

УДК: 537.5.

*СОЛОВЬЕВ А.А., СОЧУГОВ Н.С., ЗАХАРОВ А.Н., РАБОТКИН С.В., ОСКОМОВ К.В., ШПАКОВА Н.Ю.***ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПОКРЫТИЯ С Ta_2O_5 ЭЛЕКТРОЛИТОМ, НАНОСИМЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Исследовано влияние условий осаждения на свойства многослойных электрохромных покрытий с неорганическим электролитом. Достоинством таких покрытий с составом $ZnO:Ga/WO_3/Ta_2O_5/NiO/ZnO:Ga$ является то, что все составляющие их слои наносятся методом магнетронного распыления и появляется потенциальная возможность формирования покрытий на легкоплавких пластиковых подложках в высокопроизводительных установках конвейерного типа. Полученные покрытия имеют отражение в ИК диапазоне длин волн 83-85 % и способны контролируемо изменять прозрачность в диапазоне от 38 до 78%. Скорость изменения прозрачности покрытий составляет несколько минут и зависит от величины приложенного напряжения. Основной областью применения разработанных электрохромных покрытий являются энергосберегающие окна архитектурных зданий и сооружений.

Введение

Светопрозрачные конструкции (окна, балконы, витрины и т.д.) являются ключевыми элементами для экономии энергии в архитектурных зданиях. Известно, что в холодный период до 40 % тепловых потерь в жилых и промышленных зданиях приходится на утечку тепла через прозрачные ограждения [1], а теплопоступления через окна в теплый период года определяют нагрузку на системы кондиционирования воздуха. Снизить затраты энергии на отопление и кондиционирование зданий может использование остекления с электрохромными покрытиями (ЭП). Этот вид покрытий обладает большими функциональными возможностями, чем простые теплоотражающие (низкоэмиссионные) пленки, поскольку помимо обладания низким коэффициентом эмиссии теплового излучения они способны обратимо и устойчиво изменять свои оптические свойства под воздействием приложенного напряжения. Электрохромные материалы позволяют регулировать в широких пределах свою прозрачность T , отражение R , и поглощение A [2]. В холодное время года окна с ЭП в прозрачном состоянии позволяют солнечному свету почти беспрепятственно проникать в комнату, отражая при этом внутрь помещения тепловое инфракрасное (ИК) излучение ($\lambda = 3-50$ мкм) и снижая расходы на отопление. В теплый период окна с ЭП в окрашенном состоянии поглощают большую часть излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн ($\lambda = 0.4-3$ мкм), снижая нагрев помещения и расходы на кондиционирование.

Несмотря на тот факт, что электрохромные устройства были изобретены достаточно давно (в 1969 году) [3], в настоящее время их реальное применение ограничивается только зеркалами заднего вида в автомобильной промышленности. Основной проблемой, стоящей на пути к коммерциализации этих устройств является их высокая стоимость (много больше чем $\$250/m^2$).

Типичное ЭП состоит из пяти слоев: прозрачного проводящего оксида ($SnO_2:F$, $In_2O_3:Sn$ или $ZnO:Al$), электрохромного слоя (WO_3), ионного проводника/электролита (органического или неорганического), второго электрохромного слоя (V_2O_5 , NiO , IrO_2) и второго прозрачного проводящего слоя. За время, прошедшее с начала разработки электрохромных устройств, произошла их эволюция от трехэлектродных электрохимических ячеек к полутвердотельным устройствам (с жидким электролитом) и, наконец, к полностью твердотельным конструкциям.

Электрохромные покрытия изготавливаются различными методами, такими как золь-гель метод [4], химическое газофазное осаждение [5], термическое испарение [6], ВЧ распыление [7] и реактивное магнетронное распыление на постоянном токе [8]. Для того чтобы метод изготовления электрохромных устройств был экономически выгодным, желательно, чтобы все слои ЭП наносились в одной установке каким-либо одним высокопроизводительным способом. Потому что применение различных методов осаждения отдельных слоев с сильно отличающимися рабочими средами, такими как высокий вакуум, низкий вакуум, атмосферное давление или жидкий химический раствор неизбежно увеличивает стоимость конечного продукта. Осаждение на полимерные подложки должно осуществляться при температуре ниже $100^\circ C$. Поэтому вакуумные методы, особенно распыление, наиболее подходят для нанесения ЭП. Они позволяют получать высококачественные покрытия на подложках большой площади с высокой степенью однородности толщины.

Электрохромное покрытие, состав которого предложен в данной работе, полностью состоит из неорганических материалов (оксидов), наносимых методом магнетронного распыления. Применение такой высокопроизводительной технологии как магнетронное распыление способно сни-

зять стоимость ЭП до приемлемого уровня. В качестве материалов, составляющих покрытие, были выбраны допированный галлием оксид цинка (прозрачные проводящие электроды) и триоксид вольфрама с оксидом никеля (электрохромные слои). Важнейшим элементом в ЭП является слой электролита, поскольку его проводимость отвечает за динамику окрашивания и обесцвечивания покрытия. Однако выбор неорганических материалов, которые могут осаждаться магнетронным распылением и при этом обладать ионной проводимостью при комнатной температуре, крайне невелик. Поэтому в качестве твердотельного электролита был выбран гидратированный оксид Ta_2O_5 , высокая протонная проводимость и химическая стабильность которого была показана в работе [9]. Полностью твердотельные элементы перспективны с нескольких точек зрения: они не требуют герметизации и запаивания жидких материалов, электрохимические реакции в твердом теле реже сопровождаются побочными реакциями.

Экспериментальное оборудование

Электрохромное покрытие осаждалось в вакуумной камере размером $600 \times 600 \times 600$ мм³, оснащенной двумя планарными магнетронными распылительными системами с катодами диаметром 100 мм и ионным источником с замкнутым дрейфом электронов (для предварительной ионно-плазменной очистки подложек). В качестве подложек были выбраны образцы архитектурного стекла ($50 \times 50 \times 4$ мм²), предварительно очищенные в ультразвуковой ванне. Процесс осаждения ЭП прерывался время от времени для смены катодов в магнетронах или нанесения масок, которые использовались для изоляции верхнего прозрачного проводящего слоя от нижнего.

Осаждение проводилось при комнатной температуре за исключением слоев ZnO:Ga, которые наносились на нагретую до 90°C подложку. Подложки устанавливались на расстоянии 80 мм от магнетрона на вращающийся, для увеличения однородности наносимых покрытий, подложкодержатель. Регулировка давления в вакуумной камере осуществлялась изменением расхода рабочих газов (Ar , O_2 , H_2), которые напускались непосредственно в камеру.

Структура многослойного покрытия показана на рис. 1. Толщина каждого слоя выбиралась экспериментально для того чтобы обеспечить максимальную интенсивность и скорость окрашивания ЭП. Измерение толщины слоев проводилось микроинтерферометром МИИ-4.

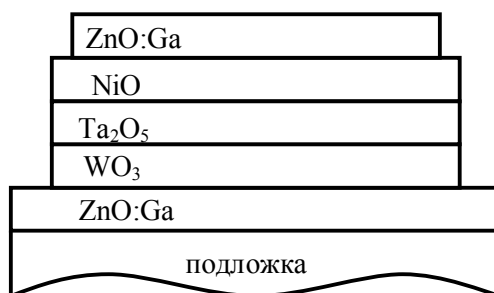


Рис. 1. Структура электрохромного покрытия

Прозрачные проводящие слои ZnO:Ga наносились в атмосфере Ar при давлении 0.25 Па и мощности разряда 130 Вт, которая ограничивалась теплоотводом от керамической мишени. Толщина данных слоев составляла примерно 1.5 мкм. Остальные слои наносились путем реактивного распыления металлических катодов, что позволяло работать при большей мощности разряда (до 1.5 кВт). Оксидные слои WO_3 , Ta_2O_5 и NiO осаждались при давлении 0.1-0.2 Па в импульсном режиме работы магнетронной распылительной системы на частоте 50 кГц. Толщина каждого слоя варьировалась в пределах от 200 до 600 нм. При нанесении слоев Ta_2O_5 и NiO для их гидратации в смесь аргона с кислородом добавлялся водород. Это делалось для того чтобы обеспечить прозрачность слоя оксида никеля и увеличить проводимость оксида тантала путем формирования $Ni(OH)_2$ и $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, соответственно.

Спектральная зависимость прозрачности T наносимых слоев в диапазоне от 300 до 800 нм измерялась спектрофотометром AvaSpec – 2048 фирмы Avantes. Для измерения отражения $R_{ИК}$ электрохромного покрытия в ИК области использовался спектрометр фирмы Perkin-Elmer Limited с приставкой зеркального отражения.

Удельная электропроводность оксида тантала оценивалась из результатов электрохимических измерений, методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Для этого

использовались потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и импедансметр Z-350m (ООО «Элинс»). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали по трёхэлектродной схеме в диапазонах изменения потенциала от -1.6 В до $+2.5$ В при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Спектры импеданса записывали по трёхэлектродной схеме в диапазоне частот $300000 - 10$ Гц без поляризации изучаемых образцов при амплитуде переменного напряжения 200 мВ.

Для измерения глубины и скорости окрашивания образцы с электрохромным покрытием размещались между источником света (лампа накаливания) и фотодиодом марки OPT 101 фирмы Bug-Brown, который регистрировал пройденное излучение. После того как на электроды ЕС подавалось напряжение и начинался процесс окрашивания/обесцвечивания покрытия изменение напряжения на фотодиоде регистрировалось потенциостатом Elins P-30 (ООО «Элинс») и служило характеристикой прозрачности устройства. Также прозрачность покрытий на длине волны 550 нм измерялась люксметром фирмы AZ Instrument Corp.

Результаты и обсуждение

Нанесение электрохромного покрытия начинается с формирования прозрачного проводящего электрода. Наилучшим материалом для этого с точки зрения оптических и электрических свойств является оксид индия допированный оловом, но пленки $SnO:F$, $ZnO:Al$ или $ZnO:Ga$ имеют меньшую стоимость при почти сравнимых электрофизических свойствах. В качестве материала прозрачного проводящего слоя был выбран $ZnO:Ga$, технология осаждения которого была разработана нами ранее [10]. Удельное сопротивление $ZnO:Ga$ пленок сильно зависит от температуры подложки. Так при увеличении температуры от 40 до 170 °С удельное сопротивление пленки уменьшается от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. С технологической точки зрения оптимальной является температура подложки $T = 90$ °С, позволяющая использовать в качестве подложек не только стекло, но и полимерные материалы. При этой температуре слой $ZnO:Ga$ толщиной 1.5 мкм имеет удельное сопротивления $\rho = 4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, прозрачность в видимом диапазоне длин волн около 90 % (рис. 2) и отражение в ИК диапазоне ($\lambda = 10$ мкм) $R_{ИК} = 83-85$ %. Таким образом, данный слой будет не только играть роль проводящего электрода, но и придавать ЭП теплоотражающие свойства.

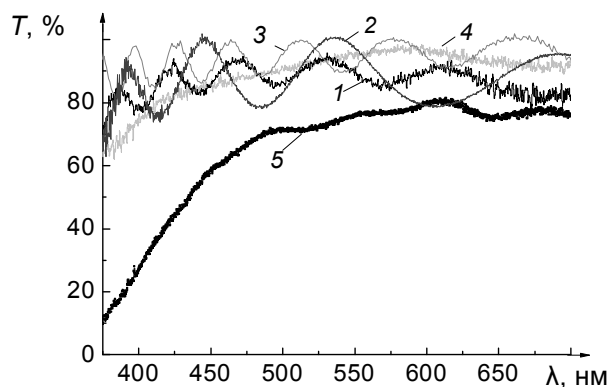


Рис. 2. Спектральная зависимость прозрачности электрохромного покрытия и его отдельных слоев: 1 - $ZnO:Ga$, 2 - WO_3 , 3 - Ta_2O_5 , 4 - NiO , 5 - электрохромное покрытие в прозрачном состоянии

Оптимальные режимы осаждения электрохромных слоев WO_3 и NiO определялись путем измерения скорости окрашивания этих слоев, осажденных на проводящий электрод, в жидком электролите, представляющим собой водный раствор уксусной кислоты с ацетатом натрия [11]. В экспериментах с WO_3 были исследованы покрытия толщиной от 100 до 400 нм, нанесенные при разных давлениях в рабочей камере (от 1.6 до 5.6 мТорр). Известно, что упорядоченность структуры и свойства пленок WO_3 сильно зависят от метода их осаждения и температуры подложки. В работе [12] было показано, что пленки, осажденные при температуре ниже 350 °С, имеют аморфную структуру, а при температуре выше 400 °С они становятся поликристаллическими. Тем не менее, и аморфные и поликристаллические пленки WO_3 демонстрируют электрохромные свойства. В нашем случае скорость нанесения слоев WO_3 составляла $1.3-1.4$ мкм/час, а полученные слои имели аморфную структуру. Это, по-видимому, связано еще и с тем, что в атмосфере вакуумной камеры при нанесении оксида вольфрама плазменными методами содержатся в основном тяжелые молекулы-кластеры W_2O_6 , W_3O_9 , W_5O_{15} и другие [13]. Их коэффициент диффузии по поверхности имеет небольшую величину.

Прозрачность слоя WO_3 толщиной 400 нм, измеренная непосредственно после его осаждения, составляет в среднем 90 % (рис. 2). Динамика окрашивания и обесцвечивания слоев WO_3 , в зависимости от давления при котором они наносились и толщины, представлена на рис. 3. На графиках показано изменение прозрачности электрохромного слоя относительно первоначального значения после подачи на него напряжения ± 2 В. Видно, что наибольшее изменение прозрачности происходит в первые десятки секунд после приложения напряжения, но окрашивание покрытия не прекращается даже по истечении нескольких минут. При этом для снижения прозрачности пленки на 60 % необходимо затратить примерно в 2.5-3 раза больше времени, чем для уменьшения ее прозрачности на 50 %.

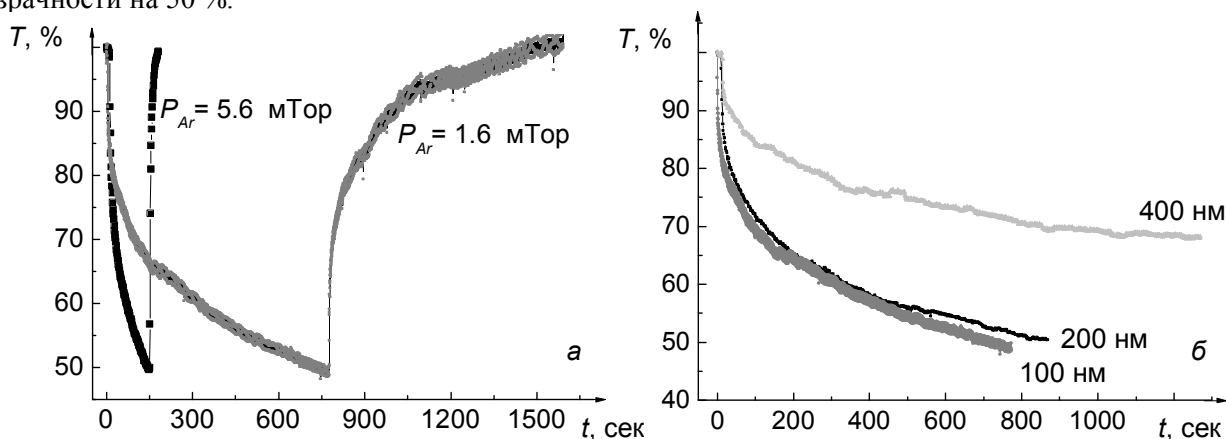


Рис. 3. Динамика окрашивания и обесцвечивания слоев WO_3 в зависимости от рабочего давления при их осаждении (а) и толщины (б): а – толщина слоев 200 нм, б – рабочее давление 1.6 мТор. Потенциал ± 2 В

Было отмечено, что слои WO_3 , осажденные при большем рабочем давлении (5.6 мТор) требуют существенно меньшего времени для окраски и обесцвечивания (в 2 и более раз в зависимости от толщины), чем слои, нанесенные при меньшем давлении (рис. 3,а). Это может быть связано с тем, что более высокое рабочее давление приводит к снижению плотности WO_3 пленки, а это облегчает транспортировку в нее протонов. Оптимальная толщина слоя WO_3 составляет 200 нм. Если для пленок, осажденных при низком давлении (1.6 мТор), скорость окрашивания и обесцвечивания слоев толщиной 100 и 200 нм отличается незначительно (рис. 3,б), то при увеличении рабочего давления до 5.6 мТор в пленках толщиной 200 нм, эти процессы идут в 3 раза быстрее.

В экспериментах с оксидом никеля были исследованы покрытия толщиной 150-200 нм, наносимые с добавлением водорода в смесь Ar и O_2 и без него. Известно, что пленки оксида никеля являются прозрачными в стехиометрическом состоянии NiO или $Ni(OH)_2$ и становятся темными при избытке кислорода (т.е., $NiOOH$ и/или Ni_2O_3). В нашем случае при распылении Ni в атмосфере аргона и кислорода, по-видимому, образуются пленки Ni_2O_3 , поскольку они имеют коричневый оттенок и прозрачность в видимом диапазоне всего 50-60 %. Только после добавления водорода в смесь аргона с кислородом, пленка становится бесцветной с прозрачностью около 90 % (рис. 2).

Динамика окрашивания и обесцвечивания слоев оксида никеля показана на рис. 4. Было отмечено, что пленки оксида никеля, нанесенные в водородсодержащей атмосфере, обладают на 20-30 % большей прозрачностью, чем слои, в которые водород был внедрен при испытании из электролита. Кроме того, пленки NiO , осажденные с добавлением водорода в процессе реактивного магнетронного распыления требуют существенно меньшего (в 2-3 раза) времени для окраски и обесцвечивания, чем пленки, нанесенные без добавления водорода.

Оптимальные режимы нанесения слоев Ta_2O_5 с точки зрения максимальной прозрачности и скорости осаждения были найдены путем изменения парциального давления кислорода в процессе осаждения. В оптимальном режиме при скорости нанесения 3 мкм/час прозрачность покрытия при толщине 880 нм составила 93 %. Характерный спектр пропускания в видимом диапазоне длин волн пленки Ta_2O_5 приведен на рис. 2.

Сам по себе безводный оксид тантала является изолятором, а протонная проводимость появляется у него только при гидратации, то есть поглощении и связывании некоторого количества воды. Удельная проводимость гидратированного оксида тантала находится в широких пределах от 10^{-6} до 10^{-10} См/см, в зависимости от условий получения [14].

В данной работе для расчета проводимости слоя оксида тантала были использованы результаты электрохимических измерений методом циклической вольтамперометрии и импедансометрии. Измерения проводили по трехэлектродной схеме в растворе (0.5 М) серной кислоты с хлорсеребряным электродом сравнения и иридий-титановым противоз электродом.

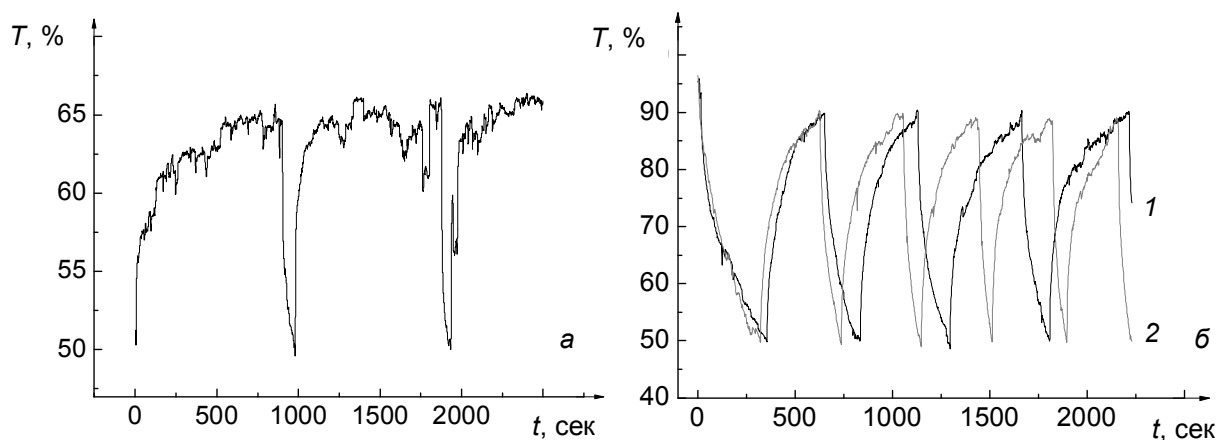


Рис. 4. Динамика окрашивания и обесцвечивания слоев NiO, полученных без добавления водорода (а) и с добавлением водорода в процессе осаждения (б): парциальное давление H_2 0.11 Па (1) и 0.19 Па (2). Потенциал ± 1 В

Для сравнения были получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) образцов стекло/ $ZnO:Ga/WO_3$ и стекло/ $ZnO:Ga/WO_3/Ta_2O_5$ у которых толщина слоев WO_3 и Ta_2O_5 составляла 400 нм. Вид и характер кривых ЦВА практически совпал с ходом кривых, приведённых в литературе [15]. Сравнение кривых для образцов, покрытых оксидом тантала и без него, показало существенное уменьшение токов восстановления и окисления WO_3 за счёт более низкой электропроводности оксида тантала, которая из этого сопоставления была оценена и равнялась $1.56 \cdot 10^{-7}$ См/см. Значения удельной проводимости, полученные методом импедансной спектроскопии, составили $4 \cdot 10^{-6}$ См/см, что вполне согласуется с величиной, рассчитанной методом ЦВА и литературными данными.

На основе полученных данных было изготовлено электрохромное устройство со структурой стекло/ $ZnO:Ga$ (1500 нм)/ WO_3 (200 нм)/ Ta_2O_5 (600 нм)/NiO (150 нм)/ $ZnO:Ga$ (1500 нм). На рис. 2 приведен характерный спектр пропускания в видимом диапазоне длин волн электрохромного покрытия в максимально обесцвеченном состоянии. Прозрачность на длине волны 550 нм составляет $\sim 77\%$. Видно, что в данном состоянии цвет покрытия близок к «нейтральному» серому в большей части видимого диапазона.

Динамика окрашивания и обесцвечивания электрохромного покрытия в зависимости от приложенного потенциала показана на рис. 5. Видно, что в полностью твердотельном устройстве процесс обесцвечивания происходит на порядок быстрее, чем окрашивания, и оба этих процесса ускоряются в 2 раза при увеличении приложенного потенциала от ± 2 до ± 6 В. Зависимость скорости изменения прозрачности покрытия от напряжения может быть связана с недостаточно низким поверхностным сопротивлением проводящих электродов. Поэтому снижая поверхностное сопротивление слоев $ZnO:Ga$ можно уменьшить время окрашивания и обесцвечивания ЭП. Также необходимо увеличивать количество связанного водорода при осаждении слоев Ta_2O_5 и NiO поскольку видно, что при испытании электрохромных слоев в жидком водном электролите, где количество водорода существенно больше, интенсивность и скорость их окрашивания выше чем в полностью твердотельном устройстве.

Динамика окрашивания ЭП должна определяться его областью применения. Если в автомобильной промышленности изменение прозрачности покрытия должно происходить в течение нескольких секунд, то в архитектурных применениях этот процесс может достигать и нескольких минут.

В нашем случае диапазон изменения прозрачности электрохромного покрытия составляет примерно 38-78 %. Это довольно близко к значениям характерным для типовых электрохромных устройств, у которых верхний предел пропускания видимой области спектра достигает 50-70%, а

нижний – 10-25 %. Тем не менее, даже эти значения могут быть существенно улучшены после проведения дополнительных экспериментов по оптимизации технологии осаждения покрытия.

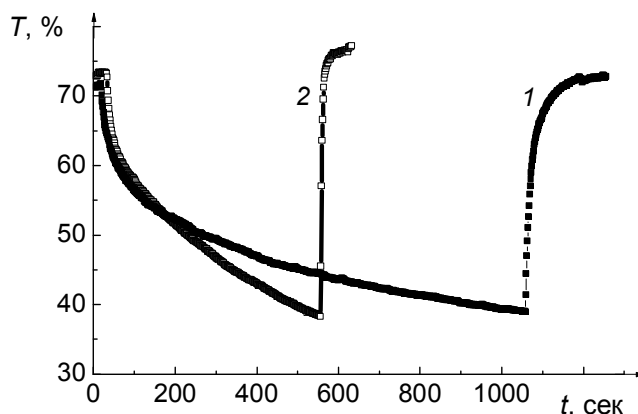


Рис. 5. Динамика окрашивания и обесцвечивания электрохромного покрытия ZnO:Ga/WO₃/Ta₂O₅/NiO/ZnO:Ga в зависимости от приложенного потенциала: 1 – ± 2 В, 2 – ± 6 В

Заключение

Изготовлено полностью твердотельное электрохромное устройство со структурой стекло/ZnO:Ga/WO₃/Ta₂O₅/NiO/ZnO:Ga методом магнетронного осаждения и исследованы его оптические и электрофизические свойства. Для каждого из слоев определены оптимальные условия осаждения, что в частности позволило получить удельное сопротивление проводящих слоев $4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, протонную проводимость твердотельного электролита $10^{-6} - 10^{-7}$ См/см при высокой прозрачности (~ 90 %) всех слоев структуры. Полученное покрытие имеет прозрачность в обесцвеченном состоянии 78%. При потенциале 6 вольт время окрашивания покрытия до состояния с прозрачностью 38 % составляет ~ 550 секунд. Обесцвечивание покрытия занимает 80 секунд. Свойства электрохромного покрытия вполне отвечают основным требованиям к так называемым «интеллектуальным» светопрозрачным конструкциям, разрабатываемым в последнее время с целью повышения энергоэффективности зданий, а технология его осаждения не имеет принципиальных ограничений по масштабируемости на образцы площадью до нескольких квадратных метров.

Авторы благодарят А.И. Сапрыкина и С.Ю. Вильчека (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за исследования проводимости слоев Ta₂O₅ методами циклической вольтамперометрии и импедансометрии.

Работа была выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (ГК № 6880р/9536).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реутов Б.Ф., Слепцов В.В., Пыжов И.Н., Арбузов В.В. // М.: ЗАО «Фабрика офсетной печати». – 2002. – Вып. 1 (4). – 48 с.
2. Granqvist C. G. // Solar Energy Mater. Solar Cells. – 2000. V. 60. – P. 201-262.
3. Deb S. K., Shaw R. F. // US Patent 3,521,961. – 1970.
4. Bedja I., Hotchandani S., Carpentier R., Vinodgopal K., Kamat P. V. // Thin Solid Films. – 1994. – V. 247. – P. 195-200.
5. Zhang Y., Wessel S. A., Colbow K. // Thin Solid Films. – 1990. – V. 185. – P. 265-277.
6. Asrhit P. V. // SPIE Proceedings Series, Colorado – 1999. – V. 3789. – P. 158-169.
7. Kaneko H., Nishimoto S., Miyake K., Suedomi N. J. // Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – P. 2526-2534.
8. Mo Y., Dillon R. O., Snyder P. G. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – V. 17. – P. 2933-2938.
9. Slade R. C. T., Barker J., Halsted T. // Solid State Ionics. – 1997. – V. 24. – P. 147-153.
10. Zakharov A. N., Oskomov K. V., Sochugov N. S. // Proc. of 9th Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk. – 2008. – p. 572-575.
11. Rabotkin S. V., Zakharov A. N., Soloviev A. A., Sochugov N. S. // Proc. of 10th Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk. – 2010. – p. 636-639.
12. Miyake K., Kaneko H., Sano M. and Suedomi S. // J. Appl. Phys. – 1984. – V. 55. – P. 2747-2753.
13. Гаврилюк А. И., Секушин Н. А. // Л.: Наука. – 1990. – 112 с.
14. Duggan M. J., Saito T., Niwa T. // Solid state ionics. – 1993. – V. 62. – № 1-2. – P. 15-20.
15. Kazuki Tajima, Yasusei Yamada, Shanhu Bao, Masahisa Okada, Kazuki Yoshimura // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. 602-605.