

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Т. А. Гаерилко, В. И. Степкин, И. В. Шияновская

Введение

Изучение свойств пленок аморфного триоксида вольфрама $a\text{-WO}_3$ представляет интерес в связи с перспективой создания электрооптических приборов с использованием наблюдающегося в этом материале электрохромного эффекта. В простейшем варианте прибор представляет собой электрохимическую ячейку, состоящую из проводящего прозрачного электрода со слоем WO_3 , электролита (протонного или апротонного, жидкого или твердого) и противоэлектрода [1]. При подаче напряжения одной полярности в слой $a\text{-WO}_3$ инжектируются положительные ионы, например протоны, и электроны, в результате чего исходно бесцветный $a\text{-WO}_3$ окрашивается. При смене полярности происходит экстракция зарядов и соответственно обесцвечивание. Однако, несмотря на отдельные сообщения об успешных испытаниях [2], нельзя считать, что все сложности в создании таких приборов уже преодолены. Одно из основных препятствий заключается в деградации материала как при хранении, так и при работе.

В настоящее время считается, что в основном деградация слоев $a\text{-WO}_3$ в приборах с водным электролитом, отличающихся по сравнению с другими типами высоким быстродействием, связана с эрозией материала [1, 3]. Вместе с тем в работах [4, 5] показано, что при взаимодействии пленок $a\text{-WO}_3$ с парами воды при температурах выше 40°C образуются кристаллогидраты триоксида вольфрама, которые препятствуют инжекции заряда и уменьшают скорость окрашивания—обесцвечивания. Процесс же изменения структуры и свойства $a\text{-WO}_3$ при взаимодействии с водным протонным электролитом детально не исследовался.

В данной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение, оптической и инфракрасной спектроскопии исследованы изменения структуры и свойств пленок $a\text{-WO}_3$ при взаимодействии с протонным электролитом на основе водного раствора H_2SO_4 .

Проведение эксперимента

Подложки с термически напыленной в вакууме пленкой $a\text{-WO}_3$ помещались в электролит, представляющий 1%-ный раствор H_2SO_4 марки ОСЧ в дистиллированной воде, и выдерживались в нем при температурах 20 и 50°C . Контрольные образцы сохранялись в лабораторных условиях при комнатной температуре. Изменение электрохромных свойств контролировалось по значению заряда, инжектируемого в пленку при заданных условиях, и по индуцируемому этим зарядом поглощению. При этом использовалась электрохимическая ячейка с тем же электролитом, в которой рабочим электродом служила пленка $a\text{-WO}_3$ на стеклянной подложке со слоем SnO_2 , источником света служила лампа накаливания, приемником — ФЭУ 18А. Морфология пленок изучалась в растровом электронном микроскопе ISM-35. Структура пленок определялась с использованием дифракции быстрых электронов на отражение (электронный микроскоп УЭМВ-100К) и инфракрасных спектров пропускания в диапазоне $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ (спектрофотометр UR-20). Оптические спектры пропускания в диапазоне $300\text{—}1200\text{ нм}$ регистрировались на автоматизированном спектральном комплексе КСВУ-12.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие пленок $a\text{-WO}_3$ с электролитом приводит к существенным изменениям свойств этих пленок. Исходно прозрачные бесцветные пленки приобретают желтую окраску. Изменения морфологии хорошо видны на рис. 1. Исходная пленка (рис. 1) является довольно гладкой с незначительной шероховатостью. После хранения в электролите в течение 40 час слой WO_3 приобретает вид совокупности пластинок (рис. 2).

Исследования методом ДБЭ показывают, что взаимодействие с электролитом приводит к образованию из исходно аморфной пленки WO_3 слоя с поликристаллической структурой, причем электронограммы для пленок, хранившихся при температурах 20 и 50°C , хорошо

согласуются. Анализ электронограмм позволил отнести эту структуру к гексагональной сингонии. Такая сингония наблюдается как в кристаллическом WO_3 , так и в соединениях с водой $WO_3 \cdot 1/3 (H_2O)$ [5]. Однако однозначно установить, какому соединению отвечают полученные электронограммы, не удалось, так как результаты не согласуются с данными для различных соединений на основе вольфрама.

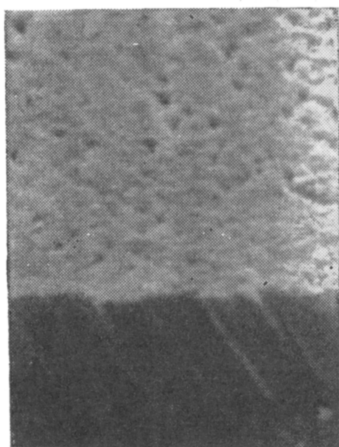


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение исходной аморфной пленки.

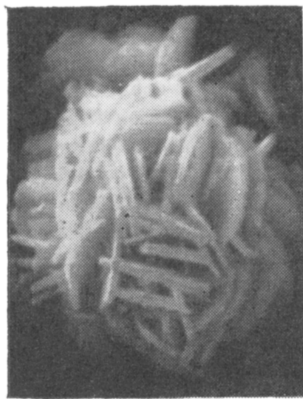


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение пленки после выдержки в электролите.

Дополнительные сведения о строении образовавшегося соединения получены при исследовании ИК спектров пропускания. По сравнению со спектрами исходного $\alpha-WO_3$ наблюдается заметное уменьшение неоднородного уширения полосы валентных колебаний цепочек $-W-O-W-O-$ в области $600-1000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3), что свидетельствует об упорядочении структуры пленки и согласуется с фактом образования кристаллической структуры. В спектре

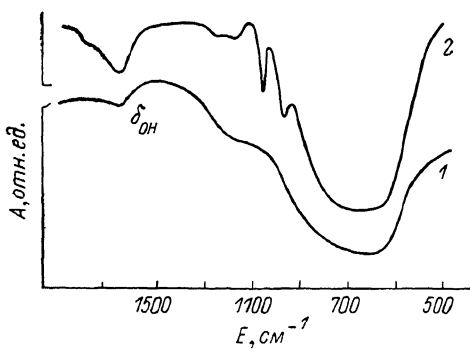


Рис. 3. ИК спектр пропускания исходной аморфной пленки WO_3 (1) и пленки после выдержки в электролите (2).

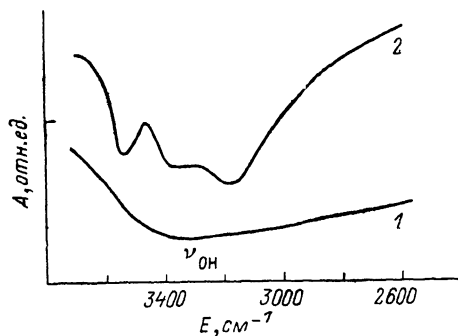


Рис. 4. Полоса валентных колебаний групп $O-H$ в исходной аморфной пленке WO_3 (1) и в пленке после выдержки в электролите (2).

поликристаллической пленки отчетливо выделяется полоса поглощения на 930 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $W=O$ концевых атомов кислорода [6]. В спектре исходной пленки в этой области наблюдается лишь неявно выраженное плечо. Появление таких колебаний связано с разрывом связей $-W-O-W-O-$ и характерно для кристаллогидратов триоксида вольфрама.

Обнаружен ряд спектральных проявлений водородных связей. В области валентных колебаний группы OH ($2800-3600 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются существенное увеличение интенсивности полосы, ее расщепление на полосы антисимметричных ν_{as} и симметричных ν_s валентных колебаний группы OH и полосу $2\delta_{OH}$, соответствующую обертопу деформационных колебаний

H—O—H (рис. 4). Частоты центров тяжести полос сдвинуты в сторону меньших энергий по сравнению со значениями, характерными для свободной воды [7]. Паряду с этим наблюдаются увеличение интенсивности полосы на 1630 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям H—O—H, и сдвиг ее центра тяжести в сторону больших энергий. Эти особенности спектров свидетельствуют о появлении структурной воды в решетке триоксида вольфрама за счет образования водородных связей между молекулами воды и кислородом триоксида. Исходя из значений сдвига частот центров тяжести полос по формулам, приведенным в [7], определены энергии этих водородных связей в 0.14 и 0.22 эВ .

В ИК спектрах пропускания наблюдается также очень узкая и интенсивная полоса в области 1080 см^{-1} , которую, по-видимому, можно отнести к валентным колебаниям (ν) иона SO_4^{2-} . Аналогичная полоса наблюдается в различных гидратированных кристаллических сульфатах [8]. По всей видимости, ионы SO_4^{2-} могут встраиваться в решетку оксида посредством водородных связей типа $\text{H}_2\text{O} \dots \text{SO}_4^{2-} \dots \text{H}_2\text{O}$.

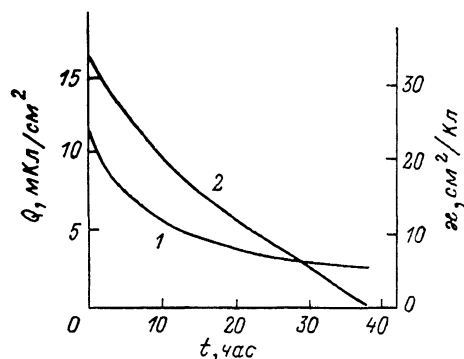


Рис. 5. Зависимость величины инжектированного заряда Q в пленку (1) и электрохромной эффективности κ (2) от времени хранения в электролите.

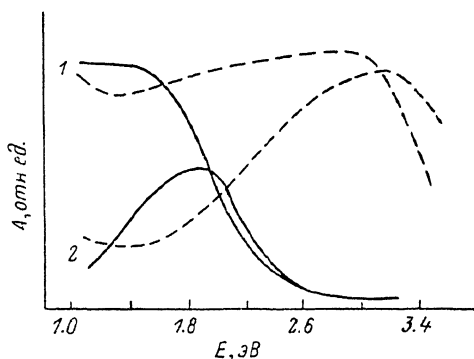


Рис. 6. Спектры пропускания исходной аморфной пленки WO_3 (штриховая линия) и пленки после выдержки в электролите (сплошная линия) в обесцвеченном (1) и окрашенном (2) состояниях (без учета отражения).

Таким образом, на основании исследований ИК спектров пропускания можно предположить, что в результате взаимодействия пленок $\alpha\text{-WO}_3$ с водным электролитом на основе H_2SO_4 образуется кристаллогидрат типа $\text{WO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ или $\text{WO}_3 \cdot m(\text{SO}_4) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Следует отметить, что, как указывалось выше, в работах [4, 5, 9] наблюдалось образование кристаллогидратов типов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при хранении пленок $\alpha\text{-WO}_3$ в парах воды. Отличие полученных нами электронограмм может объясняться другими условиями эксперимента (хранение в электролите с ионами SO_4^{2-}), как следствие этого, происходит образование кристаллогидратов другого типа.

Образование кристаллогидратов изменяет и электрохромные свойства материала. При хранении пленок $\alpha\text{-WO}_3$ в электролите заряд, инжектируемый в пленку (определялся при напряжении в 1 В и периоде циклирования 1 с) постепенно уменьшается (рис. 5). Проведенные одновременно измерения электрохромной эффективности κ в видимой области (значение κ определяется отношением изменения оптической плотности ΔD к инжектируемому заряду Δq) показывают, что κ постепенно уменьшается и становится близкой к нулю (рис. 5). Уменьшение инжектируемого заряда можно объяснить как частичным растворением электрохромного материала, так и уменьшением скорости диффузии протонов вследствие образования кристаллитов. Кроме того, вероятно, образующийся кристаллогидрат обладает гораздо худшей электрохромной эффективностью в видимой области, в результате продвижения процесса кристаллизации внутрь пленки все большая ее часть характеризуется уже свойствами кристаллогидрата, что и приводит к постепенному снижению κ материала.

Для выяснения вопроса о причине снижения электрохромной эффективности кристаллогидрата проведены исследования оптических спектров пропускания. Эти данные для материала в окрашенном и обесцвеченном состояниях приведены на рис. 6 (без учета отражения). Для сравнения на этом же рисунке приведены аналогичные данные для пленок $\alpha\text{-WO}_3$. Видно, что в кристаллогидрате край собственного поглощения сильно смещен в видимую область и лежит на участке $1.8\text{—}2.0 \text{ эВ}$, тогда как в $\alpha\text{-WO}_3$ — на участке $3.3\text{—}3.4 \text{ эВ}$. С этим, вероятно, и связана желтая окраска кристаллогидрата. Полоса поглощения, связанная с инжекцией

заряда, по сравнению с таковой в исходном материале сильно смещена в инфракрасную область. Если в $\alpha\text{-WO}_3$ инжекция заряда уменьшает пропускание почти во всей видимой области спектра, то в кристаллогидрате уменьшение наблюдается лишь в узком диапазоне 1.7—2.0 эВ. Вместе с тем значения электрохромной эффективности в максимумах полос поглощения для кристаллогидрата и $\alpha\text{-WO}_3$ близки и составляют около $80 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Следовательно, ухудшение электрохромной эффективности в видимой области при образовании кристаллогидрата обусловлено не потерей электрохромных свойств в новом соединении, а сильным смещением полосы поглощения в инфракрасную область. Частично такое смещение может быть вызвано кристаллизацией: так, в работе [10] показано, что при кристаллизации пленки $\alpha\text{-WO}_3$ полоса поглощения смещается в инфракрасную область на 0.3—0.4 эВ. Однако при этом изменение поглощения наблюдается во всей видимой области спектра в отличие от кристаллогидрата, в котором инжекция заряда вызывает изменение поглощения лишь в узкой части видимой области. Возможно, это отличие обусловлено появлением встроенных молекул воды, однако для уточнения их влияния необходимо проведение дальнейших экспериментов.

Таким образом, взаимодействие пленок $\alpha\text{-WO}_3$ с электролитом на основе водного раствора H_2SO_4 приводит к образованию кристаллогидрата $\text{WO}_3 \cdot m (\text{SO}_4) \cdot n (\text{H}_2\text{O})$ или $\text{WO}_3 \cdot n (\text{H}_2\text{O})$, электрохромная эффективность которого в видимой области спектра значительно понижается вследствие сильного смещения края собственного поглощения в красную область спектра, а полосы поглощения, связанные с инжекцией заряда, — в инфракрасную область. Для обеспечения работоспособности приборов на основе пленок $\alpha\text{-WO}_3$ с таким электролитом необходимо обеспечить условия, препятствующие образованию кристаллогидратов.

Список литературы

- [1] Agnihotry S. A., Saine K. K., Chandra S. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1986. Vol. 24. N 1. P. 19—40.
- [2] Yamanaka K. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. N 78. P. 1073—1077.
- [3] Arnoldussen T. C. // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128. N 1. P. 117—121.
- [4] Yoshike N., Kondo S. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. N 11. P. 2283—2287.
- [5] Falaras P., Froelicher M., Froment M. et al. // J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1984. Vol. 9. N 1. P. 39—45.
- [6] Харитонов Ю. А., Буслаев Ю. А., Кузнецович А. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1966. № 2. С. 321—324.
- [7] Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
- [8] Sato Y., Nagakura S. // J. Sci. Light. 1955. Vol. 4. P. 120.
- [9] Schrimmer O. F., Wittner V., Baur G. et al. // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 124. N 5. P. 749—753.
- [10] Cikmach P. D., Kleperis J. J., Lulis A. R. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. Vol. 90. P. K1—K3.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
20 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
11 июня 1990 г.

06; 07

Журнал технической физики, т. 60, в. 12, 1990

© 1990 г.

БИФУРКАЦИИ ДОБАВЛЕНИЯ ПЕРИОДА И ХАОС В ЛАЗЕРНОМ АВТОГЕНЕРАТОРЕ С ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОЙ ЛИНИЕЙ ЗАДЕРЖКИ

А. Г. Богородицкий, Э. М. Рабинович

Введение

В последние годы появилось большое количество работ, посвященных изучению различных систем, в которых наблюдаются переходы к хаосу через последовательность бифуркаций удвоения периода по Фейгенбауму [1-3]. Но этот путь, как и переходы через квазипериодичность и перемежаемость, не является единственным. В работах [4-6] был описан