивания–обесцвечивания, а также спектр обратимого окрашивания такой пленки на различных участках шкалы потенциалов. Максимум обратимого окрашивания таких пленок приходится уже на область видимого света, а само это окрашивание возникает за счет протекания катодного тока в области отрицательных значений потенциала, где происходит восстановление анионов изополивольфраматов. Такие пленки по своей структуре являются высоководными гидратами изополивольфраматной кислоты, где наряду с нанокластерами размером порядка одного нанометра, в виде поливольфраматных анионов, имеется лишь небольшое количество нанокластеров большего размера, которое в процентном отношении намного меньше, чем в пленках, осажденных из

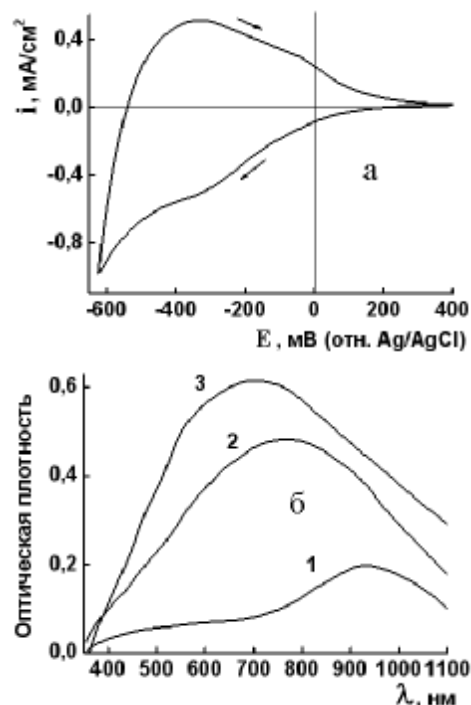


Рис. 2. Зависимость тока от потенциала при скорости его развертки 10 мВ/с в цикле окрашивания–обесцвечивания пленки α -WO₃, осажденной на катоде из электролита с pH 0.6 (а), и рост ее оптического поглощения по мере смещения потенциала от 0.4 до 0 (1), -0.2 (2) и -0.4 В (3) (б).

электролита с pH 1.

Таким образом, методом катодного осаждения можно получать электрохромные пленки аморфного оксида вольфрама с различным процентным соотношением в них нанокластеров разного размера. С увеличением доли нанокластеров в виде анионов изополивольфраматов максимум обратимого окрашивания таких пленок смещается из ближней ИК-области в видимую область спектра, что способствует более интенсивному их окрашиванию в электрохромных устройствах на основе α -WO₃.

РЕЗЮМЕ. Метод катодного осаждения плівок аморфного оксиду вольфраму з перекисного електроліту на основі вольфрамату натрію дозволяє отримувати шар цього оксиду на прозорих струмопровідних підложках, з гарною повторністю їх електрохромних характеристик. Такі плівки складаються з нанокластерів, розмір яких визначається параметрами електролізу, такими, як густина струму осадження і pH вихідного розчину електроліту, причому домінування в них нанокластерів у вигляді аніонів полівольфраматів відрізняє їх від плівок, що отримані іншими методами. Показано, що на основі аналізу залежності струму від потенціалу і послідовності появи різних смуг поглинання в оптично-

му спектрі при забарвленні катодно осаджених плівок можна визначати кількісний вміст у них нанокластерів різного розміру.

SUMMARY. The method of cathodic deposition of amorphous tungsten oxide films from a sodium tungstate based peroxide electrolyte allows deposition of layers of this oxide on transparent current-conducting substrates with good reproducibility of their electrochromic characteristics. Such films consists of nanoclusters, whose size is determined by electrolysis parameters, such as deposition current density and pH of the original electrolyte, the predominance of nanoclusters as polytungstate anions in them distinguishing them from films obtained by other methods. It has been shown that the percentage of nanoclusters of different size in cathodically deposited films can be determined by 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.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.11.2007

УДК 544.52 : 541.138 : 621.352

И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонин

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И СПЛАВА $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

Установлено, что эффективность фотоэлектрохимической системы для аккумуляции водорода на основе CdSe-фотоэлектрода и сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ увеличивается после модифицирования поверхности CdSe цинком. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования на модифицированном CdSe-электроде. Показано, что такая система является перспективной для преобразования солнечной энергии.

Одним из перспективных методов производства и накопления водорода является преобразование солнечной энергии в химическую энергию водорода методом фотоэлектрохимического разложения воды под действием солнечного света [1]. Такая система может быть реализована на основе фотоаккумулятора [2], если в качестве водородаккумулялирующего электрода использовать металлгидридный (МН) электрод. Реакция накопления водорода в металлгидридном материале катода будет идти с меньшим напряжением на ячейке, что позволит эффективнее преобразовывать солнечную энергию. Кроме того, применение МН позволяет накапливать водород, получая его сразу в удобной технологической форме. Этот метод получения связанного водорода в фотоэлектрохимической системе уже предлагался нами в работе

[3], где в качестве фотоанода использовался монокристаллический GaAs. Однако из-за сложностей, связанных с дополнительным подбором компонент рабочего раствора для подавления фотокоррозии, а также высокими технологическими затратами при получении GaAs, нами предложено использовать для этих целей более дешевые материалы и способы их формирования, в частности, CdSe в виде поликристаллических пленок, полученных электрохимическим или химическим путем. Еще одним отличительным свойством этих электродов является то, что в полисульфидном растворе фотокоррозия CdSe практически отсутствует. Кроме того, необходимо было определить состав МН-электрода, наиболее пригодного для этих применений и определить характеристики этих электродов.

© И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонин, 2008