

Т.М. Сабов, В.А. Нікірін, І.М. Хацевич, О.Й. Гудименко, В.П. Мельник,
Б.М. Романюк, В.М. Телега

Властивості електрохромної комірки на основі WO₃ та NiO: вплив іонного провідника

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03680, м. Київ, пр-т Науки 41, e-mail:
khacevich@rambler.ru*

Електрохромні плівки WO₃ та NiO осаджувались методом магнетронного розпилення на покриті оксидом індія-олова (ITO – indium tin oxide) скляну підкладку. Структурні властивості плівок досліджувались методами скануючої електронної мікроскопії та X-променевої дифракції. Електрохромні властивості плівок аналізувалися шляхом вимірювання циклічних вольтамперограм з використанням різного типу іонних провідників. Використання водних електролітів та електролітів на основі пропілен карбонату приводить до руйнування електрохромних комірок. Стабільно працююча електрохромна комірка на базі плівок WO₃ та NiO була отримана з використанням іонної рідини в якості іонного провідника. Ефективність забарвлення електрохромної комірки на базі аморфної плівки WO₃ та кристалічної плівки NiO складає 28,7 см²/Кл.

Ключові слова: оксид вольфраму, оксид нікелю, електрохромна комірка, іонний провідник.

Стаття поступила до редакції 03.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Впровадження енергозберігаючих технологій зумовило інтенсивні дослідження електрохромних матеріалів [1]. Електрохромні матеріали здатні змінювати пропускання світла у видимій або близькій інфрачервоній області в залежності від прикладеної напруги [2], тому є перспективними для конструювання інтелектуальних вікон [1].

Основними електрохромними матеріалами є плівки оксидів перехідних металів, в яких пропускання світла змінюється внаслідок інтеркаляції іонів ($M^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+$) в плівку, або протікання електричного струму через комірку з електрохромним покриттям [1-3]. Електрохромні матеріали розділяють на катодні електрохромні матеріали, в яких введення іонів зменшує пропускання світла плівкою, та анодні електрохромні матеріали, в яких пропускання світла збільшується. До першої групи належать оксиди: W, Ta, Ti, Mo, Nb; до другої групи відносяться оксиди: Ni, Ir, Cr, Mn, Fe, Co, Rh [1].

Типова конструкція електрохромної комірки, складається з п'яти шарів розміщених на прозорій

підкладці: 1. прозора електропровідна плівка / 2. катодна електрохромна плівка / 3. іонний провідник / 4. анодна електрохромна плівка (або матеріал для накопичення іонів) / 5. прозора електропровідна плівка [4].

Властивості електрохромної комірки залежать від ефективності електрохромного матеріалу та провідності електроліту, який забезпечує стабільну роботу комірки без деградації електрохромного матеріалу [1, 4]. Найбільш дослідженою та перспективною парою електрохромних плівок є оксид ванадію (WO₃, катодний електрохромний матеріал, ширина забороненої зони $E_g = 3,5$ eV) та оксид нікелю (NiO, анодний електрохромний матеріал, $E_g = 3,6 - 4,0$ eV) [1, 5-6].

Інтенсивні дослідження властивостей WO₃ показали, що електрохромний ефект спостерігається, як в аморфній плівці так і в полікристалічному матеріалі [7-10]. Процес забарвлення / просвітлення плівки описується реакцією: $[WO_3 + M^+ + e^-]_{\text{прозора}} \leftrightarrow [MWO_3]_{\text{забарвлена}}$ [1].

Зміна коефіцієнту пропускання світла залежить від типу іонів, які вводяться в плівку [5]. Термічні обробки дозволяють суттєво змінювати електрохромні властивості плівки [9-11].

Дослідження електрохромних властивостей плівок NiO показали, що плівки мають кристалічну

структуру з кубічною граткою [3, 12-14]. Процес забарвлення/просвітлення плівки описується реакцією: $[\text{Ni}(\text{OM})_2]_{\text{прозора}} \leftrightarrow [\text{MNiO}_2 + \text{M}^+ + \text{e}^-]_{\text{забарвлена}}$ [1, 12, 15]. Електрохромні властивості плівки NiO покращуються після перших циклів введення/виведення іонів («активація» плівки) [12, 15-16]. Відпал при температурах понад 600 °C приводить до втрати електрохромних властивостей [17].

Основна складність у виборі іонного провідника (електроліту) полягає в тому, що WO_3 є стабільним в кислотному середовищі, а NiO в лужному середовищі [5, 12]. В даній роботі досліджено вплив різних іонних провідників на електрохромні властивості WO_3 та NiO, а також проаналізовано вплив структури плівки WO_3 на властивості електрохромної комірки.

I. Методика експерименту

Плівки оксидів вольфраму та нікелю отримувались методом реактивного магнетронного розпилення відповідно вольфрамової (99,99 %) та нікелевої (99,95 %) мішені при постійному струмі в кисневмісній атмосфері (суміші Ag та O_2). Початковий тиск залишкових газів в камері, до напуску робочих газів, складав $p_0 = 4 \times 10^{-3}$ Па. Робочий тиск в камері після напуску аргону та кисню $p[\text{Ar} + \text{O}_2] = 6,0$ Па, парціальний тиск кисню $p[\text{O}_2] = 1,85$ Па. Плівки осаджувались на кварцову підкладку з нанесеним шаром прозорого провідника ITO товщиною 200 нм. Для покращення адгезії підкладка підігрівалась до 70 °C.

Потужність розряду магнетрона складала 36 Вт при осадженні плівок оксиду вольфраму та 120 Вт для осадження плівок оксиду нікелю, час осадження відповідно 30 та 10 хв. Товщина осаджених плівок складала 200 нм. Частина отриманих плівок оксиду вольфраму піддавалася термічному відпалу у вакуумі при температурі 450 °C впродовж 30 хв.

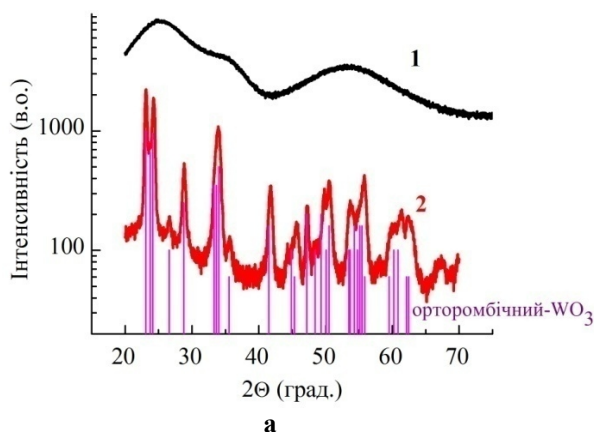


Рис. 1. XRD-спектр зразка WO_3 (а), після осадженого (1) та після відпалу (2) і SEM зображення плівки після відпалу (б). На вставці схематично зображено зерно з кількома областями когерентного розсіювання X-променів

Для дослідження електрохромних властивостей плівок WO_3 та NiO використовувались три типи електролітів:

1) вода в якості розчинника – послідовне розчинення загущувача (полівінілового спирту) та солі (H_3BO_3 , KH_2PO_3 , $\text{CP}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, $(\text{C}_6\text{O}_4\text{Na}_3)_n$) при невеликому підігріванні для прискорення процесу (до 50 °C);

2) пропілен карбонат в якості розчинника – послідовне розчинення загущувача (поліетиленгліколю 115) та солі (LiCl , NaClO_4 , NH_4BF_4 , $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \times \text{PF}_6$) при невеликому підігріванні для прискорення процесу (до 50 °C);

3) іонна рідина $((\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{BF}_4)$ [18].

Структурні властивості плівок досліджувались методами скануючої електронної мікроскопії (SEM – scanning electron microscopy, TSCAN MIRA 3) та X-променевої дифракції (XRD – X-ray diffraction, X'Pert Pro MPD).

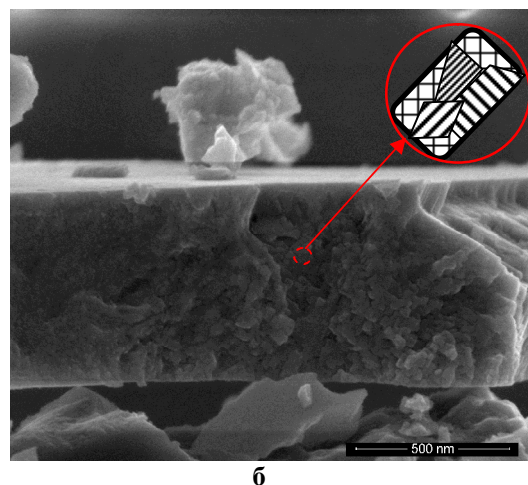
Циклічні вольтамперограми були виміряні за допомогою полярографа ПУ-1. Швидкість збільшення напруги при вимірюванні вольтамперограм складала 100 мВ/с.

Пропускання світла досліджуваними структурами вимірювалось при довжинах хвиль 628, 525 та 470 нм одночасно з вимірювання циклічних вольтамперограм.

II. Результати та обговорення

На рис. 1, а наведено XRD-спектри плівок WO_3 одразу після напорошення (крива 1) та після відпалу (крива 2).

Як видно з даних XRD осаджена плівка має аморфну структуру ($a\text{-WO}_3$), а відпал приводить до кристалізації плівки WO_3 з формуванням орторомбічної структури ($poli\text{-WO}_3$). Розмір області когерентного розсіювання (розмір структурно досконалих областей) визначений з XRD-спектрів за формулою Шерера [9, 12]:



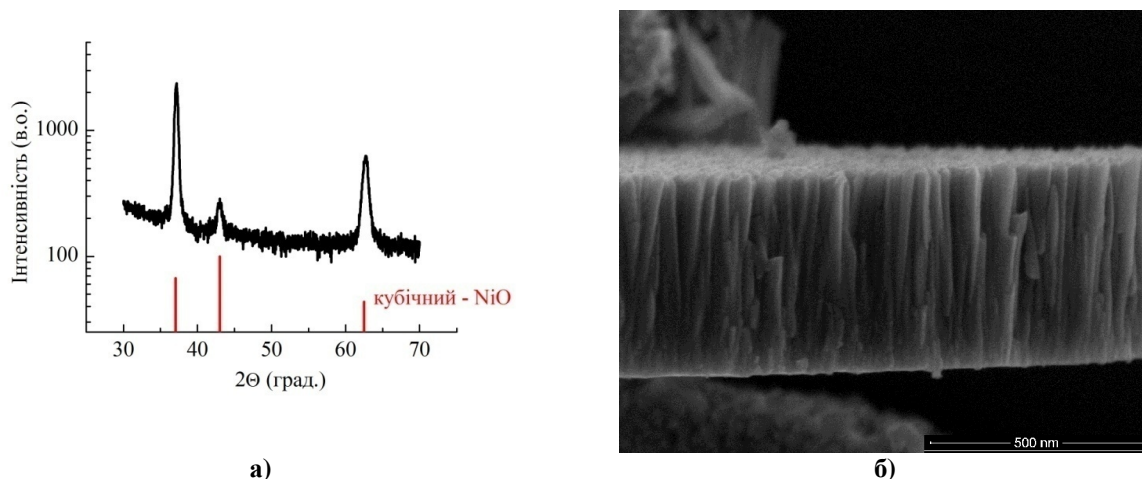


Рис. 2. XRD-спектр зразка NiO (а) та SEM зображення плівки (б)

$$D = \frac{0,9 \cdot l}{b \cos q}$$

де: ($\lambda = 0,154$ нм – довжина хвилі X-променів, β – напівширина дифракційного піку, θ – кут дифракції), складає 16 нм (для піку $2\theta = 28^\circ$) та 14 нм (для піку $2\theta = 41^\circ$). Підкреслимо, що це не є геометричним розміром кластера (зерна), а є лише областю структурної досконалості.

На рис. 1, б наведено SEM зображення поперечного сколу плівки WO_3 після відпалу. Як видно з зображення після відпалу формується полікристалічна плівка з середнім розміром кластерів (зерен) 50 – 60 нм. Відмінність розмірів структурно досконалих областей визначених з XRD-спектрів та розмірів зерен на SEM зображенні може бути зумовлена тим, що зерна (кластери), які видно на SEM зображенні, складаються з кількох кристалітів (структурно досконалих областей) з різною орієнтацією кристалографічних площин, як схематично зображено на вставці на рис. 1б.

На рис. 2, а наведено XRD-спектри плівок NiO одразу після напорошення. Як видно з даних XRD, осаджена плівка має кубічну кристалічну структуру. Розмір кристалітів (структурно досконалих областей) визначений з XRD-спектрів за формулою Шерера складає ~ 16 нм (для піку $2\theta = 36^\circ - 19,2$ нм, $2\theta = 42^\circ - 12,8$ нм, $2\theta = 62^\circ - 14,6$ нм). На рис. 2, б наведено SEM зображення поперечного сколу плівки NiO. Як видно з зображення одразу після напорошення формується колонна структура плівки з середнім діаметром колони ~ 31 нм та висотою практично на всю товщину плівки (200 нм). Причини відмінності розмірів колони та кристалітів визначених за даними XRD для плівки NiO аналогічні як і у випадку плівки *poli-WO₃*.

На рис. 3 наведено циклічні вольтамперограми (ЦВА) структури *poli-WO₃/ITO* з трьома типами електролітів: на водній основі з катіонами водню H^+ (H_3BO_3) та з катіонами водню H^+ і калію K^+ (KH_2PO_4); на основі пропілен карбонату з катіонами NH_4^+ , H^+ (NH_4BF_4). Наведені дані для кожного з електролітів записувались на десятому циклі

забарвлення / просвітлення плівки.

Як видно з ЦВА найменша напруга початку процесу просвітлення (окиснення) полікристалічної плівки WO_3 спостерігалась для водного електроліту з катіонами водню H^+ і калію K^+ (KH_2PO_4) + 1,0 В. Напруги початку процесу просвітлення для електролітів з катіонами водню H^+ та з катіонами NH_4^+ дещо більші – +1,5 та +1,4 В, відповідно. Процес забарвлення (відновлення) полікристалічної плівки WO_3 в електролітах з катіонами водню H^+ та з катіонами NH_4^+ починається при напругах -0,2 В, тоді як в електроліті з катіонами водню H^+ і калію K^+ починається при напрузі -0,8 В але проходить значно інтенсивніше (характерний значно більший струм). Для водного електроліту з катіонами водню H^+ характерна найбільша величина захопленого заряду – 4,8 мКл/см². Для електроліту з катіонами водню H^+ і калію K^+ величина захопленого заряду складала 4,5 мКл/см², а для електроліту з катіонами NH_4^+ величина захопленого заряду була мінімальною – 3,9 мКл/см². Отже, для полікристалічної плівки WO_3 збільшення розміру катіону в електроліті приводить до зменшення величини захопленого заряду, що узгоджується з даними наведеними в [5].

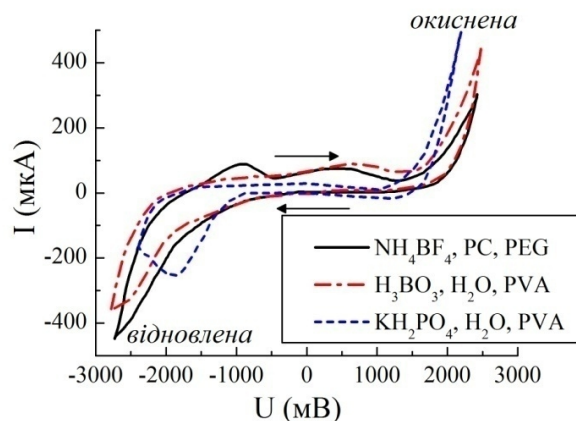


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми структури ITO/*poli-WO₃*/електроліт/ITO для різних типів електролітів

В усіх водних електролітах спостерігалось поступове руйнування полікристалічної плівки WO₃. Після 20 - 30 циклів забарвлення / прояснення спостерігались області на плівці з суттєво пошкодженою поверхнею, а величина струму та захопленого заряду суттєво зменшувались. В електролітах на основі пропілен карбонату в процесі забарвлення / прояснення полікристалічної плівки WO₃ спостерігалось виділення газу, інтенсивність якого суттєво збільшувалась після 20 циклів забарвлення / прояснення. Результати досліджень ЦВА для різних електролітів наведено в таблиці 1.

Зважаючи на те, що електроліти на водній основі руйнують комірку, а на основі пропілен карбонату розкладаються під час роботи, основні дослідження властивостей електрохромних комірок було проведено з іонною рідиною в якості електроліту.

На рис. 4, а наведено ЦВА для структур ІТО/іонна рідина/poli-WO₃/ІТО, ІТО/іонна рідина/a-WO₃/ІТО та для електрохромної комірки – ІТО/NiO/іонна рідина/a-WO₃/ІТО. Як видно з рисунку для аморфної плівки WO₃ характерні суттєво нижчі напруги початку процесів забарвлення (відновлення) та прояснення (окиснення) -0,1 та

+0,5 В, відповідно. Тоді як для структури з полікристалічною плівкою WO₃ відповідні напруги склали -0,3 та +1,2 В. Зазначені напруги початку процесів прояснення та забарвлення для плівок WO₃ при використанні іонної рідини суттєво менші, а ніж при використанні інших типів електролітів (рис. 3).

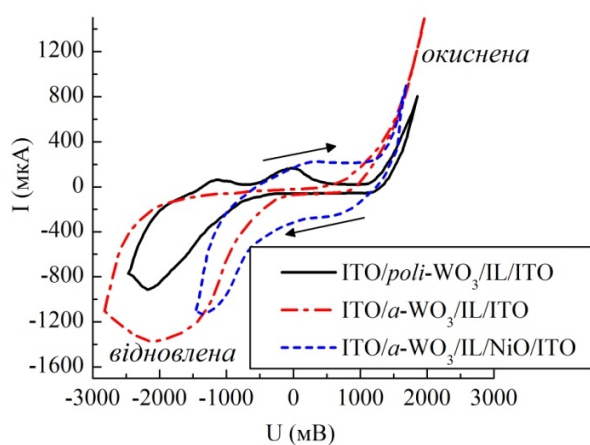
Величина захопленого заряду для структур ІТО/іонна рідина/a-WO₃/ІТО суттєво більша ніж для структур ІТО/іонна рідина/poli-WO₃/ІТО – 28,6 мКл/см² та 11,7 мКл/см², відповідно. Як для полікристалічної так і для аморфної плівок WO₃ не спостерігалось руйнування зразка чи виділення газу в процесі забарвлення/прояснення плівки (до 40 циклів забарвлення/прояснення). Зважаючи на менші напруги спрацювання та більшу величину захопленого заряду для створення електрохромної комірки було використано аморфну плівку WO₃: ІТО/NiO/іонна рідина/a-WO₃/ІТО. Відмінність ЦВА для електрохромної комірки від ЦВА структури ІТО/іонна рідина/a-WO₃/ІТО зумовлена процесами введення / виведення іонів в плівці NiO. Зменшення напруги початку процесу забарвлення для електрохромної комірки зумовлює зменшення

Таблиця 1

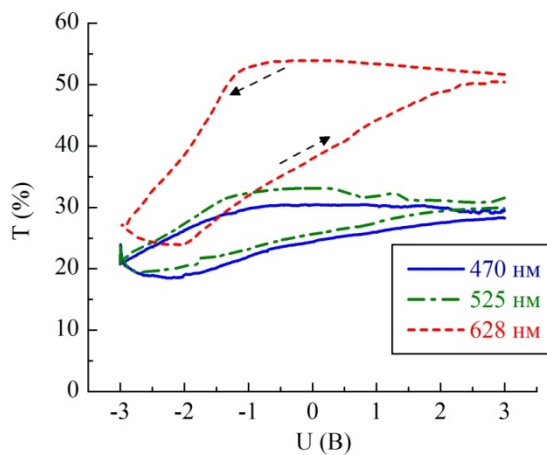
Результати досліджень структур з різними електролітами

Склад електроліту			α-WO ₃	poli-WO ₃	NiO	α-WO ₃ , NiO
Сіль/Катіон	Розчинник	Полімер				
Na[B(C ₆ H ₅) ₄]/Na ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	ВГ			
LiCl/Li ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	ВГ			
(C ₄ H ₉) ₄ N*PF ₆ / (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}		ВГ		
NaClO ₄ /Na ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	ВГ		ВГ	
NH ₄ BF ₄ /NH ₄ ⁺	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}		ВГ		
CP ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ ONa/Na ⁺	H ₂ O	(C ₂ H ₄ O) _n	РЗ			
KH ₂ PO ₃ /H ⁺ , K ⁺	H ₂ O	(C ₂ H ₄ O) _n		РЗ		
H ₃ BO ₃ /H ⁺	H ₂ O	(C ₂ H ₄ O) _n		РЗ	РЗ	
(C ₆ O ₄ Na ₃) _n /Na ⁺	H ₂ O	-	РЗ			
(CH ₃)(C ₈ H ₁₇)C ₃ H ₃ N ₂ BF ₄ /[MOIM] ⁺			СП	СП	СП	СП

РЗ – руйнування зразка; ВГ – виділення газу; СП – стабільний процес



а)



б)

Рис. 4. Циклічні вольтамперограми електрохромних структур з іонною рідиною в якості електроліту (а) та залежність оптичного пропускання електрохромної комірки від напруги при забарвленні та проясненні для світла з довжинами хвиль 470, 525 та 628 нм (б)

Таблиця 2

Оптичні та електричні параметри електрохромної комірки

Довжина хвилі	Пропускання			Захоплений заряд	Ефективність забарвлення
	λ , нм	$T_{\text{заб}}$, %	$T_{\text{прос}}$, %		
628	20	54	34	15	28,7
525	19	33	14		16,0
470	18	30	12		14,8

величини захопленого заряду.

На рис. 4, б зображено залежність коефіцієнта пропускання світла з довжинами хвиль 470, 525 та 628 нм від величини прикладеної напруги при забарвленні та просвітленні електрохромної комірки. Як видно з рисунку найкраще пропускання досліджувана електрохромна комірка має в червоній області спектру – $\Delta T = 34\%$. Результати досліджень електричних та оптичних властивостей електрохромної комірки наведені в табл. 2.

Результати електричних та оптичних вимірювань дозволяють порахувати ефективність забарвлення електрохромної комірки (CE – “coloration efficiency”) [12-13]:

$$CE = \frac{\lg\left(\frac{T_{\text{прос}}}{T_{\text{заб}}}\right)}{\Delta Q}$$

де $T_{\text{прос}}$ та $T_{\text{заб}}$ – пропускання електрохромної комірки у просвітленому та забарвленому стані, відповідно, ΔQ – захоплений заряд. Для світла з довжинами хвиль 470, 525 та 628 нм порохаван значення ефективності забарвлення наведено в таблиці 2, отримані значення близькі до даних наведених в роботах [8-9, 19] для структур з плівками WO_3 та NiO . Таким чином найбільша ефективність забарвлення досліджуваної електрохромної комірки спостерігається для червоного світла ($\lambda = 628$ нм) – $28,7 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Покращення оптичного пропускання електрохромної комірки у просвітленому стані та

визначення її деградаційної стійкості при великій кількості циклів забарвлення / просвітлення (понад 1000 циклів) потребують подальших досліджень.

Висновки

Досліджено вплив різних іонних провідників на електрохромні властивості WO_3 та NiO . Збільшення розміру катіонів в електроліті приводить до зменшення величини захопленого заряду в полікристалічній плівці WO_3 в процесі забарвлення / просвітлення плівки. Водні електроліти та електроліти на основі пропілен карбонату приводять до руйнування електрохромних плівок, а використання іонної рідини в якості іонного провідника дозволяє створити деградаційно стійку електрохромну комірку на базі плівок WO_3 та NiO . Використання аморфної плівки WO_3 дозволяє суттєво зменшити напруги початку процесів забарвлення та висвітлення електрохромної комірки в порівнянні зі структурами на базі полікристалічних плівок WO_3 . Оптичне пропускання внаслідок переключення досліджуваної електрохромної комірки на базі $\alpha\text{-WO}_3$ /іонна рідина/ NiO найбільше змінюється для червоного світла ($\lambda = 628$ нм) з 20 % (забарвлений стан) до 54 % (просвітлений стан), ефективність забарвлення електрохромної комірки для даної довжини хвилі максимальна і складає $28,7 \text{ см}^2/\text{Кл}$.

- [1] C.G. Granqvist, Thin Solid Films 564, 1 (2014).
- [2] R.D. Rauh, Electrochimica Acta 44, 3165 (1999).
- [3] D.S. Dalavia, M.J. Suryavanshi, D.S. Patil [et al.], Appl. Surf. Sci. 257(7), 2647 (2011).
- [4] C.G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells. 92, 203 (2008).
- [5] S. Green, J. Backholm, P. Georen [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells 93, 2050 (2009).
- [6] E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson [et al.], Thin Solid Films 496, 30 (2006).
- [7] A. Antonaia, M.L. Addonizio, C. Minarini [et al.], Electrochimica Acta 46, 2221 (2001).
- [8] H. Qu, X. Zhang, L. Pan [et al.], Electrochimica Acta 148, 46 (2014).
- [9] M.M. El-Nahass, M.M. Saadeldin, H.A. M. Ali [et al.], Materials Science in Semiconductor Processing 29, 201 (2015).
- [10] J. Xue, Y. Zhu, M. Jiang [et al.], Materials Letters 149, 127 (2015).
- [11] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu [et al.], Microelectronics Reliability 55, 407 (2015).
- [12] R.T. Wen, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, Thin Solid Films 565, 128 (2014).
- [13] S. Pereira, A. Gonçalves, N. Correia [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells 120, 109 (2014).
- [14] X. Song, G. Dong, F. Gao [et al.], Vacuum 111, 48 (2015).
- [15] Y. Ren, W. Kin Chim, L. Guo [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells 116, 83 (2013).

- [16] H. Moulki, C. Faure, M. Mihelčič [et al.], *Thin Solid Films* 553, 63 (2014).
- [17] S.R Jiang, B.X Feng, P.X Yan [et al.], *Applied Surface Science* 174, 125 (2001).
- [18] M. J. Neto, R. Leones, F. Sentanin [et al.], *Journal of Electroanalytical Chemistry* 714, 63 (2014).
- [19] F. Lin, D. T. Gillaspie, A. C. Dillon [et al.], *Thin Solid Films* 527, 26 (2013).

T.N. Sabov, V.A. Nikirin, I.M. Hatsevych, O.I. Gudimenko, V.P. Melnyk,
B.M. Romanyuk, V.M. Telega

Properties of Electrochromic Cell with WO₃ and NiO: the Influence of Ionic Conductor

The electrochromic WO₃ and NiO films were deposited by magnetron sputtering on indium tin oxides coated glass. The structural properties of the films were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry techniques. The electrochromic properties of the films were investigated by means cyclic voltammetry using different types of ionic conductors. The use of water electrolytes and electrolytes which are based on propylene carbonate leads to the destruction of electrochromic cells. The stable working electrochromic cell with WO₃ and NiO films was obtained using ionic liquid as the ionic conductor. The coloration efficiency of electrochromic cell which is based on amorphous WO₃ film and crystalline NiO film is 28.7 cm²/C.

Keywords: tungsten oxide, nickel oxide, electrochromic cell, ion conductor.