

УДК 539.231

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК WO₃

© 2020 г. О. А. Новодворский¹, *, Л. С. Паршина¹, О. Д. Храмова¹,
А. А. Яруков¹, Д. С. Гусев¹, Ф. Н. Путилин²

¹Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук – филиал Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, ул. Святоозерская, 1, Шатура, Московская обл., 140700 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: onov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2019 г.

После доработки 11.09.2019 г.

Принята к публикации 01.10.2019 г.

Методом импульсного лазерного осаждения из металлических мишеней при комнатной температуре на кварцевых и *s*-сапфировых подложках получены аморфные диэлектрические пленки WO₃ с шероховатостью поверхности 4–5 нм. Исследованы спектры пропускания пленок WO₃ в диапазоне от 400 до 2000 нм в зависимости от типа подложки и давления кислорода в процессе роста. Установлена зависимость параметров полученных пленок от давления кислорода в процессе роста. Пропускание пленок WO₃ увеличивается от 40 до 75% в видимой и УФ-областях и от 10 до 70% в ИК-области при изменении давления кислорода в процессе роста пленок от 20 до 60 мторр. Ширина запрещенной зоны пленок WO₃ меняется от 3.01 до 3.34 эВ в случае сапфировых подложек и от 2.95 до 3.42 эВ на кварцевых подложках с увеличением давления кислорода в процессе роста и слабо зависит от типа подложки. Впервые создана тонкопленочная электрохромная ячейка с жидким электролитом на основе полученной при комнатной температуре пленки WO₃. Пропускание ячейки в диапазоне спектра от 300 до 900 нм уменьшается на 30% при напряжении 2.5 В за время окрашивания порядка 2 мин.

Ключевые слова: тонкие пленки WO₃, импульсное лазерное осаждение при комнатной температуре, электрохромная ячейка

DOI: 10.31857/S0002337X20030148

ВВЕДЕНИЕ

Активные экспериментальные и теоретические исследования тонких пленок WO₃ вызваны электрохромизмом оксида вольфрама в широком диапазоне длин волн: от УФ- до длинноволновой ИК-области спектра [1]. Электрохромные тонкопленочные покрытия на основе пленок WO₃, представляющие собой электрохромную ячейку, обладают способностью изменять светопропускаемость при приложении электрического поля. Такие электрохромные ячейки обладают меньшим временем срабатывания при изменении напряжения и большей эффективностью окрашивания по сравнению с устройствами, основанными на других неорганических электрохромных материалах [2]. Тонкие пленки WO₃ синтезируют различными методами, в том числе молекулярно-лучевой эпитаксией [3] и импульсным лазерным осаждением (ИЛО) [4]. Однако не все методы могут обеспечить аморфную структуру пленок. Известно, что для создания элект-

рохромных устройств аморфная пленка WO₃ гораздо более эффективна, чем кристаллическая [5]. Это связано с тем, что скорость диффузии легких ионов (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺) в аморфных пленках WO₃ выше.

С бурным развитием “пластмассовой” электроники возникла необходимость в твердотельных электрохромных покрытиях на гибких полимерных подложках для создания гибких дисплеев и “умных окон” с низкими рабочими напряжениями и низким энергопотреблением [6]. Метод ИЛО благодаря высокой энергии частиц в лазерной плазме позволяет снизить температуру кристаллизации пленок вплоть до комнатной и обеспечить получение слоев твердотельной электрохромной ячейки на полимерных подложках, для которых не применимы высокотемпературные технологические процессы [7]. Высокая плотность заряженных частиц в плазменном факеле позволяет равномерно напылять пленки толщи-

ной в несколько нанометров [7]. Снижение толщины слоев электрохромной ячейки позволит увеличить скорость переключения при окрашивании и обесцвечивании, что может открыть новые направления их применения. Давление кислорода в процессе роста пленок WO_3 методом ИЛО играет очень важную роль, так как степень окисления пленок существенно влияет на их электрохромные свойства.

Целью настоящей работы было получение тонких аморфных пленок WO_3 при комнатной температуре методом ИЛО из металлических мишеней и исследование их структурных, оптических, электрических и электрохромных свойств в зависимости от типа подложки и давления кислорода в процессе роста пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом ИЛО в бескапельном режиме получены тонкие пленки WO_3 толщиной от 42 до 275 нм при комнатной температуре и давлении кислорода в диапазоне от 20 до 60 мторр на подложках *c*-сапфира и плавленого кварца. Абляция металлических мишеней вольфрама осуществлялась излучением эксимерного KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм, длительность импульса 20 нс) с частотой следования импульсов 10 Гц, которое фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см под углом 45° на вращающуюся с частотой 1 Гц мишень. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм. В режиме бескапельного осаждения между мишенью и подложкой располагался механический сепаратор, исключающий попадание капель на растущую пленку, что позволяло получать гладкие однородные пленки высокого качества [7]. Вакуумная камера откачивалась с помощью турбомолекулярного и криогенного насосов до давления 10^{-7} торр. Термический отжиг полученных пленок проводился в атмосфере кислорода при температуре 500°C в течение 60 мин.

Морфология поверхности пленок WO_3 исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver Next. Толщины пленок определяли модифицированным микроинтерферометром МИИ-4 (ЛОМО). Оптические и электрохромные свойства пленок WO_3 исследовались с помощью спектрофотометров Cary 50 и Cary 5000, структурные свойства — методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре D8 Discover фирмы Bruker-AXS. Электрические свойства пленок исследовались по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Давление кислорода в процессе роста пленок WO_3 методом ИЛО играет очень важную роль, особенно для пленок, синтезируемых из металлических мишеней, так как степень окисления пленок существенно влияет на их оптические и электрофизические свойства. С помощью зонда Ленгмюра из времяпролетных зондовых кривых по методике, изложенной в работе [8], была определена средняя энергия ионов вольфрама в плазменном факеле при абляции металлических мишеней лазерным излучением в вакууме и при давлении кислорода в камере 60 мторр, которая составила 50 и 20 эВ соответственно. Такой энергии достаточно для диссоциации молекул кислорода, которая составляет 5.1 эВ, при столкновении ионов вольфрама с молекулами кислорода буферного газа. Рассчитанная длина свободного пробега ионов и атомов вольфрама при давлении кислорода 1 мторр составляет 1.1 см, а при давлении 60 мторр — 3 мм. Следовательно, за время пролета от мишени до подложки ионы и атомы вольфрама могут испытывать несколько столкновений с молекулами буферного газа. Поэтому часть частиц факела будет осаждаться на подложку в виде соединений вольфрама с кислородом: WO , WO_2 , WO_3 , W_2O_3 , W_2O_5 . Таким образом, доля соединений вольфрама с кислородом, которые достигнут поверхности подложки, тем больше, чем больше давление кислорода в вакуумной камере. Нейтральные атомы вольфрама летят в центральной и хвостовой частях плазменного факела. Их энергия меньше, а плотность больше по сравнению с ионами [9]. Поэтому значительная часть нейтральных атомов вольфрама осаждается на поверхность подложки в свободном состоянии. Следовательно, для получения пленки WO_3 при комнатной температуре подложки для их окисления необходимо увеличивать давление кислорода до 60 мторр. Этим определяются роль давления кислорода и необходимость его повышения при снижении температуры подложки.

Структурные исследования пленок WO_3 , полученных при комнатной температуре на кварцевых и *c*-сапфировых подложках, были проведены методом рентгеновской дифракции с использованием CuK_α -излучения с длиной волны 1.5406 Å. Все исследованные пленки были аморфными. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма пленки WO_3 , полученной при давлении кислорода в камере 60 мторр на кварцевой подложке. Пленки, полученные на подложках *c*-сапфира, подвергались термическому отжигу в атмосфере кислорода при температуре 500°C в течение 1 ч. Дифрактограммы пленки WO_3 , полученной при комнатной температуре, в диапазоне углов от 26° до 29° до и после отжига приведены на рис. 2. Видно, что пленка до отжига имеет практически

рентгеноаморфную структуру, хотя имеется слабый рефлекс 120 моноклинной структуры. После отжига появляются рефлексы 102 и 200, соответствующие гексагональной структуре WO_3 , при этом интенсивность пика 120, соответствующего моноклинной структуре WO_3 , также возрастает. Наблюдаемые пики идентифицированы по базе данных JCPDS: № 04-007-2322 для гексагональной структуры и № 04-005-4487 для моноклинной структуры WO_3 [10]. Наличие пиков 200 и 120 демонстрирует параллельный рост обеих фаз. Более высокая интенсивность пика 200 обусловлена незначительным преобладанием гексагональной фазы. Известно, что скорость диффузии легких ионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) в аморфных пленках WO_3 выше, чем в кристаллических [5]. Поэтому для создания электрохромных устройств полученная нами аморфная пленка WO_3 гораздо более эффективна, чем кристаллическая.

Методом атомно-силовой микроскопии были проведены исследования морфологии поверхности пленок WO_3 , полученных при комнатной температуре на кварцевых подложках и давлении кислорода от 20 до 60 мторр в процессе роста. Пленки WO_3 , выращенные на кварцевых подложках методом ИЛО в бескапельном режиме при 20, 40, 60 мторр, имеют шероховатость поверхности 4, 4.5 и 5 нм соответственно.

Оптические свойства полученных пленок WO_3 были исследованы в зависимости от типа подложки и давления кислорода в процессе роста. Получены спектры пропускания пленок WO_3 в диапазоне от 400 до 2000 нм. Установлено, что при увеличении давления кислорода в процессе роста пленок на обоих типах подложки их пропускание возрастает. Это связано с увеличением содержания WO_3 в пленке благодаря значительному окислению низовалентных оксидов WO , WO_2 , W_2O_3 , W_2O_5 до WO_3 . Спектры пропускания пленок WO_3 в зависимости от давления кислорода в вакуумной камере в процессе роста на подложке *c*-сапфира представлены на рис. 3. Видно, что величина пропускания на длине волны 800 нм возрастает в 10 раз. Пропускание пленок WO_3 увеличивается от 40 до 75% в видимой и УФ-областях, а в ИК-области от 10 до 70% при изменении давления кислорода в процессе роста пленок от 20 до 60 мторр.

Из полученных спектров пропускания была определена ширина запрещенной зоны E_g пленок WO_3 . Согласно электромагнитной теории, пропускание слоя вещества выражается формулой [11]:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d),$$

где R – коэффициент отражения, α – коэффициент поглощения, d – толщина слоя. Отсюда следует логарифмическая связь между коэффициен-

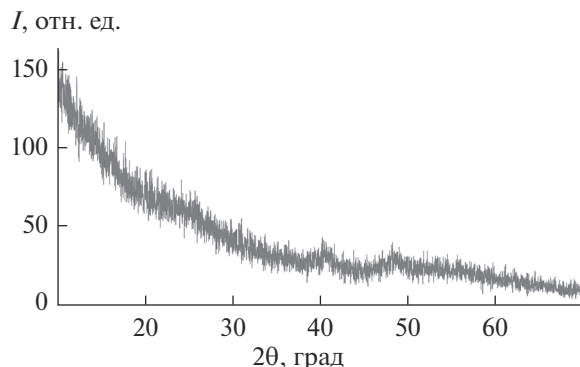


Рис. 1. Дифрактограмма пленки WO_3 , полученной на кварцевой подложке при комнатной температуре при давлении кислорода в камере 60 мторр.

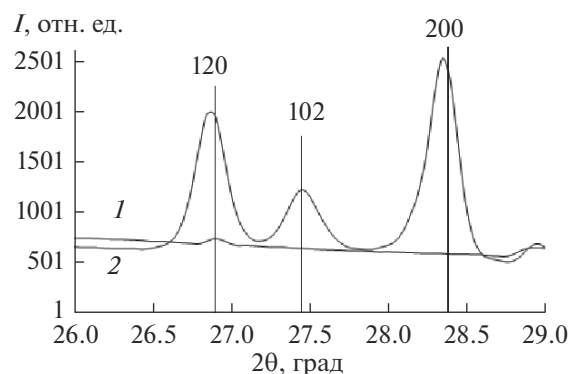


Рис. 2. Дифрактограммы пленки WO_3 в диапазоне углов от 26° до 29° , полученной при комнатной температуре на сапфировой подложке, до (1) и после отжига (2).

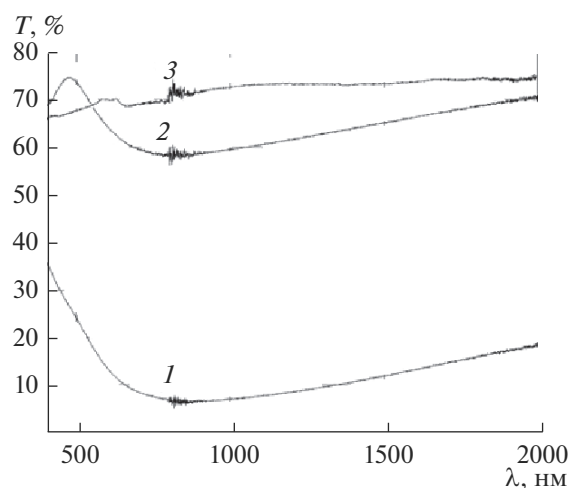


Рис. 3. Пропускание пленок WO_3 в диапазоне спектра от 400 до 2000 нм, осажденных на подложки *c*-сапфира при комнатной температуре и давлении кислорода в процессе роста пленки 20 (1), 40 (2), 60 мторр (3).

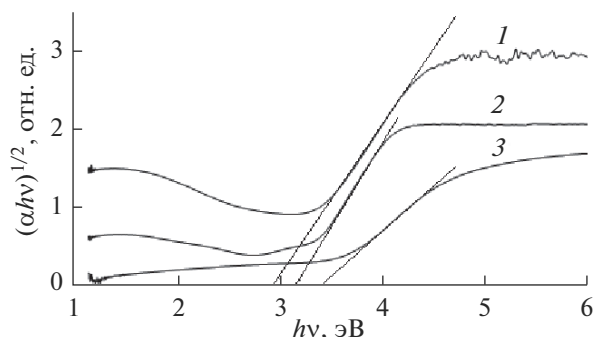


Рис. 4. Спектры поглощения пленок WO_3 в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$, полученных при давлении кислорода в процессе роста: 1 – 20 мторр, 2 – 40 мторр, 3 – 60 мторр.

том поглощения α и пропусканием пленки T : $\alpha \sim -\ln T$. Коэффициент поглощения α зависит от энергии фотона падающего излучения $h\nu$ и оптической ширины запрещенной зоны E_g [12]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n,$$

где ν – частота падающего излучения, A – константа пропорциональности, n равно $1/2$ для прямозонных и 2 для непрямозонных полупроводников. В нашем случае $n = 2$, потому что WO_3 не прямозонный полупроводник [12]. Так как $\alpha \sim -\ln T$, из графика зависимости $(-\ln T h\nu)^{1/2}$ от энергии кванта падающего излучения $h\nu$ экстраполяцией до пересечения линейной части кривой с осью энергии определяется значение E_g (рис. 4). Ширина запрещенной зоны пленок WO_3 , полученных при комнатной температуре, возрастает от 3.01 до 3.34 эВ для пленок на сапфировых подложках и от 2.95 до 3.42 эВ для пленок на кварцевых подложках с увеличением давления кислорода в процессе роста пленки от 20 до 60 мторр и слабо зависит от типа подложки.

Электрические свойства полученных пленок WO_3 исследовались по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке

HSM 3000. Параметры эксперимента и характеристики полученных пленок приведены в табл. 1. Пленки были получены одновременно на *c*-сапфировых и кварцевых подложках при комнатной температуре при одинаковом давлении кислорода. Видно, что тип подложки не влияет на удельное сопротивление пленок. С увеличением давления кислорода удельное сопротивление пленок возрастает, а при давлении кислорода 60 мторр пленки становятся диэлектриками. Это связано с тем, что присутствующие в пленке вольфрам и его оксиды WO , WO_2 , W_2O_3 , W_2O_5 окисляются до WO_3 , который является диэлектриком, при увеличении давления кислорода до 60 мторр в пылевой камере.

Способность пленок WO_3 изменять свою оптическую плотность при инжекции или экстракции ионов малого размера (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) вызвана явлением электрохромизма. В основе эффекта электрохромизма лежит управляемая обратимая окислительно-восстановительная реакция, в результате которой электрохромный материал изменяет свой коэффициент поглощения излучения, что приводит к изменению его окраски в широкой области спектра. Электрохромный эффект пленок WO_3 состоит в том, что при инжекции в пленку легких ионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) и электронов она окрашивается в голубой цвет. С целью исследования электрохромных свойств полученных при комнатной температуре пленок WO_3 впервые была создана тонкопленочная электрохромная ячейка с жидким электролитом. Схематическое изображение полученной электрохромной ячейки представлено на рис. 5. Для этого на подложку *c*-сапфира с двусторонней полировкой размером 10×10 мм осаждалась пленка прозрачного проводящего покрытия $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ толщиной 200 нм. Технология лазерного синтеза прозрачных проводящих покрытий $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ при комнатной температуре подложки описана в работе [7]. Эта пленка служила нижним электродом электрохромной тонкопленочной структуры. На пленку $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ при оптимальных условиях лазерного

Таблица 1. Параметры эксперимента и характеристики полученных пленок

Пленка	Подложка	Давление кислорода, мторр	Толщина пленки, нм	Удельное сопротивление, Ом см
W1	<i>c</i> -Сапфир	20	256	1.9×10^{-2}
W2	Плавленый кварц		263	1.8×10^{-2}
W3	<i>c</i> -Сапфир	40	248	89
W4	Плавленый кварц		275	72
W5	<i>c</i> -Сапфир	60	42	6000
W6	Плавленый кварц		60	6150

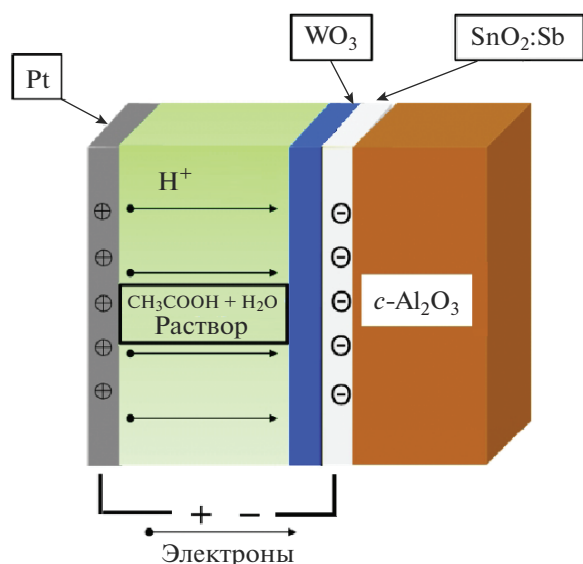
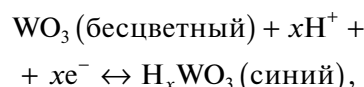


Рис. 5. Схема созданной электрохромной ячейки с жидким электролитом.

синтеза при комнатной температуре осаждалась пленка WO_3 . При этом участок нижнего электрода в виде полоски шириной 2 мм оставляли открытым для подпайки к нему провода от источника питания. Полученная структура $WO_3/SnO_2:Sb/c-Al_2O_3$ помещалась в кварцевую оптическую кювету с жидким электролитом и платиновым противоэлектродом так, чтобы уровень электролита не касался открытой части пленки $SnO_2:Sb$. Жидким электролитом служил водный 0.5 М раствор уксусной кислоты. Созданная электрохромная ячейка помещалась в кюветное отделение спек-

трофотометра Cary-50. При подаче напряжения 2.5 В участок электрохромной ячейки, погруженный в электролит, окрашивался в синий цвет. Процессы окрашивания и обесцвечивания полученной электрохромной ячейки связаны с обратной химической реакцией образования соединения с переменным составом:



где x изменяется в диапазоне 0–1 [13]. Спектры пропускания полученной электрохромной ячейки для осветленного и окрашенного состояний приведены на рис. 6. Видно, что пропускание изменяется в среднем от 70% в осветленном до 40% в окрашенном состоянии. При этом степень окрашивания в ближней ИК-области больше, чем в видимой и ближней УФ-областях. На вставках (рис. 6) приведены фотографии электрохромной ячейки в осветленном и окрашенном состояниях. Время окрашивания при подаче напряжения 2.5 В составляло порядка 2 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При осаждении из металлической мишени вольфрама в атмосфере кислорода методом ИЛО в бескапельном режиме при комнатной температуре подложки синтезированы аморфные пленки WO_3 . Оптимальное давление кислорода для получения аморфных пленок оксида вольфрама с диэлектрическими свойствами при комнатной температуре подложки составляет 60 мторр.

Изменение давления от 20 до 60 мторр в процессе роста пленки WO_3 при комнатной темпера-

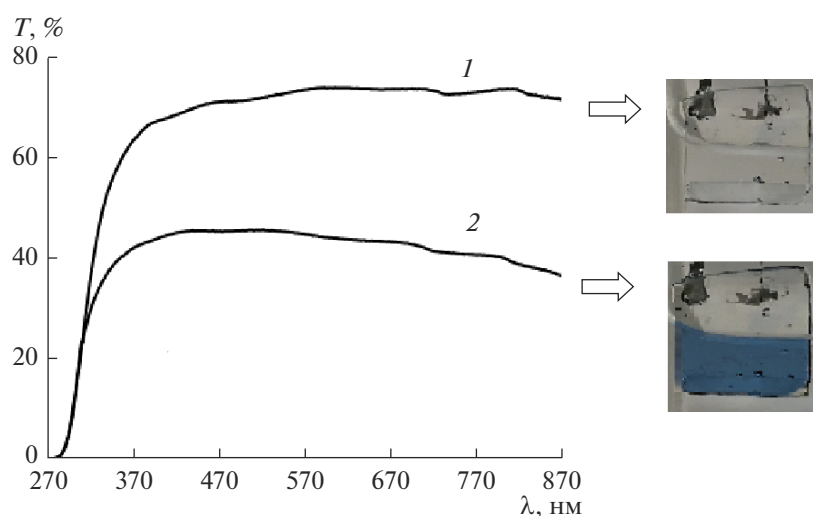


Рис. 6. Спектры пропускания электрохромной ячейки с жидким электролитом: 1 — осветленное состояние, 2 — окрашенное состояние при приложении напряжения 2.5 В к платиновому электроду; на вставках приведены фотографии электрохромной ячейки в осветленном и окрашенном состояниях.

туре на кварцевой подложке практически не влияет на шероховатость ее поверхности. При увеличении давления кислорода в процессе роста пленок как на кварцевых, так и на *c*-сапфировых подложках их пропускание и ширина запрещенной зоны возрастают. С увеличением давления кислорода проводимость пленок, полученных на обоих типах подложки при одном и том же давлении кислорода, уменьшается, а при давлении кислорода 60 мторр пленки становятся диэлектриками.

На базе полученных при комнатной температуре методом ИЛО пленок WO_3 впервые создана электрохромная ячейка с жидким электролитом, меняющая пропускание с 70% в обесцвеченном состоянии на 40% в окрашенном состоянии при напряжении 2.5 В в течение 2 мин. Таким образом, показано, что аморфные пленки WO_3 , полученные методом ИЛО при комнатной температуре подложки, обладают электрохромными свойствами в широком диапазоне спектра – от 300 до 900 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “выращивания тонких пленок”, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-03032, 17-07-00615, 16-29-05385) в части “исследования пленок”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yano M., Kuwagata W., Mito H., Koike K., Kobayashi S., Inaba K.* Electrochromic Properties of Epitaxial WO_3 Thin Films Grown on Sapphire Substrates // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018. V. 57. № 10. P. 100309 (4pp).
2. *Dinh N.N., Ninh D.H., Thao T.T., Truong V.-V.* Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows // *J. Nanomaterials.* 2012. P. 781236 (7pp).
3. *Yano M., Koike K., Matsuo M., Murayama T., Harada Y., Inaba K.* Growth and Crystallographic Characterization of Molecular Beam Epitaxial WO_3 and MoO_3/WO_3 Thin Films on Sapphire Substrates // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 381. P. 32–35.
4. *Dhonge B.P., Singh A., Panda A.K., Thirumurugesan R., Parameswaran P.* Synthesis of $\alpha\text{-WO}_3$ Thin Film Using Pulsed Laser Deposition: Influence of Thickness on Optical and Electrical Properties // *Trans. Indian Inst. Met.* 2019. V. 72. № 3. P. 733–740.
5. *Evcan D., Zayim E.* Highly Uniform Electrochromic Tungsten Oxide Thin Films Deposited by E-beam Evaporation for Energy Saving Systems // *Curr. Appl. Phys.* 2019. V. 19. P. 198–203.
6. *Майоров В.А.* Оконные стекла — состояние и перспективы // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 124. № 4. С. 559–573.
7. *Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Petukhov I.A., Mikhalevsky V.A., Lotin A.A., Cherebilo E.A., Panchenko V.Ya.* Properties of SnO_2/Sb Films Produced on Flexible Organic Substrates by Droplet-free Pulsed Laser Deposition Method // *Opt. Quant. Electron.* 2016. V. 48. № 6. P. 316 (9 pp).
8. *Novodvorsky O.A., Mikhalevskii V.A., Gusev D.S., Lotin A.A., Parshina L.S., Khramova O.D., Cherebylo E.A.* Time-of-Flight Characteristics of a Laser Torch during Ablation of a MnSi Target in Argon Atmosphere // *Techn. Phys. Lett.* 2018. V. 44. № 3. P. 271–274.
9. *Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Filippova E.O., Sagdeev R.Ya., Shevelev A.K., Bartha J.W., Wenzel C.* An Investigation of Erosion Plume Emission Spectra at Laser Ablation of Metallic Targets in Vacuum // *Proc. SPIE.* 2001. V. 4644. P. 58–63.
10. *Afify H.H., Hassan S.A., Obaida M., Moussa I., Abouelsayed A.* Preparation, Characterization, and Optical Spectroscopic Studies of Nanocrystalline Tungsten Oxide WO_3 // *Opt. Laser Technology.* 2019. V. 111. P. 604–611.
11. *Wang C.X., Yang G.W., Zhang T.C., Liu H.W., Han Y.H., Luo J.F., Gao C.X., Zou G.T.* Fabrication of Transparent *p-n*-Hetero-Junction Diodes by *p*-Diamond Film and *n*-ZnO Film // *Diamond Related Mater.* 2003. V. 12. № 9. P. 1548–1552. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00237-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00237-1)
12. *Zhang G., Lu K., Zhang X., Yuan W., Shi M., Ning H., Tao R., Liu X., Yao R., Peng J.* Effects of Annealing Temperature on Optical Band Gap of Sol-Gel Tungsten Trioxide Films // *Micromachines.* 2018. V. 9. № 8. P. 377 (9 pp). <https://doi.org/10.3390/mi9080377>
13. *Белоусов А.Л., Памрушева Т.Н.* Электрохромные оксидные материалы // *Журн. Сибирского федерального ун-та. Техника и технологии.* 2014. Т. 7. № 2. С. 154–166.