Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145 ББК Ж36:Г5+В379 Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет: www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженернотехнических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145 ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1 ISSN 2226-4442

[©] Коллектив авторов, 2018

[©] Тверской государственный университет, 2018

УДК 535.3:544.174

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Б.М. Хуболов 1 , В.П. Подлинов 2 , А.М. Багов 1 1 ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
²ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355029, Ставрополь, ул. Кулакова, 2
boris khubolov@rambler.ru, boris khubolov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.656

Аннотация: Измерены спектральные зависимости оптической плотности тонких аморфных пленок оксидной калий-вольфрамовой бронзы гексагональной структуры состава $K_{0,3}WO_3$. Сформулированы основные проблемы интерпретации оптических спектров оксидных вольфрамовых бронз.

Ключевые слова: оксидная калий-вольфрамовая бронза, тонкие пленки, спектральные характеристики, дискретное испарение, центры поглощения.

1. Введение

Изучение оптических характеристик тонких пленок (ТП) калий-вольфрамовых бронз представляет интересную и актуальную задачу по трем причинам:

- во-первых, в литературе по электрохромным материалам (ЭХМ) очень скудны конкретные данные по оптическим свойствам ТП калий-вольфрамовой бронзы гексагональной структуры состава $K_{0,3}WO_3$;
- во-вторых, несмотря на большое число работ по тонким пленкам, отсутствуют данные зависимости оптических свойств тонких пленок вольфрамовых бронз от параметров их конденсации: температуры подложки, величины коэффициента нестехиомтерии x, степени вакууммирования и др.;
- в-третьих, оптические и кинетические свойства в тонких пленках ЭХМ очень тесно взаимосвязаны, поэтому знание оптических характеристик помогает при выработке работающей модели окрашивания в конкретных электрохромных устройствах (ЭХУ).

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Так как за процессы окрашивания в ЭХМ ответственны центры поглощения, то в качестве исследуемой оптической характеристики была выбрана оптическая плотность D, пропорциональная, как известно, коэффициенту поглощения. Измерения выполнялись на спектрофотометре $C\Phi$ -26.

Для получения тонких пленок нами были синтезированы оксидные

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

калий-вольфрамовые бронзы гексагональной структуры [1].

Бронзы получали электролизом расплавленных солей, которые получают все большее применение в электрохимической технологии для производства металлов и различных соединений. В том числе, они широко применяются и для получения оксидных бронз тугоплавких металлов.

Электролиты готовили из исходных химических веществ – вольфраматов щелочных металлов и триоксида вольфрама. Рабочие составы готовили, руководствуясь данными диаграмм состояния изучаемых многокомпонентных систем.

Электрохимический проводили в гальваностатическом синтез режиме. Источник питания был стабилизирован. Напряжение источника составляло питания 100 B. Катодная плотность тока составляла 0,02-0,1 А/см². Материалы электродов из металлического вольфрама, никеля, стеклоуглерода (СУ-2000) брали в форме стержней, пластинок и трубок. По окончании электролиза для предохранения оксидной бронзы от окисления, катод резко охлаждали без доступа воздуха окунанием в глицерин или жидкий парафин. Отмывку полученных оксидных бронз кипячением осуществляли длительным В 15% растворе дистиллированной воде и спирте. В полученном порошковом катодном продукте размеры частиц варьировали от 50 мкм до нескольких миллиметров, причем увеличение плотности тока значительно повышало долю порошка в катодном продукте. Катодный продукт просеивали до порошка в диапазоне частиц от 50 до 120 мкм, а более крупную фракцию растирали в агатовой ступке до тех пор, пока размер их не доходил до указанных фракций. Отмывку повторяли после истирания кристаллов бронзы в порошок. Порошки вольфрамовых бронз использовали при получении их тонких пленок вакуумным методом.

Для исследования электродных свойств бронз, наряду с порошками, монокристаллы. Монокристаллы синтезировали ИХ выращивали электрохимическим путем на той же установке, что и порошки, только вместо катода брали микрокатоды, которые готовили из проволочек из меди и жаропрочного стекла, изолирующего их от расплава. Торец микрокатода тщательно шлифовали и полировали. Расплавы используемых солевых систем оптически прозрачны, что позволяло вести поверхности наблюдения торцевого микрокатода непосредственно в процессе электролиза. Наблюдения вели с помощью микроскопа МБС-2 (увеличение ×87,5) через отверстие в крышке печи. С помощью микроскопа наблюдали за ростом кристалла. При надобности переключателем меняли полярность тока, подаваемого на микрокатод, с целью растворения кристалла, затем, после растворения восстанавливали продолжали рост. исходную полярность Размеры полученных И

монокристаллов составляли 2-10 мм. Последние отмывали от следов электролита последовательным кипячением в растворе щелочи и дистиллированной воде. Из выращенных монокристаллов готовили электроды для исследований.

Полученные электролизом поликристаллические образцы (порошки) и монокристаллы подвергали химическому и рентгенофазовому анализам.

Перед выбором метода вакуумного осаждения ТП ОВБ нами был сделан обзор имеющейся литературы. Анализ литературы показал, что при нагревании вольфрамовых бронз в вакууме происходит их разложение [2-4]. В потоке пара присутствуют оксиды щелочного металла и вольфрама, ионы щелочного металла и кислород. Данные литературных источников несколько различаются, но, в общем, сводятся к тому, что в газовой фазе содержатся все компоненты исходного материала. Таким образом, при получении ТП ОВБ проблематичной становится задача получения пленок заданного состава ввиду их многокомпонентности.

результате длительных экспериментов ПО выбору нанесения ТП ОВБ мы остановились на методе вспышки (дискретное испарение) [1, 5]. Все затруднения при получении ТП сложных по составу соединений, связанные с различием температур испарения, разложения, плавления отдельных их составных частей, сводятся до минимума при использовании этого метода. Здесь не требуется строгого контроля паров или температуры испарителя. Сущность заключается в том, что из дозатора на ленточный разогретый испаритель дискретно сбрасываются малые порции порошка испаряемого вещества. Испарение микродоз происходит практически мгновенно и полностью. В результате таких одновременных дискретных испарений поток пара имеет однородный состав, который совпадает с составом исходного вещества. Таким образом достигается точный контроль состава пленки.

В качестве испаряемого материала мы выбрали калий-вольфрамовую бронзу гексагональной структуры состава $K_{0.3}WO_3$. Операцию напыления произвели на вакуумной установке УВМ-71ПЗ. Нами было разработано специальное подколпачное устройство, которое позволяло вести операцию одновременно большом количестве напыления В подложек разгерметизации вакуумной камеры. В качестве испарителя использовали лодочку из молибдена или тантала толщиной 100-120 мкм. Температуру испарителя контролировали платина-платинородиевой термопарой, конец которой был прижат пружиной к контактам ко дну испарителя. Контроль подложки осуществляли температуры термометром сопротивления. Подачу вещества на испаритель производили специальным вибрационным питателем. Он представляет собой вакууммированный электромагнит с бункером для порошка бронзы. Подача на электромагнит переменного

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

тока приводит к вибрации бункера и поступления из него порошка материала на испаритель. Величиной исходного подаваемого напряжения ОНЖОМ регулировать электромагнит скорость вещества, изменяя таким образом скорость осаждения. Размер зерна в порошках был в пределах 50-120 мкм. Ниже и выше происходит нарушение скорости подачи вещества вибрапитателем. Каждый раз перед операцией нанесения ТП осуществляли ионную очистку подложек в атмосфере аргона в течении 20 минут.

Для определения оптимального режима осаждения электрохромных слоев температуру испарителя меняли через $50\,^{\circ}\text{C}$ от $900\,$ до $1300\,^{\circ}\text{C}$. Температуру подложки от комнатной до $450\,^{\circ}\text{C}$ с интервалом в $50\,^{\circ}\text{C}$. Расстояние между испарителем и подложкой $10-20\,$ см. Рабочее давление в камере в пределах $2\cdot10^5-7\cdot10^5\,$ Торр. Время напыления составляло от 1 до 5 минут. В результате широкого варьирования технологическими параметрами были найдены следующие оптимальные условия осаждения:

- температура испарителя − 1050−1150 °C;
- температура подложки 200 400 °C;
- рабочее давление в камере -5.10^{-5} Topp;
- расстояние между испарителем и подложкой 15 см;
- время осаждения 60-90 ceк.

Толщину пленок определяли микроинтерферометром МИИ-4. Она составляла 0,2-0,3 мкм для приведенных условий осаждения. Рентгенофазовым и электронографическим анализами установлены параметры кристаллической решетки ТП ОВБ.

Все тонкие пленки калий-вольфрамовой бронзы, исследованные сразу после конденсации, имеют однотипные спектральные характеристики с длинноволновым краем фундаментального поглощения в ближнем ультрафиолете, полосой примесного поглощения в области 700-1200 нм и максимумом на длине волны $\lambda=1000$ нм. Подобная спектральная характеристика и определяет голубой цвет тонкой пленки на просвет.

Наши исследования оптических свойств аморфных тонких пленок сложных оксидов вольфрама (оксидных вольфрамовых бронз) показали их высокую электрохромную эффективность [6, 7]

Спектральные характеристики пленок калий-вольфрамовых бронз даны на рисунке. Часть пленок из партии (в количестве 25 штук), напыленных на вращающейся карусели, подвергли отжигу в вакууме. Часть отожженных в вакууме пленок и часть напыленных и не подвергнутых дополнительной обработке пленок подвергали отжигу на воздухе при 380°C в течение 2 часов. Еще одну часть пленок подвергали электрохимическому окрашиванию.

К особенностям спектров тонких пленок калий-вольфрамовых бронз можно отнести (см. рис. 1):

- край фундаментального поглощения сдвигается в сторону больших длин волн от кривой 1 к кривой 2 и затем к кривой 3;
- пик минимума лежит на трех кривых при $\lambda = 440$ нм. У свеженапыленных пленок минимум сдвинут к 390 нм;
- пик максимума у кривой 1 и 3 лежит в одном интервале длин волн (600-700 нм), а кривой 2 можно считать либо провал, либо сдвиг в красную область с максимумом поглощения 750 нм и малой заселенностью;
- три пика 2,07...2,21 эВ, 2,5...2,7 эВ, 3,02 эВ присутствуют на всех трех кривых, но у отожженных пленок они сдвинуты в коротковолновую область, а у электрохимически окрашенных сдвиг больше.

Литературные источники дают сдвиг, как правило, для пленок триоксида вольфрама и его оксидных бронз в диапазоне 900-1200 нм. Тем не менее, в работе [8] утверждается, что при более интенсивных окрасках и в бронзах с максимально подвижными катионами (H^+, Li^+) возможен сдвиг максимума полосы поглощения в более коротковолновую область.

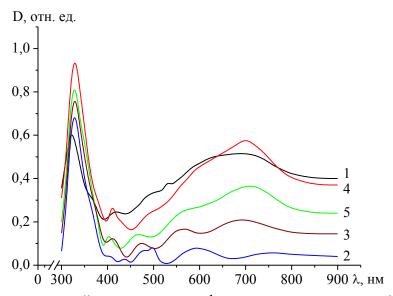


Рис. 1. Спектры оптической плотности аморфных тонких пленок калий-вольфрамовой бронзы состава $K_{0,3}WO_3$: 1 — свеженапыленная пленка, 2 — отожженная на воздухе, 3 — окрашенная в электрохимической ячейке, 4 — отожженная в вакууме, 5 — отожженная в вакууме, затем на воздухе.

Тонкие пленки оксидных калий-вольфрамовых бронз после отжига на воздухе теряют окраску. Спектральные характеристики обесцвеченных таким образом пленок имеют вместо одной широкой полосы поглощения от 3 до 5 полос поглощения очень малой интенсивности. Естественно

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

предположить, что и широкая размытая полоса поглощения технологически, т.е. в процессе изготовления окрашенных пленок, представляет собой суперпозрщию, как минимум, трех полос, которые проявляются при обесцвечивании тонкой пленки.

Таким образом, считая центры поглощения центрами окрашивания, мы должны признать существования как минимум трех типов центров окраски в тонкой пленке ОВБ. Так как интенсивность этих спектральных полос уменьшается при отжиге на воздухе, то естественно связать уменьшение концентрации центров поглощения с внедренными ионами кислорода. Мы вправе утверждать, что в той или иной степени центры окрашивания или другими словами, центры примесного поглощения в наших пленках, окрашенных в процессе напыления в вакууме при давлении 10⁻⁵ Торр, связаны с вакансиями по кислороду.

При отжиге на воздухе идет внедрение O_2 в пленку ОВБ, которая стремится теперь к субстехиометрическому состоянию, что подтверждается ростом сопротивления пленки в процессе отжига на три порядка, при этом идет обесцвечивание пленки.

На определяющую роль вакансий кислорода было указано еще в работе [9], в которой установлено, что стехиометрические пленки WO_3 не поддаются окрашиванию.

При окрашивании тонких пленок $K_{0,3}WO_3$ в электрохимической ячейке в их спектре увеличивается интенсивность всех трех полос, имеющихся в обесцвеченной пленке, но с некоторым смещением их максимумов в коротковолновую область (см. рис. 1, кривые 1-3). Происходит слияние этих трех полос в одну широкую размытую, но идентифицируются они еще достаточно хорошо.

Сдвиг максимума поглощения в спектрах ТП объясняется [8] переходом пленки из аморфного состояния в поликристаллическое при росте температуры подложки или при дополнительном отжиге. Естественно признать механизм подобного сдвига в спектрах и для тонких пленок $K_{0.3}WO_3$.

3. Выводы

Обобщая все экспериментальные факты по исследованию спектральных характеристик пленок калий-вольфрамовой бронзы можно сделать следующие выводы:

1. Следует признать существование нескольких типов центров поглощения в тонких пленках $K_{0,3}WO_3$, ответственных за электрохимическое окрашивание. Соотношение концентрации и заселенностей этих центров изменяется от условий осаждения и

воздействия на пленку. Часть центров поглощения однозначно связана с вакансиями по кислороду.

- 2. Имеет место тот факт, что при конденсации в приблизительно одинаковых условиях (температура подложки, температура испарителя, скорость конденсации, давление остаточных газов и т.д.) могут быть получены пленки с большим разбросом по оптическим свойствам. В физике тонких пленок этот факт обычен и обусловлен фактором неконролируемости процесса конденсации, что ведет к изменению оптических и электрических характеристик тонких пленок на несколько порядков. Именно этот фактор снижает процент выхода годных тонкопленочных оптоэлектронных приборов до десятков и даже единиц процентов, что необходимо учитывать при разработке пленочных ЭХУ.
- 3. Несомненно влияние проводящей подложки в области фундаментального поглощения, т.к. спектральные характеристики D не всегда содержат пики экситонного поглощения, что говорит о срезании их пленками $SnO_2: In_2O_3$. Этот фактор может повлиять на стабильность работы тонкопленочных ЭХУ и поэтому требует дополнительного изучения.
- 4. Оптоэлектронные свойства поликристаллических пленок ОВБ существенно зависят от межфазных явлений на межкристаллитной границе: сорбции, диффузии газов и воды при отжиге на воздухе и вакууме. Об этом однозначно говорят оптические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальный исследований (проект № 18-32-00572 мол a).

Библиографический список:

- 1. **Хуболов, Б.М.** Электрохромизм натрий-вольфрамовых бронз: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 15.12.1990: утв. 13.07.1991 / Хуболов Борис Магометович. Нальчик: КБГУ, 1991. 156 с.
- 2. **Белоусов, А.Л.** Электрохромные оксидные материалы / А.Л. Белоусов, Т.Н. Патрушева // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. -2014. Т. 7. № 6. С. 698-710.
- 3. **Mart, P.L.** Vegard relationships in lithium tungsten bronzes / P.L. Mart, N.J. Clark // Materials Research Bulletin. 1978. V 13. I. 11. P. 1199-1203.
- 4. **Сведлов, Н.В.** О некоторых физико-химических свойствах щелочных молибденовых и вольфрамовых бронз / Н.В. Сведлов, В.С. Петров, Т.Н. Дробашева // В кн.: Оксидные бронзы. М.: Наука, 1982. С. 183-188.
- 5. Технология тонких пленок. Справочник / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; пер. с англ. под ред. М.: Советское радио, 1977. T. 1. C. 125-133.
- 6. **Хуболов, Б.М.** Спектры поглощения аморфных тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз / Б.М. Хуболов, Ж.Х. Хоконова, В.П. Подлинов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 2. С. 95-99.
- 7. Хуболов, Б.М. Исследование электронной структуры монокристаллов и тонких

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

пленок натрий-вольфрамовых бронз методом рентгеноэлектронной спектроскопии / Б.М. Хуболов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. $-2003.- \mathbb{N} \ 7.- C.43.-48.$

- 8. **Гриценко, В.А.** Переход металл неметалл в пленках окиси вольфрама при изменении степени окраски / В.А. Гриценко, Е.Е. Меерсон, Я.О. Ройзин, К.К. Свиташев // Автометрия. 1979. № 2. C. 55-59.
- 9. **Deb, S.K**. Optical and photoelectric properties and colour centers in thin films pf tungsten oxide / S.K Deb // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 1973. –V. 27. I. 4. P. 801-822.

References:

- 1. **Khubolov, B.M.** Elektrohromizm natrij-vol'framovyh bronz: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.07: zashchishchena 15.12.1990: utv. 13.07.1991 / Khubolov Boris Magometovich. Nal'chik: KBGU, 1991. 156 s.
- 2. **Belousov, A.L.** Elektrohromnye oksidnye materialy / A.L. Belousov, T.N. Patrusheva // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii. 2014. T. 7. no. 6. P. 698-710.
- 3. **Mart, P.L.** Vegard relationships in lithium tungsten bronzes / P.L. Mart, N.J. Clark // Materials Research Bulletin. 1978. V 13. I. 11. P. 1199-1203.
- 4. **Svedlov, N.V.** O nekotoryh fiziko-himicheskih svojstvah shchelochnyh molibdenovyh i vol'framovyh bronz / N.V. Svedlov, V.S. Petrov, T.N. Drobasheva // V kn.: Oksidnye bronzy. M.: Nauka, 1982. P. 183-188.
- 5. Tekhnologiya tonkih plenok. Spravochnik / pod red. L. Majssela, R. Glenga; per. s angl. pod red. M.: Sovetskoe radio, 1977. T. 1. S. 125-133.
- 6. **Khubolov, B.M.** Spektry pogloshcheniya amorfnyh tonkih plenok oksidnyh vol'framovyh bronz / B.M. Khubolov, ZH.H. Hokonova, V.P. Podlinov // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya. -2004. N = 2. P. 95-99.
- 7. **Khubolov, B.M.** Issledovanie elektronnoj struktury monokristallov i tonkih plenok natrijvol'framovyh bronz metodom rentgenoelektronnoj spektroskopii / B.M. Khubolov // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya. 2003. no. 7. P. 43.-48.
- 8. **Gricenko, V.A.** Perekhod metall nemetall v plenkah okisi vol'frama pri izmenenii stepeni okraski / V.A. Gricenko, E.E. Meerson, Ya.O. Rojzin, K.K. Svitashev // Avtometriya. 1979. no 2. P. 55-59.
- 9. **Deb, S.K**. Optical and photoelectric properties and colour centers in thin films pf tungsten oxide / S.K Deb // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 1973. –V. 27. I. 4. P. 801-822.

OPTICAL CHARACTERISTICS OF THIN FILMS OF POTASSIUM-TUNGSTEN BRONZES

B.M. Khubolov¹, V.P. Podlinov², A.M. Bagov¹

¹Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov ²North-Caucasus Federal University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.656

Abstract: The spectral dependences of the optical density of thin amorphous film of oxide potassium-tungsten bronze of hexagonal structure and composition $K_{0,3}WO_3$ have been measured. The central problems of interpreting of optical spectra of oxide tungsten bronzes have been postulated.

Keywords: tungsten-potassium oxide bronze, thin films, spectral characteristics, discrete evaporation, absorption centers.

Хуболов Борис Магометович — к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Управления научных исследований и инновационной деятельности, заведующий лабораторией электрохромных материалов кафедры экспериментальной и теоретической физики Института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Подлинов Владимир Павлович — ведущий инженер научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологий ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Багов Артур Мишевич — к.ф.-м.н., начальник отдела наукометрического анализа Управления научных исследований и инновационной деятельности, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Boris M. Khubolov – Ph. D., Leading Researcher of Management Research and Innovation Department, Head of the Laboratory of Electrochromic Materials, Department of Experimental and Theoretical Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Vladimir P. Podlinov – Leading Engineer of the Research and Education Center for Photovoltaics and Nanotechnologies, North-Caucasus Federal University

Artur M. Bagov – Ph. D., Head of the Department for Scientometric Analysis of Management Research and Innovation Department, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov