

06

Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте

© Д.С. Яковлева, В.П. Малиненко, А.Л. Пергамент,
Г.Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск
E-mail: darinaj@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 апреля 2007 г.

В тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наблюдается явление электрохромизма, заключающееся в обратимом изменении цвета пленки при электрополевым воздействии. Особенность данного эффекта состоит в том, что он протекает в „сухой“ планарной системе в отсутствие электролита, что делает его весьма перспективным для различных практических применений. В работе представлены новые результаты исследований изменений оптических и электрических свойств пленок под влиянием электрохромизма.

PACS: 73.61.-r, 78.20.-e, 78.66.-w

В тонких пленках оксидов переходных металлов наблюдается обратимое изменение оптических и электрических свойств при электрополевым воздействии в присутствии водородосодержащей среды. Это явление, известное как электрохромный эффект, представляет большой интерес для исследования. Электрохромизм присущ многим пленкам оксидов переходных металлов: WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 и др. Наиболее изученными в этом плане являются пленки триоксида вольфрама (WO_3) [1]. В работе [2] сообщается об электрохромном эффекте в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия, важной особенностью которого является протекание данного эффекта в „сухой“ планарной системе, т.е. в отсутствие электролита. Эта особенность делает данное явление весьма перспективным для различных технических приложений. Однако на сегодняшний день не существует

детальной теории „сухого“ электрохромного эффекта и отсутствует представление механизма протекания этого явления.

Исходный водный раствор V_2O_5 -геля получали методом плавления. Порошок пентаоксида ванадия плавил в алундовом тигле в муфельной печи ($T_{\text{melt}} = 700^\circ\text{C}$), расплав нагревали до $T = 800^\circ\text{C}$, выдерживали при данной температуре в течение 1 h и быстро выливали в дистиллированную воду при комнатной температуре. При этом получался однородный гелеобразный раствор состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$, который хорошо смачивал стеклянную подложку и растекался, образуя относительно однородную по толщине пленку. При высыхании раствора образуется ксерогель, т.е. гель с частично удаленной водой. Высушенные на воздухе слои представляют собой почти рентгеноаморфную фазу с $n = 1.6 \div 1.8$ и имеют квазиоднородную слоистую структуру. При этом слои V_2O_5 образованы спутанными волокнами и соединены молекулами воды [3,4]. Исходные пленки имели желтовато-коричневый цвет, их толщина составляла $d \sim 1 \div 5 \mu\text{m}$.

Для электрохромного окрашивания образцы подвергались электрополовому воздействию при постоянном токе в двухэлектродной планарной системе с расстоянием между приложенными электродами в $2 \div 3 \text{ mm}$. При пропускании тока через образец наблюдалось постепенное увеличивающееся красное пятно вокруг катода. Экспериментальным путем были установлены минимальные величины тока и напряжения, необходимые для начала процесса окраски. В зависимости от толщины пленки геля они могут несколько варьироваться. Так, для пленок в диапазоне толщин $d = 2 \div 4 \mu\text{m}$ величины тока и напряжения могут быть $I = 3 \div 4 \text{ mA}$ и $U = 10 \div 14 \text{ V}$. При таких условиях время появления окраски занимает от нескольких секунд до минуты. Для дальнейшего увеличения интенсивности процесса окраски и площади окрашенной области необходимо увеличить напряжение до $U = 90 \div 100 \text{ V}$.

Исследование спектральной зависимости коэффициентов отражения R (%) и пропускания T (%) проводилось с помощью спектрофотометра СФ46 в диапазоне длин волн от 350 до 1000 nm. Исследование изменений импеданса и фазы проводилось в планарной системе с помощью измерителя импеданса ВМ-507 в частотном диапазоне $f = 50 \text{ Hz} - 500 \text{ kHz}$. Для изучения влияния электрохромизма на электрические свойства поверх пленки напылялись алюминиевые контакты.

В результате окраски в спектрах пропускания наблюдается заметное увеличение пропускания от 45 до 65% в области, соответствующей

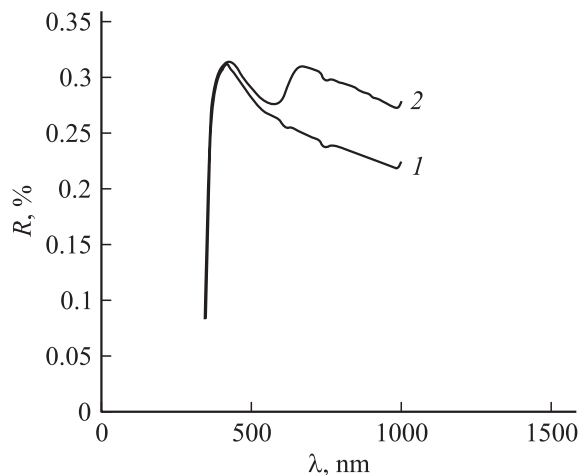


Рис. 1. Спектры отражения пленок V_2O_5 -геля: 1 — исходная пленка; 2 — после электрохромного окрашивания.

красной полосе спектра. Изменения, обусловленные „сухим“ электрохромным эффектом, могут быть объяснены перераспределением протонов H^+ внутри пленки. Согласно [3], гидратированный пентаоксид ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ имеет в своей структуре слабосвязанные молекулы воды, которые под воздействием внешнего электрического поля могут распадаться на протоны H^+ и группу OH^- . В процессе электрополевого воздействия протоны H^+ могут мигрировать в прикатодную область и образовывать новую фазу ванадиевой бронзы возможного состава $H_xV_2O_5$ [5,6]. Структурные изменения, происшедшие в результате миграции протонов H^+ в прикатодной области, вызывают изменения в оптических и электрических параметрах пленок.

На рис. 1 представлены спектры отражения для исходных и окрашенных пленок. В результате окрашивания вид кривой изменился, в спектре отражения появляются минимумы и максимумы. Если трактовать экстремальные точки с точки зрения интерференционной картины спектральной зависимости, то можно грубо оценить толщину пленки в окрашенной области $d = 1.95 \mu m$, что значительно меньше толщины пленки до электрополевого воздействия $d = 4.30 \mu m$. Такая значительная разница может быть обусловлена изменениями в слоистой

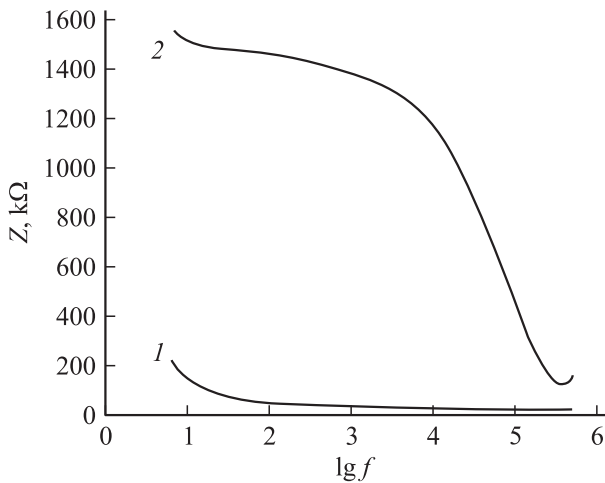


Рис. 2. Частотная зависимость импеданса пленок V_2O_5 -геля: 1 — исходная пленка; 2 — после электрохромного окрашивания ($I = 3 \mu A$, $t = 15 \text{ min}$).

структуре пленки, а именно разрушением связующих слои молекул воды при электрополевом воздействии.

Для определения края собственного поглощения были построены соответствующие спектральные зависимости коэффициента пропускания α для прямых и непрямых переходов. Расчет коэффициента α производился по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right)$$

на основании известных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания T и отражения R [7]. В результате расчетов наблюдается изменение ширины запрещенной зоны пленки геля V_2O_5 с $E_g = 2.30 \text{ eV}$ в исходном состоянии до $E_g = 2.10 \text{ eV}$ в окрашенном состоянии. Такое заметное изменение зонной энергии может быть обусловлено изменениями в структуре пленки в результате деформационных искажений и дегидратации при электрохромном окрашивании.

Для изучения влияния электрохромизма на электрические свойства пленок были измерены частотные спектры импеданса, которые пред-

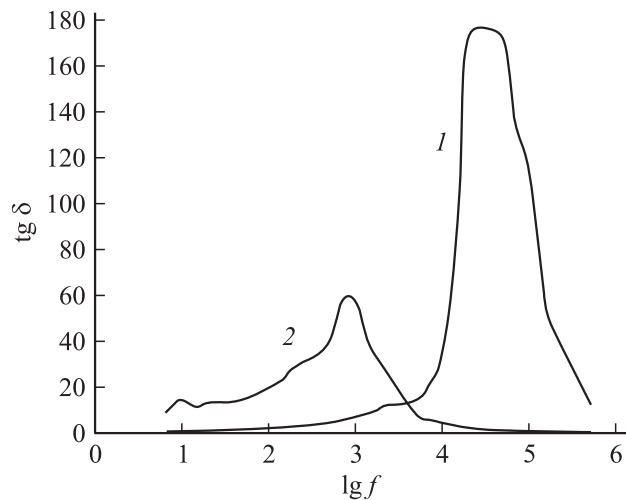


Рис. 3. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок V_2O_5 -геля: 1 — исходная пленка; 2 — после электрохромного окрашивания.

ставлены на рис. 2. Наблюдается значительное увеличение импеданса окрашенной пленки. Внешний вид данных зависимостей позволяет судить о механизме поляризации. Известно, что проводимость геля пентаоксида ванадия складывается из электронной и ионной составляющих [8]. В качестве ионов могут быть задействованы протоны H^+ и группы OH^- . Пленки геля могут обладать различными типами поляризации, но в данном случае преобладает, по-видимому, зарядовая миграционная. Из графиков видно, что в области низких частот преобладает ионная миграционная поляризация. С повышением частоты релаксационные процессы запаздывают, начинает преобладать электронная поляризация и сопротивление системы уменьшается. Такая частотная зависимость импеданса наиболее ярко выражена в окрашенной области и может быть связана с тем, что в окрашенной области наблюдается повышенная концентрация релаксаторов — протонов H^+ и OH^- групп.

На рис. 3 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Из графика видно, что в результате окрашивания произошло смещение кривой в область низких частот, а также значительное уменьшение величины максимума $tg \delta$. Уменьшение $tg \delta$

указывает на уменьшение проводимости, что хорошо согласуется с увеличением импеданса в окрашенной области (рис. 2). Расчет компонент диэлектрической проницаемости на основании дебаевского механизма релаксации позволяет оценить при линейной аппроксимации на ось ординат величину времени релаксации. Время протекания релаксационных процессов в исходной пленке $\tau \sim 10^{-3}$ s, в то время как в окрашенном состоянии данная величина на порядок больше $\tau \sim 10^{-2}$ s. Замедление релаксационных процессов в окрашенной области может быть связано с появлением дополнительных релаксаторов в виде OH^- групп.

Список литературы

- [1] Гаврилюк А.И., Секушин Н.А. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л.: Наука, 1990. 100 с.
- [2] Казакова Е.Л., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Гаврилова Д.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 153–156.
- [3] Бондаренко В., Волков В.Л., Плешанович П. // ФТТ. 1993. Т. 35. В. 12. С. 3189–3195.
- [4] Волков В.Л., Захарова Г.С. // Успехи химии. 2003. № 72 (4). С. 346–362.
- [5] Гаврилюк А.И., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. В. 4. С. 174–177.
- [6] Vadot J.C., Gourier D., Bourdeau F., Baffier N., Tabuteau A. // Journal of solid state chemistry. 1991. N 92. P. 8–17.
- [7] Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1997. 366 с.
- [8] Sanchez C., Babonneau F., Morineau R., Livage J., Bullot J. // Philosophical Magazine B. 1983. V. 47. N 3. P. 279–290.