

УДК 537.521

ВЛИЯНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ПЛАЗМЫ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА W-СЛОЕВ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МОДУЛЕЙ

© 2022 г. В. В. Кравченко^{а, *}, Д. П. Княжев^а, Д. Д. Бернт^{а, b}, А. А. Писарев^b

^аАО “Октоглас”, Пресненская наб. 12, э.23п.П, Москва, 123112 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш. 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: v.kravchenko@octoglass.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

Рассмотрены процессы деградации тонкопленочных электрохромных модулей в ходе их циклирования, связанные с блистерообразованием в PVD-осаждаемых оксидных слоях вольфрамовых электродов. Показано, что блистерообразование связано с накоплением в вольфрамовых пленках радикальных компонент из нижележащих слоев тонкопленочной структуры модулей. Проведена по средствам термодесорбционной спектроскопии оценка проницаемости керамических вольфрам-оксидных слоев в зависимости от их стехиометрии и предложены пути улучшения циклической устойчивости вольфрамовых слоев через их реакционное осаждение из плазмы магнетронного разряда в условиях дефицита реакционной компоненты смеси рабочих газов.

Ключевые слова: оксид вольфрама, нитрид алюминия, электрохромные устройства, реакционное магнетронное распыление, термодесорбционная спектроскопия

DOI: 10.56304/S2079562922010213

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день все большее распространение получают электрохромные модули (ЭХМ) — устройства, изменяющие интегральную интенсивность пропускания электромагнитного излучения определенного диапазона длин волн под действием прикладываемого напряжения величиной, как правило, в несколько вольт. Они находят применение в таких прикладных областях, как фасадное и интерьерное остекление архитектурных объектов и транспортных средств, защита предметов искусства и культурного наследия, в качестве быстродействующих оптических затворов-заслонок в прецизионном оптическом и спектрофотометрическом оборудовании [1–3]. Распространенной конструкцией ЭХМ является многослойная тонкопленочная система, переключение состояния которой происходит за счет интеркаляции носителей заряда между двумя электродными слоями через электролит [4, 5], а часто применяемым электрохромным электродом-акцептором является слой оксида вольфрама, как правило осаждаемого в стехиометрии WO_3 реакционным распылением металлической мишени в $Ag + O_2$ плазме магнетронного разряда [6, 7]. Ключевым достоинством вольфрама и его оксидов в качестве

электродного электрохромного материала является равномерный спектр величины его коэффициента экстинкции в окрашенном состоянии практически во всем видимом диапазоне длин волн, за счет чего достижимы нейтрально-серые оттенки окрашивания ЭХМ в черный цвет [8–10].

Зачастую, однако, ЭХМ с WO_3 электродом-акцептором деградируют при их циклическом переключении между оптическими состояниями с образованием кластеров белесых точечных дефектов в слоевой структуре [11]. Механизм данного явления, однако, практически не изучен в современной литературе, как и возможные средства его предотвращения. Целью данной работы было изучение процессов деградации тонкопленочных электрохромных модулей в ходе их циклирования на предмет возможностей снижения интенсивности их протекания для увеличения среднего эксплуатационного времени жизни ЭХМ.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по ионно-плазменному осаждению покрытий проводились на промышленной вакуумной магнетронной установке УВМ-1600. В качестве подложек выступали пластины натрий-силикатного стекла толщиной 4 мм с проводящим

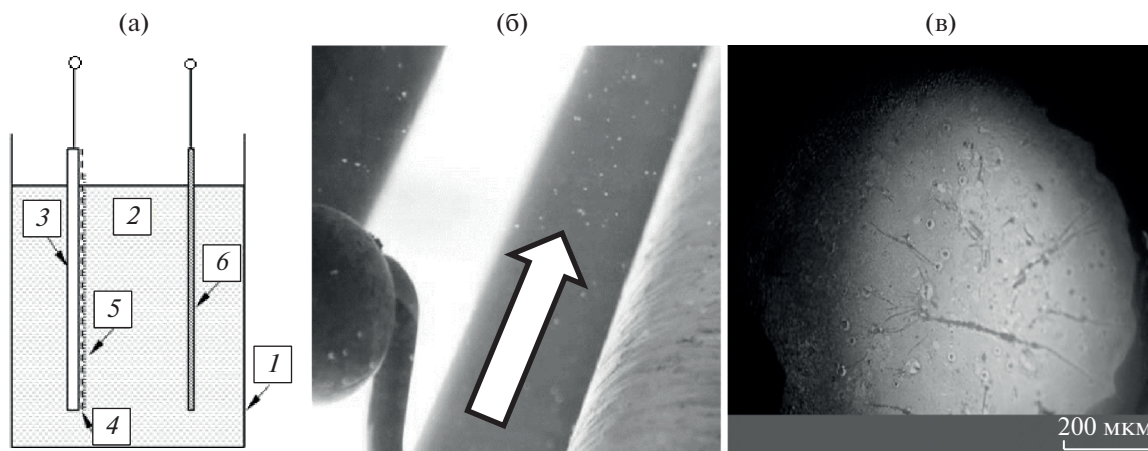


Рис. 1. (а) Схема испытательного стенда для ресурсных испытаний ЭХ-ячейки: 1 – стеклянная чашка, 2 – электролит (раствор перхлората лития), 3 – стеклянная подложка с проводящим стеклом FTO (4), 5 – пленка электрохромного электрода, 6 – металлический контр-электрод; (б) внешний вид кластеров белесых точечных дефектов в структуре ЭХМ по результатам циклирования; (в) оптическая микроскопия индивидуального точечного дефекта.

ТСО-слоем (прозрачным токопроводящим оксидом) FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) и дополнительным барьерным слоем AlN марки NSG TEC-15 (поверхностное омическое сопротивление подложки составляло $R_{\text{sq}} \sim 15 \text{ Ом}/\square$), толщиной 2 мм и размером $100 \times 100 \text{ мм}$. В качестве подготовки подложек образцов к осаждению покрытий осуществлялась их очистка в деионизованной воде, нагретой до температуры 65°C , с последующей просушкой осушенным сжатым воздухом. Прогрев подложек в ходе осаждения не осуществлялся.

Распыляемой мишенью для осаждения WO_3 электродного слоя служил сдвоенный планарный металлический катод GfE W $1500 \times 270 \times 9 \text{ мм}$ с чистотой $2\text{N}5 = 99.5\%$ (G1239), типом контактной поверхности M3750QVL (основание из нержавеющей стали, материал мишени нанесен термическим напылением) и размером микропор $< 2.5 \text{ мкм}$.

Напыление осуществлялось реакционным физическим осаждением из плазмы DC магнетронного разряда в смешанной $\text{Ag} + \text{O}_2$ атмосфере рабочих газов, распылительной составляющей которой выступал аргон, напускавшийся постоянным потоком 800 sccm , а реакционной – кислород, напускавшийся постоянным потоком 600 sccm . Мощность горения разряда поддерживалась одинаковой для всех экспериментов и составляла 4 кВт. Толщина осажденного покрытия во всех экспериментах составляла 320 нм и контролировалась через время экспозиции подложки с оценкой, осуществлявшейся с использованием АСМ.

Спектрофотометрия полученных образцов осуществлялась в режиме пропускания на UV/VIS/IR спектрометре PerkinElmer Lambda 950 в рабочем диапазоне длин волн 350–1100 нм. Для определения топографии покрытий использовался атом-

но-силовой микроскоп Bruker FastScan AFM с кантилевером из нитрида кремния (кремниевый наконечник диаметром $\sim 1 \text{ нм}$), работающим в режиме пиковой нагрузки. Элементный анализ особенностей поверхности покрытий осуществлялся посредством РЭМ/ЭДС с использованием электронного микроскопа VEGA3 Tescan, оснащенного модулем для энергодисперсионной спектроскопии Oxford Instruments Xplore EDS.

Термодесорбционная спектроскопия образцов осуществлялась на установке ТДС-Стенд НИЯУ МИФИ [12]. Нагрев образца в ходе анализа осуществлялся омически при помощи W-нити, его линейность обеспечивалась системой пропорционально-интегрально-дифференцирующего (ПИД) регулирования. Температура образца контролировалась посредством W–Re-термопары. Предельная температура омического нагрева образцов составляла 1350 К и ограничивалась мощностью блока питания нагревательной системы.

Сборка ЭХМ для проведения ресурсных испытаний после осаждения тонкопленочных электродных слоев осуществлялась путем соединения подложек с комплементарными электродами через промежуточных полимерный электролитический слой, содержащий перхлорат лития в качестве электролита в полимерной матрице “Акролат-18”. Кроме того, для локализации слоя проявления дефектов осуществлялось циклирование индивидуальных электродных слоев в открытой электрохромной ячейке с раствором перхлората лития в качестве электролита, схема которой представлена на рис. 1а.

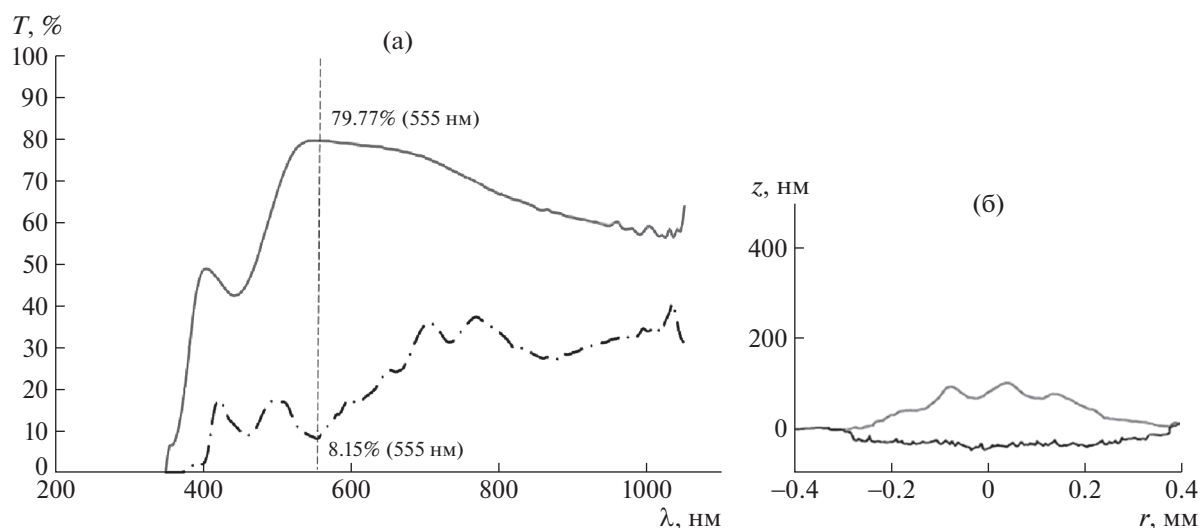


Рис. 2. Спектр пропускания ЭХМ в обесцвеченном (сплошная линия) и окрашенном (пунктирная линия) состояниях (а); а также АСМ-профилометрия поверхности образца циклированной ЭХ-ячейки в области дефекта (серая линия – профиль поверхности; черная линия – уровень компенсации шума без привязки к оси ординат) (б).

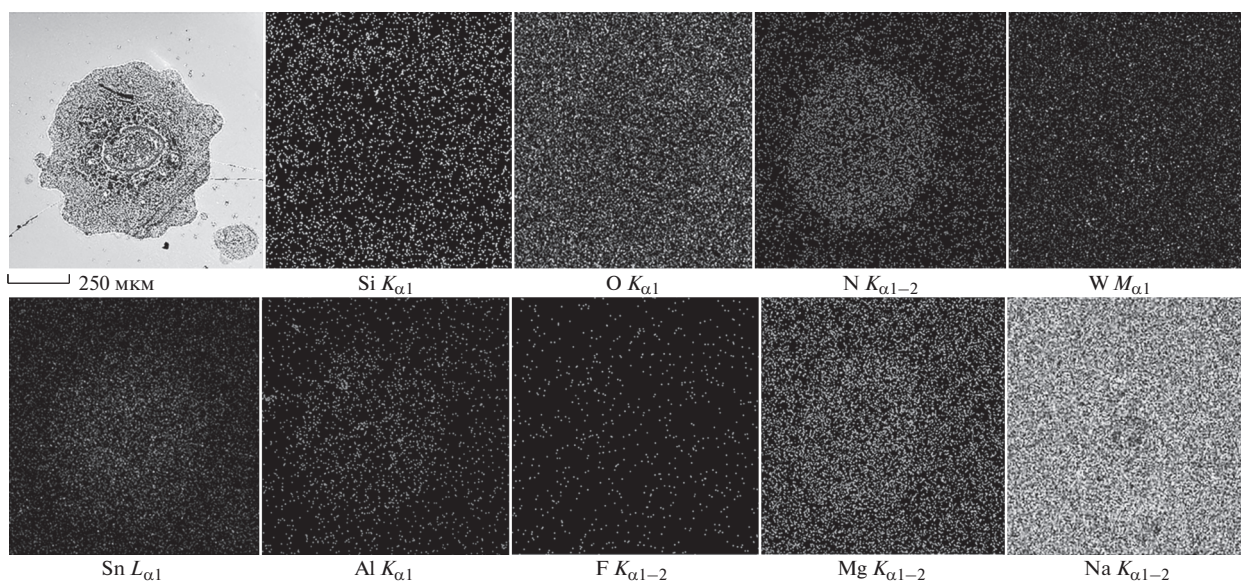


Рис. 3. Элементное ЭДС-картографирование поверхности W-электрода, осажденного поверх ТСО-покрытия на стекле NSG “ТЕС”, в области дефекта.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклирование электрохромной ячейки в среде жидкого электролита позволило локализовать дефекты непосредственно в W-электроде. На рис. 1б и 1в показан их внешний вид, а также оптическая микроскопия индивидуального дефекта соответственно, для случая циклирования ЭХ-ячейки с W-электродом на протяжении 12000 последовательных переключений оптического состояния в соответствии с ASTM E2141. Спектры

пропускания как ЭХ-ячейки, так и ЭХМ в сборе в обесцвеченном и окрашенном состояниях (рис. 2а) при этом не демонстрируют разрешимого изменения на протяжении всего циклического испытания.

При этом АСМ-профилометрия (рис. 2а) и элементный РЭМ/ЭДС-анализ поверхности (рис. 3) W-электрода в области дефекта показали, что дефекты представляют собой блистеры с повышенной концентрацией в них компонент подлежащей электроду прозрачной токопроводящей ке-

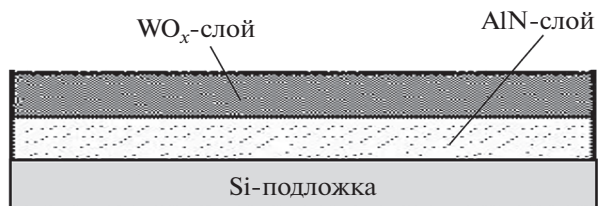


Рис. 4. Слоевая последовательность образца части осаждаемой из плазмы электрохромной структуры вплоть до W слоя включительно.

рамики (ТСО-слоев на стеклянной подложке и вспомогательных им тонких барьерных диэлектриков) — прежде всего Sn, Al и N, а также, в меньшей степени, Na и Mg из подложки.

Для ТДС-анализа были подготовлены образцы части осаждаемой из плазмы электрохромной структуры вплоть до W слоя включительно, нанесенной поверх подложки из монокристаллического кремния (рис. 4). При этом слой WO_x варьировавшейся в рамках экспериментальной серии стехиометрии наносился реакционным физическим осаждением из плазмы DC магнетронного разряда с параметрами процесса осаждения, аналогичными изложенным выше, и при потоке напуска O_2 в диапазоне 0–600 sccm с шагом в 100 sccm в рамках серии. В свою очередь подлежащий вольфрамовому слою барьерный слой нитрида алюминия наносился путем реакционного физического осаждения из плазмы AC магнетронного разряда ($\omega = 37$ кГц) при распылении сдвоенного планарного металлического катода UVTM Sputtering Materials Al (литая цельноалюминиевая мишень чистой 2N5 = 99.5%, размер микропор <2.5 мкм). В качестве рабочего газа использовалась смесь $Ar + N_2$, причем потока напуска Ar был постоянен и составлял 1000 sccm, а поток напуска N_2 регулировался для поддержания работы в режиме частичного отравления мишени по цепи обратной связи с блоком контроля характеристической эмиссии плазмы и составлял порядка 400 sccm. Мощность горения разряда при осаждении AlN составляла 3 кВт для всех экспериментов, а толщина осаждаемого слоя — порядка 17 нм (контролировалась через время экспозиции подложки с оценкой, осуществлявшейся с использованием АСМ).

Спектры термодесорбции 14, 16, 28, 32 и 40 масс для стехиометрического WO_3 и субоксида вольфрама представлены на рис. 5. Для случая всех масс за исключением 40 первый пик десорбции наблюдается у субоксида вольфрама при меньшей температуре нагрева по сравнению с пленкой WO_3 . Кроме того, за исключением 32 массы,

интенсивность первых пиков десорбции для субоксида превышает таковую для WO_3 более чем в 1.5–2 раза, в т.ч., и в случае десорбции атомарного и молекулярного азота из слоя AlN сквозь пленку оксида вольфрама.

Таким образом, можно предположить в целом худшую проницаемость стехиометрических WO_3 пленок по сравнению с оксидом вольфрама, осажденном в субстехиометрическом состоянии при дефиците реакционной компоненты смеси рабочих газов в ходе PVD.

Было предположено, что худшая диффузионная проницаемость WO_3 пленок приводит к накоплению под ними радикальных компонент подлежащих слоев, транспорт которых обусловлен термическими и электрохимическими процессами восстановления материалов в ходе эксплуатации ЭХМ. Агрегация накопленного вещества приводит к образованию наблюдаемых блистеров. Осаждение W–O пленки в субстехиометрическом состоянии должно минимизировать эффект накопления радикалов и способствовать лучшей циклической стабильности ЭХМ.

Данное предположение было подтверждено снижением на свыше 95% концентрации точечных дефектов по итогам 50000 циклов переключения ЭХМ с W–O электродом, осажденным при в 3 раза сниженном соотношении потоков напуска O_2/Ar , по сравнению с требующимся для работы в режиме полного отравления мишени (рис. 6).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было выявлено влияние проницаемости осажденных из плазмы магнетронного разряда оксидных вольфрамовых электродных слоев ЭХМ по отношению к диффузии сквозь них компонент нижележащей тонкопленочной структуры на результирующую стабильность ЭХМ в ходе циклической эксплуатации, а также способ обеспечения повышенной циклической устойчивости тонкопленочных ЭХМ.

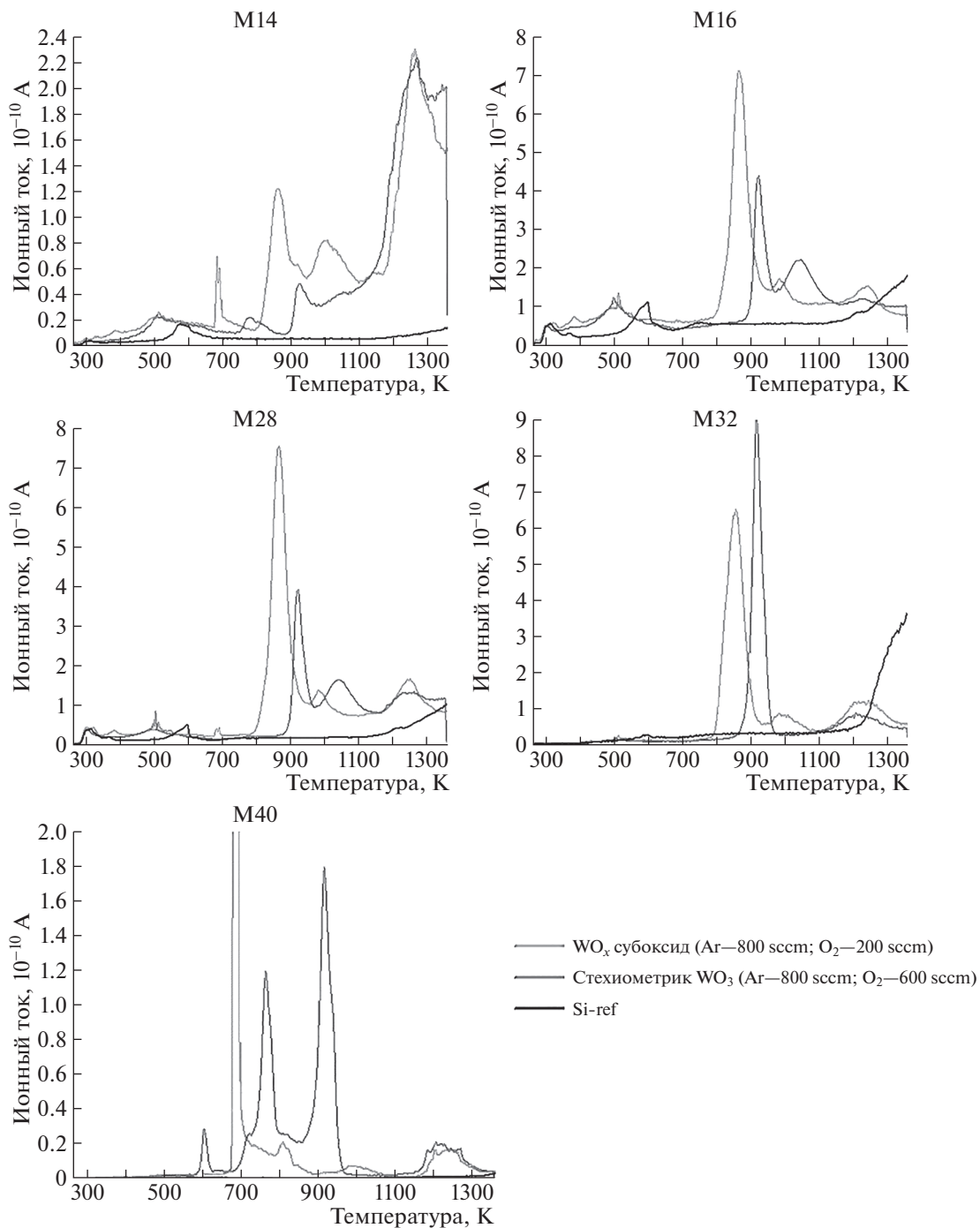


Рис. 5. Спектры термодесорбции соответствующих масс (указано над графиками) для стехиометрического WO_3 (осажден при 800 sccm напуска Ar и 600 sccm напуска O_2) и субстехиометрического WO_x (осажден при 800 sccm напуска Ar и 200 sccm напуска O_2).

На основании проведенных серий экспериментов были определены режимы реакционного осаждения субстехиометрических W—O слоев ЭХМ при частично-отравленном состоянии распыляемых мишеней, позволяющие добиться повыше-

ния в 2 раза их проницаемости по отношению к азоту из нижележащего AlN слоя.

Была изготовлена опытная партия ЭХМ со стехиометрическими WO_3 и субоксидными W—O электродными слоями. Тестирование ее в рамках оцен-

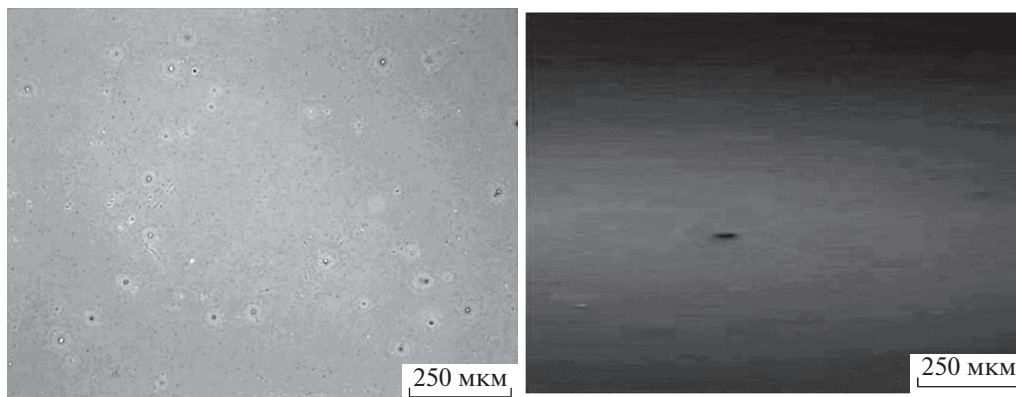


Рис. 6. Сравнительная оптическая микроскопия поверхности образцов ЭХМ – со стехиометрическим W–O электродом-акцептором (слева; 600 sccm O₂) и с W–O электродом, осажденным при в три раза сниженном соотношении потоков напуска O₂/Ar (справа; 200 sccm O₂), после 50 000 переключений оптических состояний.

ки циклической стабильности по ASTM E2141 продемонстрировало снижение на свыше 95% концентрации точечных дефектов по итогам 50000 циклов переключения ЭХМ с W–O электродом, осажденным при в 3 раза сниженном соотношении потоков напуска O₂/Ar, по сравнению с требующимся для осаждения стехиометрического WO₃.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Ю.М. Гаспаряну и В.С. Ефимову, НИЯУ МИФИ, за проведение ТДС анализов образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Somani P.R., Radhakrishnan S.* // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 77. P. 117.
2. *Mehmood A., Long X., Haidry A.A., Zhang X.* // Ceram. Int. 2020. V. 46 (15). P. 23295.
3. *Raugh R.D.* // Electrochim. Acta. 1999. V. 44 (18). P. 3165.
4. *Nguyen T.H.Q. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 377. P. 138065.
5. *Ly X., Yang Y., Xu L., Li J., Xu Z., Zhu R., Wright D.S., Zhang C.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 156. P. 104737.
6. *Chuan L., Hsieh J.H., Su T.Y., Wu P.L.* // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 373.
7. *Granqvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. 1995. Amsterdam: Elsevier. P. 114.
8. *Louloudakis D. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 376. P. 138049.
9. *Chang C.-M. et al.* // Sol. Energ. Mater. Sol. Cells. 2021. V. 223. P. 110960.
10. *Zeng J., Wang Y., Rajan K., Xiao Z., Sagar R., Liu P.* // Sol. Energ. Mater. Sol. Cells. 2021. V. 226. P. 111070.
11. *Laurinavichyute V.K. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 99. P. 102.
12. *Efimov V.S., Gasparyan Y.M., Pisarev A.A.* // J. Surf. Invest: X-ray Synchrotr. Neutron. Tech. 2013. V. 7. No. 3. P. 472.

Magnetron Plasma Sputter Deposited W-Layers Permeability Influence on the Cycling Stability of Thin Film Electrochromic Modules

V. V. Kravchenko^{1, *}, D. P. Knyazhev¹, D. D. Bernt^{1, 2}, and A. A. Pisarev²

¹"Octoglass" JSC, Moscow, 123112 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: v.kravchenko@octoglass.ru

Received July 5, 2021; revised July 12, 2021; accepted July 14, 2021

Abstract—The processes of thin film electrochromic modules degradation during their cycling through the formation of blisters within the PVD sputtered tungsten oxide electrode layers are considered. The formation of blisters is shown to be caused by the retention of radical components transported into the tungsten films from the underneath layers of the module's layerstack. Permeability of the ceramic tungsten-oxide layers of varying stoichiometry is studied by the means of thermal desorption spectroscopy and the ways for increasing the cycling sustainability of tungsten layers through their reactive magnetron PVD in deficiency of reactive component of working gas mixture are proposed.

Keywords: tungsten oxide, aluminum nitride, electrochromic devices, reactive magnetron sputtering, thermal desorption spectroscopy