

УДК 548.73
© 1990

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ОКРАШИВАНИИ И ОБЕСЦВЕЧИВАНИИ В НАПЫЛЕННЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНКАХ WO_3

Л. А. Алешина, Л. Я. Березин, С. В. Глазкова,
В. П. Малиненко, А. Д. Фофанов

Термически напыленные пленки триоксида вольфрама в процессе циклической поляризации при различных потенциалах испытывают ряд последовательных структурных изменений. На первом этапе потенциодинамического процесса из исходной ромбической фазы образуется тетрагональная вольфрамородная бронза $H_{0.23}WO_3$, в которой могут присутствовать отражения фазы $WO_3 \cdot 2H_2O$. Структурные изменения на первом этапе обратимы. На втором этапе образуется бронза типа $H_{0.33}WO_3$. Рост концентрации водорода приводит к искажению структуры, появлению кислородо-водородных связей и в конечном итоге к появлению и накоплению фазы $WO_3 \cdot 2H_2O$. Молекулы воды при этом могут образовывать прослойки между октаэдрами или занимать узлы в кислородных октаэдрах.

В работе [1] были представлены результаты исследования структурных изменений, происходящих в окисле WO_3 при электрохромном и фотохромном процессах. Было показано, что окрашивание окислов связано с разрушением исходной кристаллической решетки и постепенным переходом к водородовольфрамовым бронзам различных кристаллографических структур. Однако использованный в [1] способ электрохромного окрашивания, осуществляемый касанием индия пленки WO_3 в присутствии серной кислоты, не позволяет проводить его достаточно контролируемо. В [2] поликристаллические слои WO_3 , полученные по технологии, аналогичной примененной в [1], исследовались методом одновременной регистрации тока и оптического пропускания при линейном во времени изменении потенциала электрода. Наличие максимумов на вольт-амперных кривых и связанных с ними особенностей на кривых вольт-светопропускания, приведенных в [2], говорит о том, что процессы электрохромного окрашивания и обесцвечивания протекают в две стадии. Максимумы или плато токов на вольт-амперных кривых образцов триоксида вольфрама обнаружены также в ряде других работ (см. [3] и ссылки в [2]). Кроме того, известно, что электрохромные свойства окислов вольфрама ухудшаются при возрастании числа циклов окрашивания—обесцвечивания. Это, по-видимому, связано с происходящими при этом преобразованиями в структуре окисла.

Целью данной работы было исследование структурных изменений в напыленных поликристаллических окислах WO_3 , происходящих при окрашивании на каждой стадии, при обесцвечивании в электролите и в естественных условиях, а также после нескольких циклов окрашивания—обесцвечивания.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Окисные пленки WO_3 были получены термическим испарением в вакууме порошка WO_3 на подложки из электрополированной вольфрамо-

вой жести. Температура подложек при напылении составляла 473 ± 5 К. Сразу после развакуумирования образцы отжигались на воздухе при температуре 683 ± 5 К в течение 1 ч. Толщина исследованных пленок WO_3 составляла 1.5 мкм.

Электрохромная реакция осуществлялась с помощью потенциостата П5827М в одномольном растворе серной кислоты. Потенциал образцов измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения. На рис. 1 представлена вольт-амперная кривая окрашивания исследуемых образцов, записанная в динамическом режиме со скоростью изменения потенциала 2 мВ/с. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием CuK_α -излучения, монохроматизированного кристаллом пиролитического графита, установленным в отраженном пучке. Определение сингонии, к которой относится исследуемый материал, и расчет периодов решетки проводились на ЭВМ СМ-4. Использовался метод Когена.

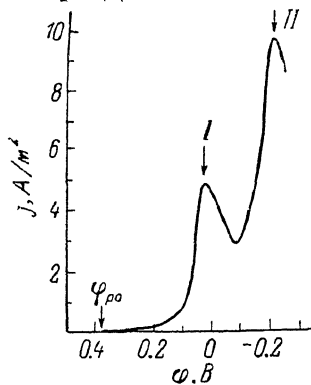


Рис. 1. Вольт-амперные кривые исследуемых образцов.

Рентгенографировались образцы WO_3 в исходном состоянии (потенциал φ_{p0}), прошедшие окрашивание на первой и второй стадиях, т. е. при смещении потенциала от φ_{p0} до потенциала соответственно первого или второго максимумов тока (обозначены на рис. 1 стрелками), а также после обесцвечивания при хранении в атмосфере лаборатории или после обесцвечивания в электролите с выдержкой 5—10 мин при φ_{p0} .

2. Структура напыленного окисла WO_3 в исходном состоянии

Исследуемые окислы WO_3 были текстурированы.

Сравнение относительных интенсивностей исследуемого образца с расчетом для ромбической фазы WO_3 показывает, что в образце имеют место две преимущественные ориентации кристаллов: (100) и (110). Более сильную компоненту текстуры составляет группа кристаллов, в которых параллельно подложке ориентированы плоскости (110): интенсивность линии (220) в эксперименте равна интенсивности отражения (200), тогда как теоретический расчет дает значение интенсивности, для (220) вдвое более низкое, чем для (200). Периоды решетки $a=0.7291$ нм, $b=0.7533$ нм,

Таблица 1

Значения периодов решетки, рассчитанные для различных состояний исследуемых образцов при окрашивании—обесцвечивании на I стадии

Состояние образца	Фаза	a, нм	b, нм	c, нм
Исходное	Ромб.	0.7291	0.7533	0.3834
Окрашен 1 раз на I стадии	Ромб.	0.732	0.751	0.382
	Тетр.	0.740	0.740	0.384
Окрашен 2 раза на I стадии	Ромб.	0.734	0.749	0.382
	Тетр.	0.740	0.740	0.385
Через сутки после 2-го окрашивания	Ромб.	0.731	0.752	0.383
Окрашен 4—5 раз на I стадии	Ромб.	0.733	0.750	0.384
	Тетр.	0.740	0.740	0.384
Обесцвечен в течение суток	Ромб.	0.7315	0.7534	0.3845
Окрашен на I стадии с выдержкой 5 мин	Ромб.	0.729	0.752	0.384
	Тетр.	0.739	0.739	0.383
Обесцвечен в электролите	Ромб.	0.7318	0.7509	0.3839
	Ромб.	0.7309	0.7508	0.3833
Полностью обесцвечен через 2 месяца	Ромб.	0.7309	0.7508	0.3833

Таблица 2

Периоды кристаллической решетки для фаз WO_3 и водородовольфрамовых бронз

Модификация	a, нм	b, нм	c, нм	Источник
Ромбическая	0.7280	0.7480	0.3820	[4]
	0.7348	0.7512	0.3846	ASTM 20-1324
	0.7341	0.7546	0.3836	[5]
	0.7340	0.7546	0.3864	[6]
Тетрагональная	0.7400	0.7400	0.3880	ASTM 20-483
	0.5229	0.5229	0.3881	[7]
	0.3777	0.3777	0.373	ASTM 23-1449
	0.3751	0.3751	0.3796	ASTM 6-706

$c=0.3834$ нм определены с точностью ± 0.0005 нм (табл. 1). Полученные значения не выходят за интервал данных, приводимых в литературе для ромбического окисла WO_3 , приготовленного разными способами (табл. 2).

Отметим, что различие в структуре слоев, исследуемых в настоящей работе и в [1], может быть связано с различием в деталях технологии их получения (тип подложки, степень вакуума, температура подложек при напылении).

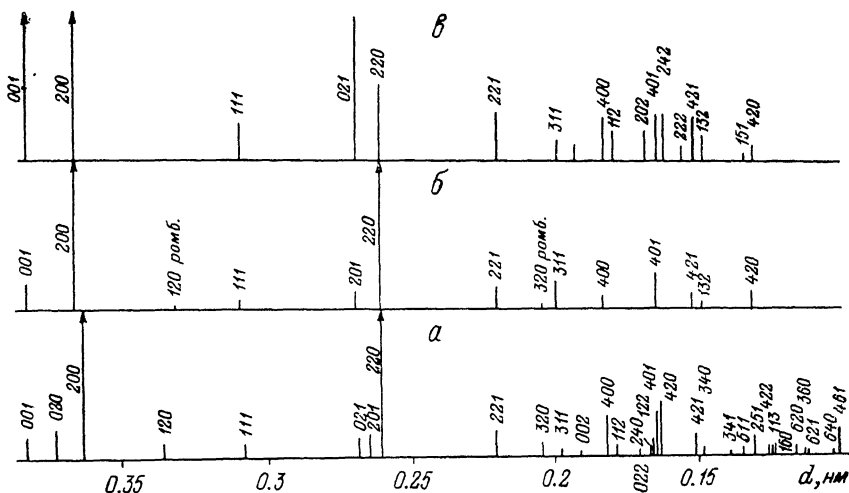


Рис. 2. Штрих-диаграммы исходного образца (а), образца, окрашенного на I стадии (б) тетрагональной фазы $a=0.740$, $b=0.384$ нм (в).

3. Структурные изменения, происходящие на первой стадии электрохромного окрашивания—обесцвечивания напыленного окисла

На рентгенограмме окрашенного на 1-й стадии образца ряд отражений исчезает (рис. 2, б), в частности линия (020) ромбической фазы. Последнее обычно свидетельствует о переходе образца в тетрагональное состояние. Штрих-диаграмма для тетрагональной модификации приведена на рис. 2, в. Видно, что слабые отражения (120) и (320) ромбической фазы сохраняются. В предположении о сосуществовании ромбической и тетрагональной модификаций были рассчитаны периоды решетки обеих фаз (табл. 1). Поскольку в процессе исследований происходит обесцвечивание образца, точность в определении значений периодов уменьшается до 0.001 нм. У ромбической фазы наблюдается возрастание периода a и уменьшение

b и *c*. Расчеты для *a* тетрагональной фазы дают значения, соответствующие данным ASTM для $H_{0.23}WO_3$ (табл. 1, 2); величина *c* занижена. Повторное окрашивание образца, а затем и еще три последующих приводят к тем же самым результатам по составу и значениям *a*, *b* и *c*, что и первое окрашивание (табл. 1). Однако на рентгенограмме образца, прошедшего 5 циклов окрашивания на I стадии, появляются два отражения с $d=0.321$ и 0.303 нм, не принадлежащие ни одной из фаз WO_3 . Обесцвечивание в течение суток после 2-го окрашивания восстанавливает картину рассеяния, а значения периодов решетки становятся близкими к соответствующим данным для исходного образца (табл. 1).

Через 6 сут после пятого окрашивания образец имеет ромбическую структуру, однако значения периодов решетки несколько выше, чем в исходном состоянии (табл. 1). Количество дополнительных отражений на рентгенограмме возрастает. Этот образец был вновь окрашен на I стадии с выдержкой при φ_1 в течение 5 мин. Окрашенный таким образом образец в основном состоял из смеси ромбической и тетрагональной фаз. Значения периодов решетки ромбической фазы практически не отличались от соответствующих данных для исходного состояния. Величины *a* и *b* для тетрагональной фазы соответствовали значениям, полученным при исследовании образца, окрашенного на I стадии 5 раз (табл. 1). Число дополнительных отражений возросло примерно вдвое.

Обесцвечивание в электролите не устранило дополнительных отражений на рентгенограмме, а значения *a*, *b* и *c* ромбической фазы оказались ближе всего к величинам, полученным для окисла, окрашенного первый раз на I стадии (табл. 1). Анализ совокупности дополнительных отражений, появляющихся на рентгенограммах напыленных пленок WO_3 после проведения нескольких циклов окрашивания на I стадии, показал, что в основном они соответствуют фазам $WO_3 \cdot 2H_2O$ ($H_2WO_4 \cdot H_2O$).

Через два месяца после обесцвечивания в электролите рентгенограмма образца отвечала чистой ромбической фазе. Дополнительные отражения исчезли. Значения периодов решетки тем не менее отличались от величин характерных для исходного образца (табл. 1).

4. Структурные изменения, происходящие на второй стадии электрохромного окрашивания—обесцвечивания напыленного окисла

Рентгенограмма окрашенного на II стадии образца соответствует тетрагональной фазе с периодами $a=0.3764$ нм, $c=0.3791$ нм (табл. 3).

На рис. 3 представлена штрих-диаграмма окрашенного на II стадии образца в сопоставлении со штрих-диаграммами фаз $H_{0.33}WO_3$ и $H_{0.5}WO_3$. Видно, что наилучшее согласие экспериментальной рентгенограммы наблюдается с данными для тетрагональной фазы $H_{0.33}WO_3$ (табл. 2), кото-

Таблица 3

Значения периодов элементарной ячейки образцов, исследованных на II стадии

Состояние образца	Фаза	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм
Окрашен на II стадии	Тетр.	0.3764	0.3764	0.3791
Через 7 сут после окрашивания на II стадии	То же	0.7400	0.7400	0.3882
Обесцвечен в электролите	Ромб.	0.7331	0.7477	0.3808
Окрашен на I стадии после окрашивания на II и обесцвечен в электролите	Тетр.	0.7386 0.5223	0.7386 0.5223	0.3870 0.3870

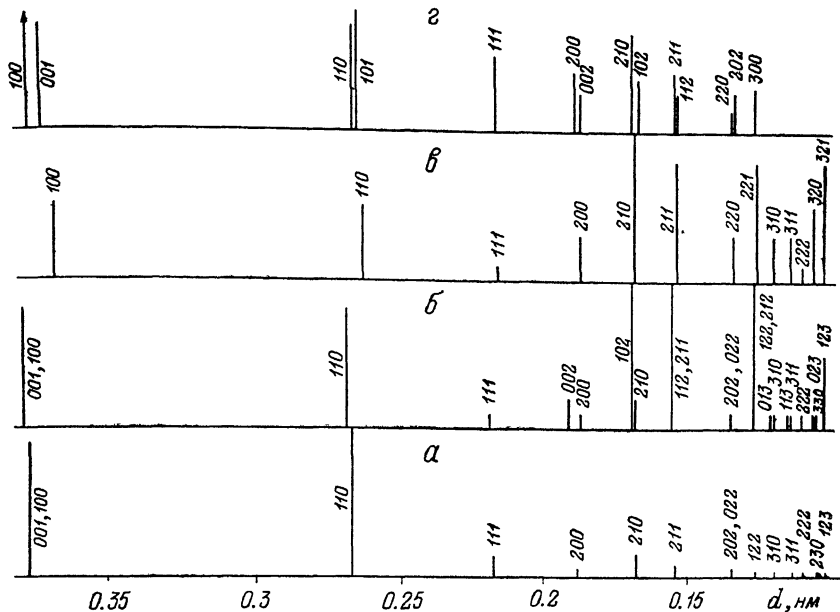


Рис. 3. Штрих-диаграммы образца, окрашенного на II стадии (а), тетрагональной $H_{0.33}WO_3$ (ASTM 23-1449) (б), кубической $H_{0.53}WO_3$ [9]-(в), тетрагональной $H_{0.33}WO_3$ (ASTM 6-706) (г).

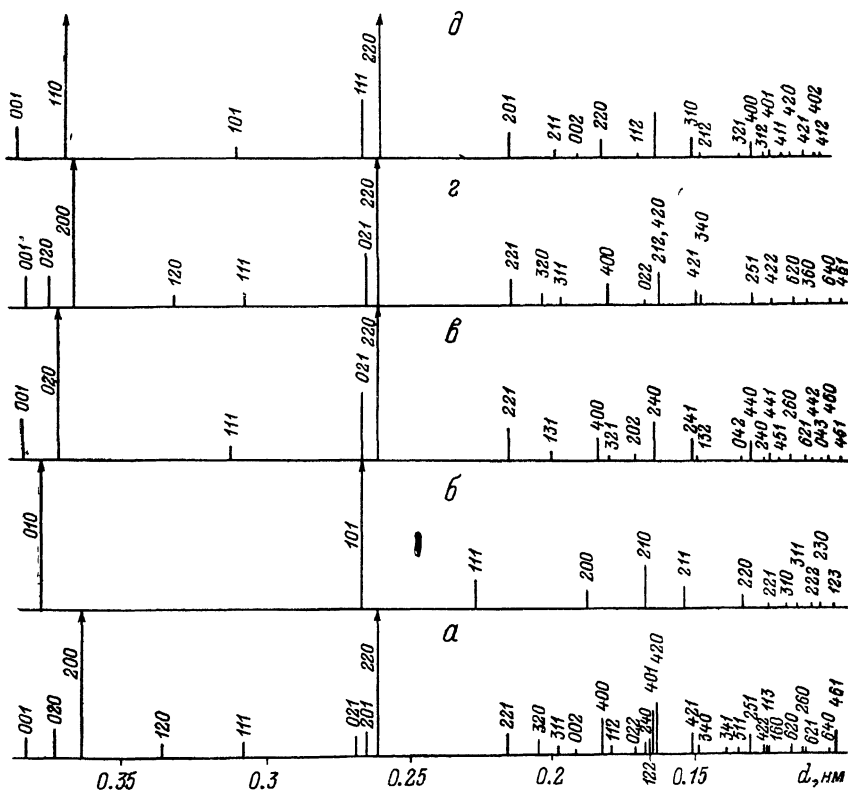


Рис. 4. Штрих-диаграммы исходного образца WO_3 (а), образца, окрашенного на II стадии (б), через 7 сут. после окрашивания на II стадии (в), обесцвеченного в электролите (L), окрашенного вновь на I стадии (д).

рая отличается от кубической фазы $H_{0.5}WO_3$, имеющей структуру типа перовскита, лишь незначительным тетрагональным искажением (табл. 3); различие между a и c составляло 0.0027 нм.

Через 7 сут после окрашивания на II стадии дифракционная картина и значения a и c соответствуют фазе $H_{0.23}WO_3$ (табл. 2, 3). Обесцвечивание в электролите приводит к возвращению к ромбической фазе, значения периодов решетки которой приведены в табл. 3. Изменения дифракционной картины, происходящие в процессе окрашивания на II стадии обеспечения образца, иллюстрируются рис. 4. Здесь же приведены штрих-диаграммы образцов, которые после окрашивания на II стадии и обесцвечивания в электролите были окрашены на I стадии.]

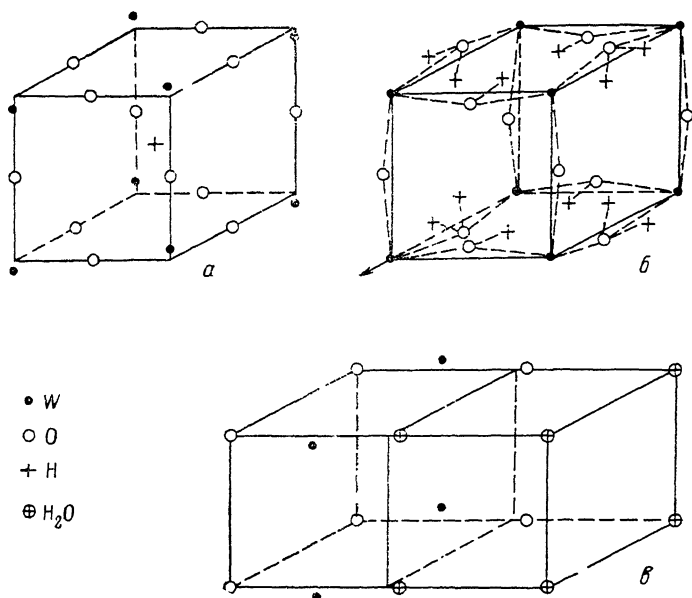


Рис. 5. Фрагменты структуры водородовольфрамowych бронз $H_{0.23}WO_3$ (а), $H_{0.53}WO_3$ (б) и фазы $WO_3 \cdot 2H_2O$ (в).

Результаты индиферирования и фазового анализа рентгенограмм указаны на рис. 4, а значения периодов решетки приведены в табл. 3. Анализ результатов эксперимента показал, что если образец прошел хотя бы один цикл окрашивания на II стадии и обесцвечивания в электролите, то при последующем окрашивании его на I стадии и обесцвечивании на воздухе возникают участки, отвечающие по фазовому составу $WO_3 \cdot 2H_2O$. Повторное окрашивание такого образца на I стадии приводит к образованию тетрагональной бронзы $H_{0.23}WO_3$.

5. Связь между структурами водородовольфрамowych бронз и $WO_3 \cdot 2H_2O$

Структуры водородовольфрамowych бронз $H_{0.23}WO_3$ и $H_{0.53}WO_3$ были исследованы методом нейтронографического анализа в работах [8, 9]. Было показано, что в тетрагональной $H_{0.23}WO_3$ атомы H занимают центр искаженной ячейки типа ReO_3 с коэффициентом заполнения 1 атом водорода на элементарную ячейку с размерами $a=0.74$ нм, $b=0.388$ нм [8]. На рис. 5 указаны возможные положения атомов H в $H_{0.23}WO_3$. Расстояние O—H в этом случае равно 0.35 нм. Увеличение концентрации водорода в окисле WO_3 приводит к тому, что появляется стремление к образованию OH-связей [9]. Так, например, анализ координат атомов водорода, определенных в [9] для кубической ($a=0.7562$ нм) фазы $H_{0.53}WO_3$, показывает, что в элементарной ячейке $H_{0.53}WO_3$, в состав которой входит 8 ф-

мульных единиц, существует 48 положений, которые с одинаковой вероятностью, равной 0.01, могут быть заняты атомами водорода. Уже в этой фазе, следовательно, есть вероятность того, что две позиции около одного атома кислорода могут оказаться занятыми атомами водорода (рис. 5, б). В этом случае длина связи ОН равна 0.11 нм, а угол связи Н—О—Н равен 66.4° . Для молекулы H_2O аналогичные значения следующие: 0.098 нм и 104° [10]. Таким образом, возрастание количества водорода в пленках WO_3 или в отдельных ее участках приводит к возникновению ОН-связей и появлению вероятности образования молекулы H_2O в некоторых узлах. Вблизи таких узлов будет происходить деформация структуры, способствующая зарождению фаз $WO_3 \cdot yH_2O$.

Анализ изложенных выше результатов показывает, что в напыленных пленках на стадии обесцвечивания в естественных условиях уже после нескольких циклов окрашивания—обесцвечивания на I стадии возникают участки фазы $WO_3 \cdot 2H_2O$. Фрагмент структуры этой фазы приведен на рис. 5, в [9]. Молекулы воды могут занимать узлы в октаэдрах, а также образовывать прослойки между октаэдрами.

Таким образом, две стадии электрохромного окрашивания поликристаллических слоев WO_3 связаны с образованием тетрагональной водородовольфрамовой бронзы $H_{0.23}WO_3$ на I стадии и тетрагональной водородовольфрамовой бронзы $H_{0.33}WO_3$ на II стадии. После нескольких циклов окрашивания—обесцвечивания параметры решетки обесцвеченного окисла несколько отличаются от первоначальных и в исходной матрице появляются участки, соответствующие $WO_3 \cdot 2H_2O$.

Авторы выражают свою благодарность за полезные обсуждения и интерес к работе Ф. А. Чудновскому и А. И. Гаврилюку.

Список литературы

- [1] Гаврилюк А. И., Прохвятилов В. Г., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 4. С. 982—992.
- [2] Березин Л. Я., Малиненко В. П. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 7. С. 401—404.
- [3] Юркинский В. П., Фирсова Е. Г., Морачевский А. Г. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 370—373.
- [4] Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., 1954. 490 с.
- [5] Kiss A. B. // Acta Technica Acad. Hung. 1974. V. 78. (3—4). P. 293—308.
- [6] Pal G. // Mag. Fiz. Fol. 1962. V. 10. N 5. P. 346—349.
- [7] Клявинь Я. К., Миллере И. В. // Изв. АН ЛатвССР, химия. 1980. Т. № 4. С. 387—401.
- [8] Dickens P. G., Hurditch R. T. // Nature. 1967. V. 215. N 5107. P. 1266—1267.
- [9] Wiseman P. T., Dickens P. G. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 6. N 3. P. 374—377.
- [10] Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М., 1983. Т. 1. 652 с.

Петрозаводский государственный университет
им. О. В. Куусинена

Поступило в Редакцию
20 октября 1989 г.
В окончательной редакции
19 января 1990 г.