

На правах рукописи

Яковлева Дарья Сергеевна

**ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В ГИДРАТИРОВАННОМ ПЕНТАОКСИДЕ
ВАНАДИЯ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск
2015

Работа выполнена на кафедре информационно-измерительных систем и физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет»

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор
Пергамент Александр Лионович

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, доцент **Стукова Елена Владимировна**, заведующая кафедрой физики, Амурский государственный университет.

Доктор физико-математических наук, доцент **Пронин Владимир Петрович**, доцент факультета физики Российского государственного педагогического университета им. А.И.Герцена.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты.

Защита состоится **«20» ноября 2015г.** в **16:30** часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.190.06 при Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, д. 33, ауд. 221 .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО ПетрГУ и на сайте <http://dssp.petrso.ru/ds/>.

Автореферат разослан «__» октября 2015г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность работы: Переходные металлы характеризуются наличием широкого спектра соединений, обладающих целым рядом уникальных свойств. Обуславливается это наличием в атомах переходных элементов незавершенных d -электронных оболочек, и, как следствие, широкого набора валентных состояний атомов. Среди всех соединений d -металлов особое место занимают оксиды и комплексные соединения на их основе: фазы внедрения и замещения (интеркалаты), оксидные стекла, гидратированные соединения. Гидратированный пентаоксид ванадия (или ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с $n = 1,6 \div 1,8$ [1, 2]), являющийся основным объектом исследования настоящей работы, принадлежит именно к этому классу материалов, и интенсивное развитие исследований данных соединений в последнее время связано в первую очередь с очевидными перспективами для прикладных разработок в различных областях физики, электроники и химической технологии [3-5]. В частности, благодаря смешанной ионно-электронной проводимости, ксерогели оксида ванадия (V) могут использоваться в качестве электрохромных материалов и катодов низкотемпературных источников тока [4].

Изучение физических свойств хромогенных материалов [6] (т.е. материалов, в которых проявляются электро-, фото- или термохромные эффекты) и протекающих в них электронных и ионных процессов лежит в русле такой актуальной в настоящее время области исследований физической электроники и физического материаловедения, как «умные материалы».

Электрохромизм – это явление обратимого изменения оптических свойств материала (светопропускания, цвета) под действием электрического поля. Обратимый электрохромный эффект (ЭХЭ), который является предметом данного исследования, связан с инъекцией и экстракцией катионов (водорода, щелочных металлов) под действием электрического поля, как правило, в контакте с электролитом. К электрохромным материалам относится целый ряд оксидов переходных металлов (например, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , TiO_2 и др.), а также некоторые органические соединения (красители, проводящие полимеры) [4, 7, 8]. Отметим, что в последнее время актуализировались исследования электрохромизма в системах с твердыми электролитами с целью разработки технологий изготовления таких устройств, как «умные» стекла и «умная» бумага, гибкие дисплеи и тонкопленочные сенсоры [8].

Ранее нами был обнаружен внутренний ЭХЭ [9] в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия, заключающийся в обратимом изменении цвета пленки при электрополевым воздействии. Особенность данного явления заключается в том, что оно протекает в отсутствие электролита, в отличие от обычного электрохромного эффекта, когда изменение оптических свойств материала происходит, как было сказано выше, в результате инъекции (экстракции) ионов из электролита. Кроме того, для получения пленок гидратированного V_2O_5 используется *золь-гель метод*, который рассматривается как одна из наиболее перспективных технологий, обладающая целым рядом достоинств по сравнению с другими способами получения тонких пленок. В частности, данный метод является жидкофазным и низкотемпературным, что позволяет наносить покрытия на поверхности сложной топологии, а также на гибкие подложки, что важно для разработки устройств *гибкой электроники*.

Несмотря на то, что внутренний электрохромный эффект в ксерогеле V_2O_5 рассматривался до этого в ряде работ [9-11], имеющийся экспериментальный материал недостаточен даже для качественного понимания механизма явления. Необходимо подробное изучение оптических и электрофизических свойств, изменения морфологии поверхности при электрополевым воздействии, а также влияния различных воздействий на данное явление.

Именно поэтому исследование изменения оптических и электрофизических свойств тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия в результате электрополевого воздействия является актуальной задачей, решение которой позволит получить новые представления о природе внутреннего электрохромного эффекта и послужит научной базой для разработки технологии получения перспективных для электронных приложений материалов.

Целью работы является установление закономерностей явления внутреннего электрохромизма в тонких пленках ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методами изучения изменений при электрополевым воздействием их оптических и электрофизических свойств, структуры, состава и морфологии поверхности.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики реализации внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках V_2O_5 -геля и установление оптимальных параметров его протекания.
2. Экспериментальное установление основных закономерностей модификации при электроокрашивании оптических и электрофизических свойств пленок V_2O_5 -геля.
3. Изучение устойчивости внутреннего электрохромного эффекта к различным внешним воздействиям, как для определения возможностей использования исследуемого материала в электронике, так и с целью получения дополнительной информации о процессах, протекающих при электрополевым модификации ксерогеля пентаоксида ванадия.
4. Исследование изменений в структуре, составе и морфологии поверхности в окрашенных пленках.
5. Проверка гипотезы о реализации механизма внутреннего ЭХЭ, связанного с образованием водородно-ванадиевой бронзы, а в случае её несостоятельности – разработка модельных представлений о возможном альтернативном физическом механизме данного явления.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

1. Установлены параметры оптимальной реализации внутреннего электрохромного эффекта в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия – напряжение и сила тока, необходимые для начала окрашивания, время окрашивания, их зависимость от толщины пленок.
2. Выявлено изменение морфологии поверхности исследуемых пленок в окрашенной области, связанное с частичным разрушением волокон геля.
3. Обнаружено уменьшение межслоевого расстояния окрашенной пленки, обусловленное уменьшением содержания воды в межслоевом пространстве.
4. С помощью расчетов с использованием результатов импедансной спектроскопии выявлено увеличение времени релаксационных процессов в окрашенной области пленки ($\tau_{окр} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ с) по сравнению с исходной ($\tau_{исх} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ с).
5. Обнаружены новые особенности поведения вольт-амперных характеристик пленок гидратированного пентаоксида ванадия, выражающиеся в насыщении тока в режиме окрашивания.
6. Показана устойчивость внутреннего электрохромного эффекта к различным воздействиям – травлению в растворах кислот и солей, легированию ионами других металлов, облучению ультрафиолетом, многократному циклированию (образцы выдерживают до 10^4 циклов «окрашивание-обесцвечивание») и старению (в частности, продемонстрирована способность пленок ксерогеля менять окраску под действием электрического поля после несколько лет хранения при нормальных условиях).
7. Произведен квантово-химический расчет (методом МО ЛКАО, в приближении теории функционала плотности) прочности ванадий-кислородных связей в молекулярных кластерах, моделирующих структурные слои аморфного гидратированного пентаоксида ванадия. Показано, что прочность мостиковых связей (V-O-V) в V_2O_5

октаэдрах по критерию заселенности уровней перекрывания атомных орбиталей слабее, чем в граневых и вершинных связях, а следовательно при внедрении протонов энергетически выгодным является образование не бронз $H_xV_2O_5$, а поливанадиевых кислот, в частности, соединений типа гексаванадиевой $H_4V_6O_{17}$ ($3V_2O_5 \cdot 2H_2O$) кислоты или декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28}$ ($5V_2O_5 \cdot 3H_2O$).

Научно-практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ней экспериментальные результаты способствует развитию представлений о физике явления электрохромизма. Разработана методика окрашивания пленок геля V_2O_5 в электрохромной ячейке под воздействием постоянного электрического поля в отсутствие электролита в планарной и «сэндвич»-структурах. В практическом плане, результаты исследования внутреннего электрохромного эффекта указывают на принципиальную возможность реализации таких электронных и оптических устройств как безэлектролитные электрохромные индикаторы и покрытия с контролируемым переменным светопропусканием. Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке в области физической электроники бакалавров по направлению «электроника и наноэлектроника» и магистров по направлению «приборостроение» при чтении курсов и проведении практических занятий по дисциплинам «Физика тонких пленок», «Специальные вопросы микро- и нанотехнологий». Также результаты работы являются составной частью НИР «Многофункциональные оксидные пленочные гетероструктуры: синтез, характеристика свойств, разработка и испытание новых устройств», выполняемой ПетрГУ в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности №1426 Минобрнауки РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наблюдается внутренний электрохромный эффект, проявляющийся в обратимом изменении цвета при электрополевым воздействии и обусловленный движением протонов в водной фазе межслоевого пространства, их перераспределением под действием электрического поля и внедрением в оксидную фазу, сопровождающимся модификацией электрических и оптических свойств.

2. Экспериментальные результаты измерения спектров поглощения ксерогеля пентаоксида ванадия и их модификации в результате внутреннего электрохромного эффекта, а именно, уменьшение поглощения в красной области спектра, что феноменологически проявляется в изменении цветового контраста, противоположном тому, которое наблюдается при стандартном электрохромном эффекте, обусловленном внедрением катионов из электролита в V_2O_5 .

3. Обнаруженные закономерности модификации электрических и оптических свойств материала, а также морфологии поверхности пленок, их состава и структуры при электрополевым воздействии, проявляющиеся в следующем:

- сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область спектра, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны материала;
- возрастание импеданса в окрашенной области и замедление (увеличение характерного времени) релаксационных процессов;
- преобразование морфологии поверхности пленок ксерогеля, обусловленное частичным разрушением их нитевидной структуры;
- уменьшение межслоевого расстояния между цепочками ванадий-кислородных октаэдров, связанное с уменьшением концентрации молекул воды в окрашенной области;
- образование дефектов в цепочках ванадий-кислородных октаэдров, обусловленных разрывом мостиковых связей V-O, проявляющееся в уменьшении интенсивности соответствующих полос поглощения в ИК спектрах.

4. Модельные представления о механизме внутреннего электрохромного эффекта в гидратированном пентаоксиде ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$, основанные на гипотезе о его

частичном преобразовании в высшие поливанадиевые кислоты за счет разрыва мостиковых V-O связей, но с сохранением октаэдральной координации V₂O₅ структур, и подтвержденные расчетными данными энергетических характеристик химических связей в слоях оксидной фазы ксерогеля.

Достоверность научных исследований подтверждается воспроизводимостью результатов исследований на большом количестве образцов, полученных в лаборатории, где выполнялась работа; адекватностью экспериментальных методик поставленным задачам и использованием современного научного оборудования для получения экспериментальных результатов; согласием полученных результатов с литературными данными; соответствием результатов теоретическим расчетам.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: X международная конференция "Физика диэлектриков ДЭ-2004" (Санкт-Петербург, 2004), V международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2006), всероссийская научная конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2004 (Петрозаводск, 2004), 2-я международная конференция «Физика электронных материалов» (Калуга, 2005), 2-я международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2006), III всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (ФАГРАН) (Воронеж, 2006), XI всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2005), всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» (Москва, 2006), международная IX конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2014), 2-я Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 5 статей в российских журналах (из перечня ВАК), 12 тезисов докладов в материалах конференций. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Вклад автора. Работа над диссертацией проводилась лично автором в периоды с 2003 по 2007 и с 2013 по 2015 годы в лабораториях физико-технического факультета Петрозаводского университета. Она заключалась в подготовке и проведении эксперимента, обработке результатов, написании текста диссертации, статей и подготовке их к публикации. Представленные в приложении расчеты выполнены в соавторстве с к.ф.-м.н. П.П. Борисковым.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложения объемом 13 стр. Диссертация содержит 171 стр., включая 70 рисунков, 12 таблиц и 185 наименований библиографических ссылок на 21 стр., в том числе 20 наименований на 3 стр. в приложении.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, научно-практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературы по теме исследования. Рассмотрены органические и неорганические электрохромные материалы, механизмы электрохромного эффекта в ячейках с жидким и твердым электролитами, свойства и ионные состояния ванадия в соединениях и растворах, оптические и электрофизические свойства геля пентаоксида ванадия, являющегося объектом исследования в работе. Отдельно рассмотрен внутренний электрохромный эффект и способы его реализации.

Анализ литературных данных показал, что существует большое количество разнообразных механизмов электрохромного эффекта. В общем случае, при ЭХЭ должно происходить преобразование химического состава и атомной структуры вещества с соответствующим изменением оптических свойств, выражающемся в изменении цвета. В качестве «классического» примера рассмотрен ЭХЭ в оксиде вольфрама WO_3 в протонсодержащем электролите, протекающего с образованием новой фазы – вольфрамовой бронзы H_xWO_3 , которая получается в результате внедрения протонов в структуру оксида. При этом исходная бесцветная или бледно-серая пленка приобретает голубую или синюю окраску [12], а на спектрах пропускания отмечается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область и общее уменьшение пропускания в длинноволновой части спектра.

Отдельное внимание уделено структуре гидратированного пентаоксида ванадия, которая представляет собой слои цепочек ванадий-кислородных октаэдров, связанных между собой молекулами воды (рис. 1).

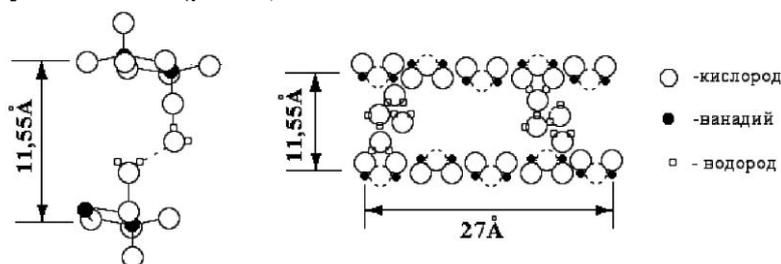


Рис. 1. Структурная модель ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ [1, 5].

В данной главе также рассмотрена способность ванадия принимать различные ионные формы в растворах в зависимости от значения pH. Одним из способов идентификации формы ионов кислот ванадия в растворе является цвет самого раствора. Так, например, соли некоторых поливанадиевых кислот дают оранжевую или красную окраску за счет наличия дека- ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$) или гекса- ($[V_6O_{17}]^{4-}$) ванадат-иона.

В заключение главы конкретизированы основные задачи диссертационной работы.

Глава 2 представляет собой описание технологии получения образцов и методик экспериментальных исследований.

Образцы для исследования получали с помощью технологии золь-гель. Гель V_2O_5 изготавливался методом плавления: расплав порошка пентаоксида ванадия (при различных температурах выдержки расплава: $T_p = 700^\circ C, 800^\circ C, 900^\circ C$ и $1000^\circ C$) выливали в дистиллированную воду при комнатной температуре. При этом получался однородный гелеобразный раствор, при высыхании образующий пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6 \div 1,8$), который также может быть описан как гидрат поливанадиевой кислоты $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ [13]. Пленки толщиной от 0,2 до 3,5 мкм были получены на различных подложках (стекло, ситал, кремний).

Приведена методика реализации внутреннего электрохромного эффекта и конструкция двухэлектродной безэлектролитной ячейки.

Исследование структуры и состава полученных пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до и после электрополевого воздействия проводилось методами рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии. Модификация морфологии пленок изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Оптические свойства (в видимом и ближнем УФ диапазонах) исследовались методами спектрофотометрического измерения коэффициентов пропускания и отражения образцов. Электрофизические свойства изучались методами импедансной спектроскопии (в области частот 5 Гц – 500 МГц) и измерения ВАХ на постоянном токе.

Глава 3 содержит описание внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия. Приведены данные по изменению оптических и электрофизических свойств в результате электрополевой модификации, а также по устойчивости электрохромного эффекта к различным воздействиям.

В разделе 3.1 приведены основные параметры электрохромизма, установленные экспериментальным путем, такие как минимальное напряжение, необходимое для начала процесса окраски U , сила тока процесса окраски I , время t_0 , необходимое для начала изменения цвета пленки образца, и время t исчезновения окраски при приложении обратного напряжения. В среднем для начала процесса окраски требуется напряжение $U = 10$ В, однако данная величина может варьироваться в зависимости от толщины пленки; при этом сила тока составляла $I = 2 \div 4$ мА. Время t_0 также менялось в зависимости от толщины пленки образца и составляло $5 \div 60$ с (табл. 1). Визуально цвет пленки менялся с темно-коричневого на ярко-красный.

Таблица 1. Зависимость параметров окраски от толщины пленки образца для прямого и обратного режимов подключения.

Толщина пленки d , мкм	Прямой режим		Обратный режим	
	U, В	t_0 , с	U, В	t, с
1,3	9	5	20	60
2,4	11	10	50	150
4,3	14	35	100	300

При перемене полярности наблюдается увеличение напряжений, необходимых для исчезновения пятна у бывшего катода, а также времени (t по сравнению с t_0) – см. табл. 1, «обратный режим».

Кроме того, образцы выдерживают до 10^4 циклов переключения и обнаруживают устойчивость к старению – электрохромный эффект наблюдался в пленках, имеющих возраст 5-6 лет.

Рассмотрена возможность реализации ЭХЭ в дейтерированных пленках ксерогеля. Показано, что ЭХЭ в дейтерированных пленках ксерогеля ЭХЭ значительно затруднен или практически отсутствует.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования модификации оптических свойств образцов в результате ЭХЭ. В спектрах пропускания в окрашенной области наблюдается увеличение пропускания от 50% до 80%, а также сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область (рис. 2).

Для определения края собственного поглощения были построены соответствующие спектральные зависимости коэффициента поглощения α в координатах, соответствующих уравнению Тауца для прямых разрешенных переходов: $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$ (рис. 3). Методом экстраполяции установлено уменьшение ширины запрещенной зоны пленки геля V_2O_5 в результате ЭХЭ с $E_g = (2,30 \pm 0,05)$ эВ в исходном состоянии до $E_g = (2,10 \pm 0,05)$ эВ в окрашенном состоянии.

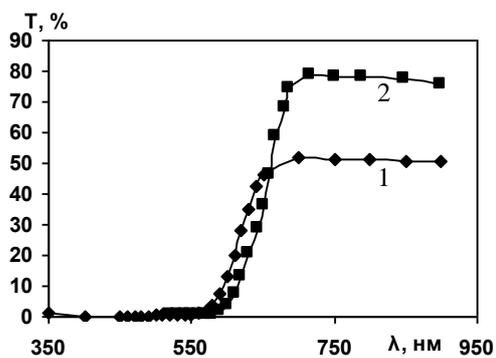


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка, 2 – после электрохромного окрашивания. Толщина пленки $d = 3,30$ мкм, $T_p = 800^\circ\text{C}$.

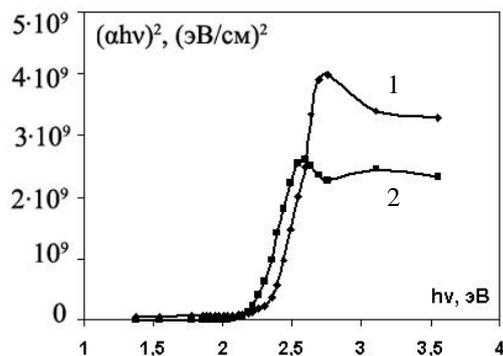


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в координатах Тауца для прямых разрешенных переходов для образца V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка, 2 – после электрохромного окрашивания.

В разделе 3.3 представлены результаты изменений электрофизических свойств пленок ксерогеля при электрохромном эффекте. Обнаружен значительный рост импеданса окрашенной пленки (рис. 4), сдвиг максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область низких частот (рис. 5) и замедление времени релаксации от $\tau \sim 1,6 \cdot 10^{-4}$ с в исходном состоянии до $\tau \sim 2,4 \cdot 10^{-3}$ с в окрашенном.

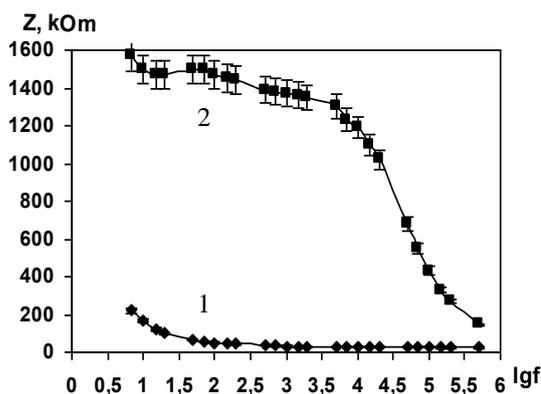


Рис. 4. Частотная зависимость импеданса пленок V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания.

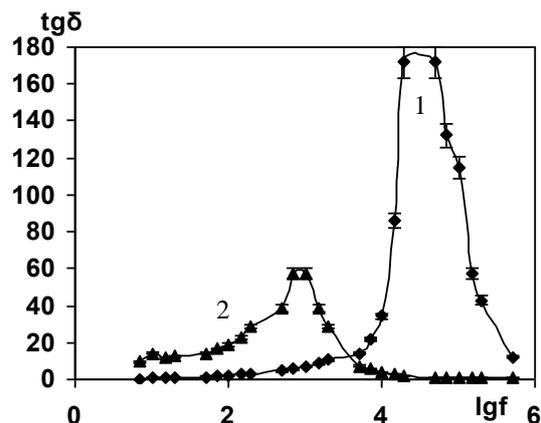


Рис. 5. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания.

Для расчета времени релаксации пользовались уравнением Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1)$$

где компоненты ε' и ε'' комплексной диэлектрической проницаемости определялись из экспериментальных зависимостей $Z(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$. Обнаружено увеличение τ с $\sim 1,6 \cdot 10^{-4}$ с в исходном состоянии до $\sim 2,4 \cdot 10^{-3}$ с в окрашенном. Появление низкочастотных релаксационных максимумов и замедление релаксационных процессов связано с ростом концентрации медленных релаксаторов в окрашенной области (OH^- -групп), появившихся вследствие диссоциации молекул воды под действием электрического поля.

Показана возможность реализации эффекта в «сэндвич»-структуре (Al контакт/пленка V_2O_5 -геля/Al контакт) с полупрозрачными алюминиевыми электродами.

Исследование вольт-амперных характеристик (рис. 6) проводилось в планарной геометрии. Омический участок ВАХ сменяется областью нестабильности в районе 8-17 вольт, соответствующей началу процесса окраски, а затем ток выходит на насыщение. Такое поведение можно объяснить частичной компенсацией дрейфовой и диффузионной составляющих ионного тока, причем диффузионная составляющая возникает в результате градиента концентраций ионов H^+ и OH^- , разделенных электрическим полем в условиях блокирующих для ионного тока контактов (оксидной фазы геля и внешних металлических электродов).

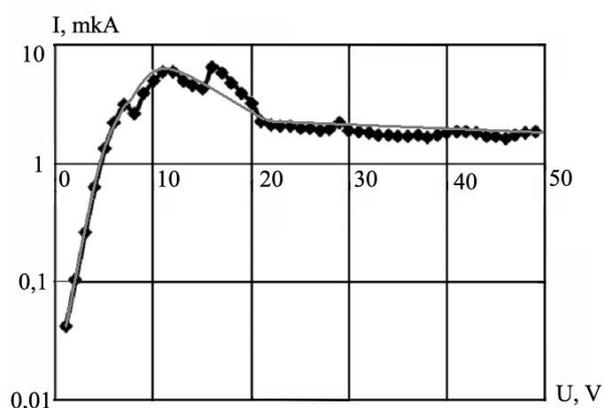


Рис. 6. ВАХ пленки геля пентаоксида ванадия.

В разделе 3.4 показано, что электрохромный эффект устойчив к различным воздействиям: травлению пленок в растворах соли NaCl и соляной кислоты HCl, облучению ультрафиолетовым излучением, легированию ионами W^{6+} . Установлена зависимость оптических свойств пленок ксерогеля от температуры расплава порошка V_2O_5 . Представлены результаты измерений после поэтапного отжига пленок, который приводил к постепенному исчезновению внутреннего электрохромного эффекта, который окончательно исчезал после отжига при $450^\circ C$.

Раздел 3.5 представляет собой обсуждение полученных в данной главе результатов. Показано, что в отличие от «классического» ЭХЭ (где на спектрах пропускания отмечается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область и общее уменьшение пропускания в длинноволновой части спектра) в нашем случае наблюдается обратная картина - в спектрах пропускания происходит увеличение, а не уменьшение пропускания в длинноволновой части спектра и наблюдается сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны, а не увеличение. Кроме того, согласно данным импедансной спектроскопии, в окрашенной области наблюдается рост электрического сопротивления, что также свидетельствует в пользу процесса электрохромного преобразования, не связанного с образованием бронзы $H_xV_2O_5$ в слоях оксидной фазы ксерогеля.

Выдвигается гипотеза, согласно которой механизм внутреннего ЭХЭ в ксерогеле пентаоксида ванадия связан с преобразованием части октаэдров V_2O_5 в слоях оксидной фазы в ионы высших ванадиевых кислот (в частности, в дека- ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$) и гекса- ($[V_6O_{17}]^{4-}$) ванадат-ионы, придающие, как показано в главе 1, красный цвет растворам и соединениям, в состав которых они входят), вследствие электролиза воды и движения ионов H^+ к катоду.

Обнаруженный сдвиг края собственного поглощения в оптических спектрах также объясняется в рамках изложенных модельных представлений о механизме электрохромного окрашивания. Указывается, что трансформация структуры оксидной

фазы ксерогеля от сплошных слоев к кластерам, разделенным молекулами (поли)ванадиевой кислоты должно сопровождаться уменьшением ширины запрещенной зоны (аналогично тому, как это происходит при преобразовании аморфного V_2O_5 в нанокристаллический [14]), что и наблюдается в эксперименте. Предполагается, что этот же эффект кластеризации ответственен, по крайней мере отчасти, за рост электрического сопротивления в окрашенном состоянии.

Глава 4 посвящена исследованию атомарного состава, структуры и морфологии поверхности пленок ксерогеля пентаоксида ванадия и их изменения в результате электрополевого воздействия.

В разделе 4.1 представлены результаты АСМ исследования морфологии поверхности пленок. Показано, что после электрополевого воздействия происходит уменьшение поперечных размеров волокон, характерных для структуры геля пентаоксида ванадия от $12 \div 15$ нм до $4 \div 6$ нм, уменьшается высота волокон от $2 \div 5$ нм до 1 нм. Визуально поверхность становится более аморфной, исчезает преимущественная ориентация цепочек молекул V_2O_5 (рис. 7 а, б).

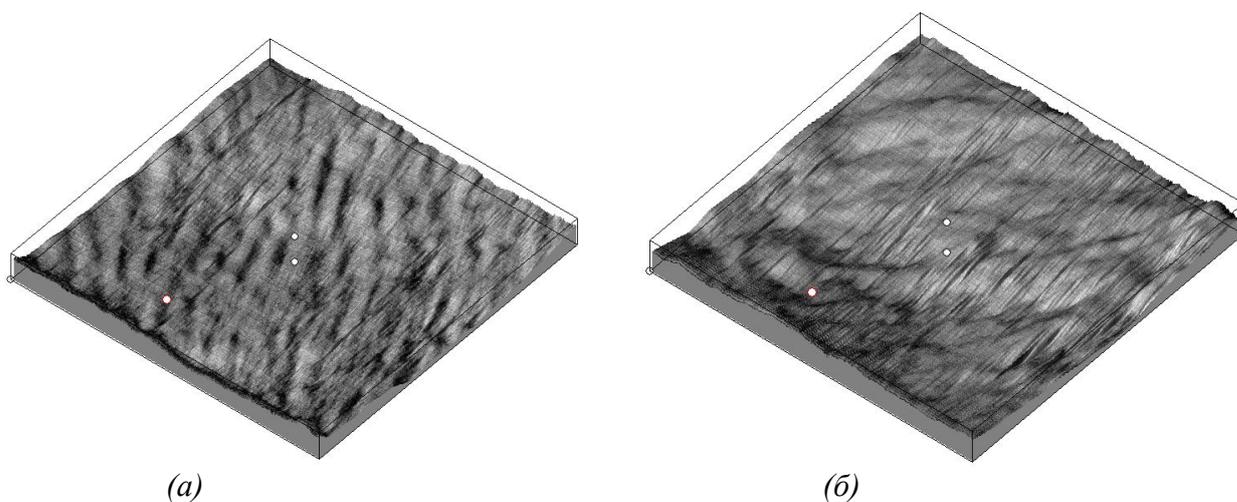


Рис. 7. Поверхность образца до (а) и после (б) электрополевого воздействия в режиме 3D. Размер области: $195,3 \times 195,3 \times 19,84$ нм.

Раздел 4.2 содержит результаты исследований методом СЭМ. Данные о морфологии поверхности, полученные для образцов, нанесенных контактным способом, аналогичны результатам атомно-силовой микроскопии, и демонстрируют размытие нитевидной структуры поверхности образца в результате электрополевого воздействия. Анализ атомарного состава показал постоянство состава химических элементов исходных и окрашенных пленок на уровне O_2 (67%), V (30%), C_2 , Na, Mg, Al, Ca ($0,5\% \div 6\%$).

Раздел 4.3 содержит рентгенографические результаты исследований структурных изменений в пленке ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при электрохромном эффекте. Показано уменьшение межслоевого расстояния от $11,97 \text{ \AA}$ в исходном состоянии до $11,31 \text{ \AA}$ в окрашенном. На рис. 8 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния для исходной и окрашенной пленок. Качественно кривые полностью идентичны, то есть никаких резких структурных изменений при электрополевым воздействием в пленках не происходит. Однако первый максимум на кривой для окрашенной пленки смещен относительно исходного образца в сторону больших значений угла, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния, которое обусловлено уменьшением количества молекул воды (n) в межслоевом пространстве пленки V_2O_5 .

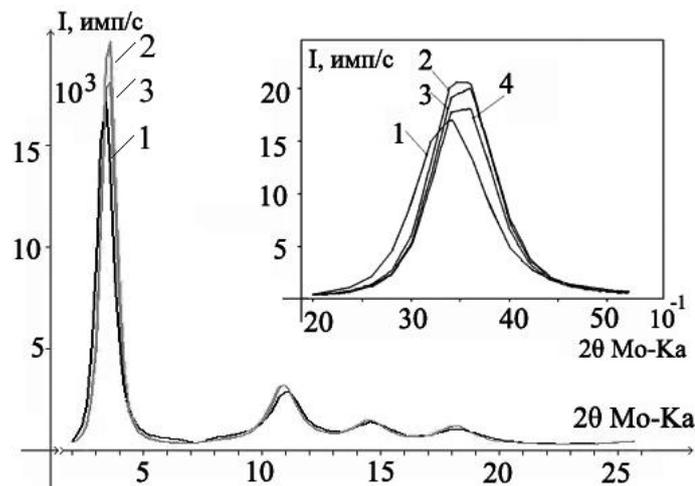


Рис. 8. Кривые интенсивности рассеяния $I(s)$ рентгеновских лучей пленкой V_2O_5 , полученной золь-гель методом, до и после окрашивания, нормировка на состав $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$. На вставке – увеличенное изображение первого максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию между слоями оксидной фазы (см. рис.1); 1 – исходная пленка, 2-4 – окрашенная (3 и 4 – после хранения в течение 4 и 10 суток, соответственно).

В разделе 4.4 представлены результаты ИК-спектроскопии (рис. 9), которые показали отсутствие изменений, характерных для образования водород-ванадиевых бронз $H_xV_2O_5$. Это подтверждает вывод, сделанный в главе 3: модификация электрических и оптических свойств не соответствует таковым в случае образования $H_xV_2O_5$. Установлено, что основные изменения при окраске происходят в ванадий-кислородном октаэдре, и связаны с возникновением многочисленных дефектов в V-O связях. На это указывает уменьшение поглощения в области пиков на 765 и 535 cm^{-1} (соответствующих связям V-O).

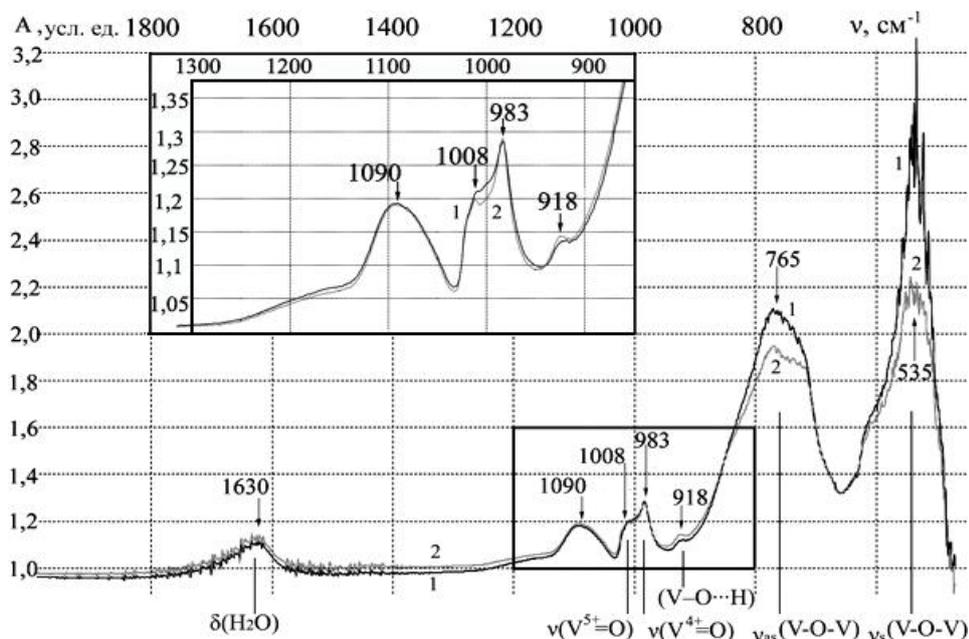


Рис. 9. ИК-спектр поглощения пленки геля пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до окраски (1 - черная кривая) и после (2 - серая кривая) в интервале $500 - 2000$ cm^{-1} . В окне представлен увеличенный фрагмент в интервале $800 - 1300$ cm^{-1} . Температура расплава при получении геля $T_p = 800^\circ C$, подложка – кремний.

Этот факт, а также незначительная модификация спектра в области полос 1008 и 918 см^{-1} позволяют сделать вывод о преобразовании части октаэдров в слоях оксидной фазы в молекулы ванадиевых кислот.

В разделе 4.5 на основе экспериментальных данных предложена модель механизма внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия. Выше (в разделе 3.5) было сделано предположение о том, что изменение цвета пленки не связано с образованием водород-ванадиевой бронзы, как в «классическом» ЭХЭ. Наблюдаемые изменения морфологии поверхности могут быть обусловлены искажением формирующих волокна цепочек ванадий-кислородных октаэдров в результате их частичного преобразования в молекулярные комплексы одной из высших поливанадиевых кислот, например гексаванадиевой кислоты $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$. При этом по данным РСА количество межслоевой воды уменьшается, но по данным ИК спектроскопии общее количество воды (О-Н связей) не изменяется, что может объясняться переходом части молекул воды из межслоевого пространства в слои V_2O_5 , с частичным преобразованием их в $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ ($3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Образование гекса-ванадиевой кислоты является в данном случае наиболее вероятным. Дело в том, что гекса-ванадат ион V_6O_{17} аналогичен по строению дека-ванадат иону, но меньше его, т.к. состоит из шести, а не из десяти октаэдров, и поэтому лучше вписывается в структуру слоев оксидной фазы ксерогеля (рис. 1). Тогда механизм ЭХЭ можно представить так, как это схематически изображено на рис. 10.

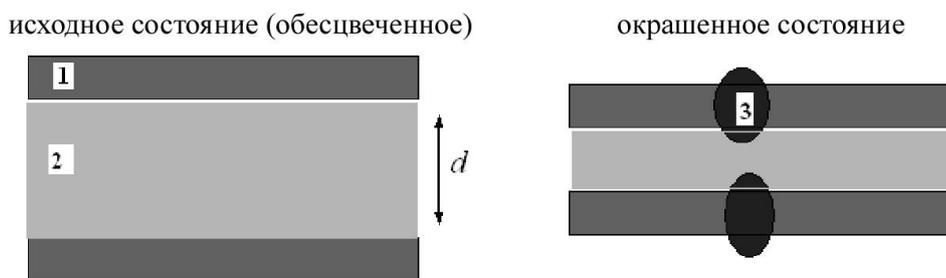


Рис. 10. Исходная структура ксерогеля (слева) и ее модификация в результате электрохромного окрашивания (справа). 1 – слои оксидной фазы, 2 – вода, 3 – молекулы гексаванадиевой кислоты ($\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$). Межплоскостное расстояние $d = 11,97 \text{ \AA}$ в исходном состоянии и уменьшается до $11,31 \text{ \AA}$ в окрашенном из-за перехода части молекул воды из межслоевого пространства в состав $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$.

Для образования включения в виде молекулы (или кластера молекул) $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ («3» на рис. 10) требуется разрыв мостиковых V-O-V связей между октаэдрами в слоях оксидной фазы, вследствие внедрения протонов H^+ . На возможность такого разрыва связей указывают данные ИК-спектроскопии.

Однако утверждать, что происходит разрыв именно мостиковых связей, а не связей V-O внутри октаэдра, можно только в том случае если энергия последних существенно выше. То, что это действительно так подтверждается описанными в Приложении квантово-механическими расчетами энергий связей V-O в цепочках ванадий-кислородных октаэдров (рис. 11), выполненными с помощью пакета программ Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System).

Показано, что величина энергии связи в «мостиках» ($\text{V}^2\text{-O}^7$ и $\text{V}^1\text{-O}^7$ на рис. 11) меньше, чем в гранях и вершинах, что делает такую связь наименее устойчивой и способной к наиболее вероятному разрыву под действием движущихся в электрическом поле протонов.

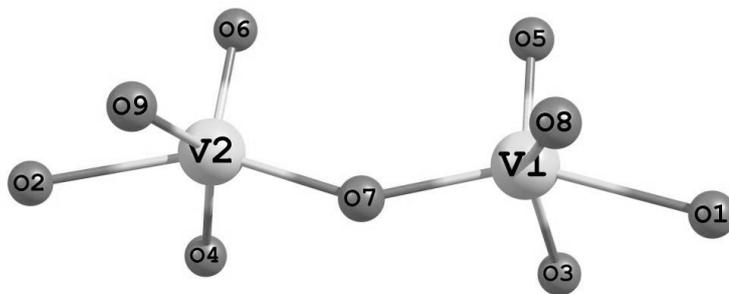


Рис. 11. Положение расчетных октаэдральных связей в кластере: $V-O^1$ - мостиковая связь ($V2-O7$ или $V1-O7$); $V-O^2$ - граневая связь в основании ($V2-O4$ или $V1-O3$); $V-O^3$ - связь в вершине ($V2-O6$ или $V1-O5$).

В **Заключении** перечислены основные результаты и выводы работы.

1. Внутренний электрохромный эффект в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ проявляется в обратимом изменении цвета пленки с темно-коричневого на ярко-красный. Определены оптимальные параметры, необходимые для эффективной реализации данного эффекта: стартовое напряжение для начала процесса окраски $U \approx 10$ В (для типичной толщины пленки ~ 1 мкм), при этом сила тока составляет $I = 2 \div 4$ мА, время t_0 с момента подключения образца к электродам и до начала изменения цвета пленки варьируется в зависимости от толщины пленки образца от 5 до 35 секунд. Эффект наблюдается в двухэлектродной планарной системе и в «сэндвич»-структуре в прикатодной области в отсутствие электролита. Данный эффект обратим – при перемене полярности окрашенная область исчезает. Пленки, оставленные на воздухе после выключения поля, способны восстанавливаться и вновь многократно окрашиваться.

2. Модель механизма внутреннего электрохромного эффекта основана на гипотезе о разрыве мостиковых связей V-O-V между ванадий-кислородными октаэдрами в цепочках V_2O_5 под воздействием протонов, образующихся в результате диссоциации воды в межслоевом пространстве ксерогеля. Гипотеза подтверждена экспериментальными данными и квантово-химическим расчетом энергий ванадий-кислородных связей. Показано, что энергия мостиковых связей меньше, чем связи V-O внутри самого октаэдра, что дает возможность рассматривать «мостики» как места наиболее вероятного разрыва связей протонами с последующим образованием фрагментов, состоящих из высших поливанадиевых кислот, типа гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$, придающих красный цвет растворам и соединениям, в которые они входят. Молекулы вновь образовавшейся фазы метастабильны и разрушаются при перемене полярности или после прекращения электрополевого воздействия, чем объясняется обратимость эффекта и способность пленки к восстановлению.

3. По данным АСМ и СЭМ в окрашенной области наблюдается частичное разрушение волокнистой структуры поверхности пленки. Визуально поверхность становится более размытой, отмечено уменьшение поперечных размеров волокон, характерных для структуры геля пентаоксида ванадия от 12-15 нм до 4-6 нм. Согласно представленной в работе модели электрохромного эффекта, такие изменения обусловлены искажением формирующих волокна цепочек ванадий-кислородных октаэдров в результате их частичного преобразования в молекулярные комплексы одной из высших поливанадиевых кислот.

4. Рентгенографическое исследование структурных изменений в пленке $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при электрохромном эффекте показало уменьшение межслоевого расстояния, что обусловлено уменьшением количества молекул воды в межслоевом пространстве. При этом по данным ИК спектроскопии общее количество воды (O-H связей) не изменяется, что может объясняться переходом части молекул воды из межслоевого пространства в слои V_2O_5 , с частичным преобразованием их в $H_4V_6O_{17}$ ($3V_2O_5 \cdot 2H_2O$).

5. При электрополевой модификации происходят значительные изменения в оптических характеристиках, вызванные трансформацией структуры оксидной фазы ксерогеля от сплошных слоев к кластерам, разделенным молекулами поливанадиевой кислоты. Этим обусловлен сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область в спектрах пропускания, соответствующий уменьшению ширины запрещенной зоны с $E_g = 2,3$ эВ в исходном состоянии до $E_g = 2,1$ эВ в окрашенном состоянии. Кроме того, в окрашенном состоянии наблюдается существенное уменьшение поглощения (увеличение коэффициента пропускания) в длинноволновой области спектра, что обеспечивает наблюдаемое изменение цвета.

6. Данные ИК-спектроскопии показали, что основные изменения при внутреннем электрохромном эффекте в пленках ксерогеля происходят в ванадий-кислородных цепочках (наблюдается уменьшение интенсивности пиков, соответствующих связям V-O), и заключаются в образовании многочисленных дефектов, способных к самозалечиванию. Согласно представленной модели, дефекты представляют собой включения молекул поливанадиевой кислоты.

7. Поэтапный отжиг приводит к уменьшению количества межслоевой воды, что уменьшает количество протонов, необходимых для реализации внутреннего ЭХЭ, а это, в свою очередь, приводит к постепенному исчезновению эффекта. После термообработки при температурах свыше 450°C происходит дегидратация, и внутренний электрохромный эффект в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия не наблюдается.

8. В окрашенной области происходит значительное увеличение импеданса, что указывает на образование фазы, не соответствующей бронзе $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$, которая, как правило, наблюдается при «классическом» электрохромном эффекте и приводит к уменьшению сопротивления. Кроме того, обнаружен сдвиг максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область низких частот и возрастание времени релаксации по сравнению с исходной пленкой, обусловленные появлением большого количества «медленных» релаксаторов в виде ОН⁻ групп вследствие диссоциации воды в электрическом поле.

9. Вольт-амперные характеристики планарной структуры содержат участок насыщения тока, что можно объяснить частичной компенсацией дрейфовой и диффузионной составляющих ионного тока, где диффузионная составляющая возникает в результате градиента концентраций ионов H^+ и OH^- , накопленных у катода и анода.

10. Электрохромный эффект в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия устойчив к различным воздействиям: травлению в растворах кислот и солей, легированию ионами W^{6+} , электромагнитному излучению в ультрафиолетовом диапазоне. Также опытные образцы выдерживают до 10^4 циклов переключения, а электрохромный эффект наблюдается в пленках, имеющих возраст свыше 5 лет. Возможность реализации такого ЭХЭ в «сэндвич»-структуре делает его перспективным для практических приложений.

Список опубликованных работ:

1. Казакова, Е.Л. Внутренний электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия / Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.С. Гаврилова (Яковлева) // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2001. – т. 3, в. 2. – с. 153–156.

2. Березина, О.Я. Модификация свойств пленок гидратированного пентаоксида ванадия методами плазменной и ионно-лучевой обработки / О.Я. Березина, А.А. Величко, Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.С. Яковлева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – т. 7. – № 2. – с. 123–129.

3. Яковлева, Д.С. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте / Д.С. Яковлева,

В.П. Малиненко, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович // Письма в ЖТФ. – 2007. – т. 33. – в. 23. – с. 75–80.

4. Березина, О.Я. Влияние способа изготовления и легирования на свойства пленок оксидов ванадия / О.Я. Березина, В.П. Зломанов, Д.А. Кириенко, А.Л. Пергамент, С.С. Татевосян, Д.С. Яковлева / Современные проблемы науки и образования: Электронный журнал. – 2013. – № 4. URL: <http://www.science-education.ru/110-9646>

5. Березина, О.Я. Влияние электрополевого воздействия на свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия / О.Я. Березина, Д.А. Кириенко, Т.А. Ключкова, Д.С. Яковлева // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. – 2013. – № 6. – с. 107–111.

6. Стефанович, Г.Б. Электронные и ионные процессы в гидратированном пентаоксиде ванадия / Г.Б. Стефанович, Е.Л. Казакова, А.А. Величко, А.Л. Пергамент, А.Б. Черемисин, Д.С. Яковлева, О.Я. Березина // Материалы X международной конференции "Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2004)" – СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 2004. – с. 274–276.

7. Стефанович, Г.Б. Ионно-лучевая модификация свойств пленок гидратированного оксида ванадия / Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, А.А. Величко, О.Я. Березина, Д.С. Яковлева // Материалы Всерос. науч. конф. по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2004. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2004. – т. 1. – с. 202–205.

8. Яковлева, Д.С. Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия / Д.С. Яковлева // Сборник тезисов XI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. – Екатеринбург: Изд-во АСФ России, 2005. – с. 306–307.

9. Berezina, O.J. Influence of preparation technique on the optical and electrical properties of hydrated vanadium pentoxide films / O.J. Berezina, E.L. Kazakova, A.L. Pergament, G.V. Stefanovich, D.S. Jakovleva // Материалы 2-й международной конференции «Физика электронных материалов». – Калуга: Изд-во КГПУ, 2005. – с. 170–171.

10. Березина, О.Я. Физические свойства тонких пленок интеркаляционных соединений на основе пентаоксида ванадия / О.Я. Березина, Г.Б. Стефанович, Д.С. Яковлева // Сборник трудов 2-й международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – СПб.: Изд-во Политехнический университет, 2006. – с. 82–83.

11. Березина, О.Я. Тонкие пленки гидратированного пентаоксида ванадия – перспективы применения / О.Я. Березина, Д.С. Яковлева // Сборник трудов 2-й междунаучно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – СПб.: Изд-во Политехнический университет, 2006. – с. 83–84.

12. Яковлева, Д.С. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия / Д.С. Яковлева, О.Я. Березина // Материалы конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики». – Москва: Изд-во ФИАН, 2006. – с. 126–127.

13. Яковлева, Д.С. Изменение электрических и оптических свойств тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия в результате электрохромного эффекта / Д.С. Яковлева // Сборник трудов V международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2006. – с. 351–352.

14. Яковлева, Д.С. Влияние легирующей добавки W^{6+} на электрохромные свойства гидратированного пентаоксида ванадия / Д.С. Яковлева, О.Я. Березина // Материалы III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (ФАГРАН-2006). – Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2006. – т. 2. – с. 664–667.

15. Березина, О.Я. Модификация структурных свойств и морфологии поверхности тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте /

О.Я. Березина, А.Л. Пергамент, Д.С. Яковлева // Материалы IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – Спб.: Изд-во Политех. ун-та, 2014. – с. 294–295.

16. Бурдюх, С.В. Влияние гидрирования на оптические свойства пленок пентаоксида ванадия / С.В. Бурдюх, Н.А. Авдеев, А.И. Мельников, Д.С. Яковлева // Материалы 2-й Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении». – М.: Изд-во ООО «Ваш полиграфический партнер», 2015. – с. 99–101.

17. Маркова, Н.П. Модификация ИК-спектров тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте / Н.П. Маркова, Д.С. Яковлева // Материалы 2-й Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении». – М.: Изд-во ООО «Ваш полиграфический партнер», 2015. – с. 106–107.

Цитируемая литература

1. Livage J. Vanadium Pentoxide Gels / J. Livage // Chemistry of Materials. – 1991. – v. 3. – № 4. – pp. 578–593.

2. Захарова Г.С. Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия (V) / Г.С. Захарова, В.Л. Волков // Успехи химии. – 2003. – № 72 (4). – с. 346–362.

3. Vernardou D. State-of-the-art of chemically grown vanadium pentoxide nanostructures with enhanced electrochemical properties / D. Vernardou // Advanced Materials Letters. – 2013. – № 4(11). – pp. 798–810.

4. Chernova N.A. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics / N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillonb, M.S. Whittingham // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – № 19. – pp. 2526–2552.

5. Захарова Г.С. Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубулены на их основе: синтез, строение, свойства. Дисс. на соискание ст. доктора хим. наук. Екатеринбург, 2007.

6. Granqvist C.G. Advances in chromogenic materials and devices / C.G. Granqvist, S. Green, G.A. Niklasson, N.R. Mlyuka, S. von Kr. mer, P. Georen // Thin Solid Films. – 2010. – № 518. – pp. 3046–3053.

7. Гаврилюк А.И. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах нольфрама и молибдена / А.И. Гаврилюк, Н.А. Секушин // Л.: 1990. – 104 с.

8. Pereira L. Electrochromic materials for smart devices // EPOSS Annual Forum Lisbon. – 2010. URL: <http://www.smart-systemsintegration.org/public/documents/publications>

9. Казакова Е.Л. Внутренний электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия / Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.С. Гаврилова (Яковлева) // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – т. 3. – № 2. – с. 153–156.

10. Казакова Е.Л. Электронные и ионные процессы в гидратированном пентаоксиде ванадия. Дис. на соискание ст. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2002. – с. 152.

11. Kazakova E. Vanadium Oxide Gel Films: Optical and Electrical Properties, Internal Electrochromism and Effect of Doping / E. Kazakova, O. Berezina, D. Kirienko, N. Markova // Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing. – 2014. – v. 2. – № 1. – pp. 7–19.

12. Гуртов В.А. Физика окисных пленок / В.А. Гуртов, П.А. Райкерус, В.П. Малиненко. - Петрозаводск, 1988. – с. 86.

13. Плетнёв Р.Н. О химической природе гидратированной пятиокиси ванадия / Р.Н. Плетнёв, А.А. Ивакин, В.В. Горшков, А.К. Чирков // Докл. АН СССР. – 1975. – т. 224. – № 1. – с. 106–108.

14. Ramana C.V. Grain size effects on the optical characteristics of pulsed–laser deposited vanadium oxide thin films / C.V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain // Phys. stat. sol. – 2003. – pp. 199. – № 1. – R4–R6.

Подписано в печать _____ Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Уч-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Изд. № ____.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Типография Издательства ПетрГУ.
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33.