

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ, ПУЧКОВ ЧАСТИЦ И ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

УДК 539.231

ОМИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ НАПРЯЖЕНИЯ НА ПРОЗРАЧНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МОДУЛЕЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПЛАЗМЫ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА, ПРИ ИХ ОКРАШИВАНИИ

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

^аАО “Октогласс”, Москва, 123112 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: k.novikova@octoglass.ru,

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

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Рассмотрены процессы, влияющие на омические потери напряжения на границе реакционно осажденных из плазмы магнетронного разряда тонкопленочных оксидных $\text{SnO}_2\text{:F}$ электродов и полимерного электролита внутри ячеек электрохромных устройств. Выявлена зависимость регистрируемого полного омического сопротивления устройства от величины совокупного накопленного в ходе его окрашивания заряда. Проведена оценка влияния площади устройства на вклад в его полное омическое сопротивление от сопротивления непосредственно тонкопленочных оксидных электродов. Предположение о присутствии случайного количества носителей заряда ЭХУ на поверхности его электродов в начальный момент процесса окрашивания, также привносящего вклад в начальное омическое сопротивление устройства, подтверждено посредством независимой импедансной спектроскопии электролитического слоя.

Ключевые слова: прозрачные тонкопленочные оксиды, F-легированный оксид олова, электрохромные устройства, реакционное магнетронное распыление, импедансная спектроскопия

DOI: 10.56304/S2079562922030332

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 заслонок в прецизионном оптическом и спектрофотометрическом оборудовании [1–3]. Распространенной конструкцией ЭХМ является многослойная тонкопленочная система, состоящая из электролитического слоя, в котором органический электрохромный материал растворен в полимерной матрице электролита, и окружающих его двух электродных слоев, изготовленных из прозрачных токопроводящих оксидов (ТСО –

transparent conductive oxides). Переключение состояния такой системы происходит за счет активации электрохромных материалов в ходе их электрохимической окислительно-восстановительной реакции при вызванном разностью потенциалов между электродами транспорте ионов [4, 5]. Часто применяемым материалом прозрачных электродов служит пленка F-легированного оксида олова $\text{SnO}_2\text{:F}$ [6], как правило осаждаемого реакционным распылением мишени в $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{CF}_4$ плазме магнетронного разряда [7].

Одной из проблем эксплуатации ЭХУ является риск превышения окислительно-восстановительного потенциала полимерных компонент системы, приводящего к необратимой деградации качеств электрохромного изменения интегрального светопропускания устройства в видимом диапазоне длин волн – т.н. “окрашивания” [4, 8–10]. С другой стороны, поддержание наибольшего допустимого управляющего напряжения обеспечивает наивысшую скорость окрашивания. Кроме того, недостаточное для активации реакции

окрашивания электрохромных компонент на напряжение на границе электрод/полимер будет приводить к неполному окрашиванию ЭХУ по площади его поверхности – т.н. “эффект ириса” [11, 12]. В результате, для поддержания максимального безопасного управляющего напряжения необходимо иметь возможность учитывать падение потенциала от источника питания ЭХУ на границе полимерных слоев с неорганическими электродами в ходе окрашивания. Механизмы возникновения омических потерь в ЭХУ, однако, практически не изучены в современной литературе. Целью данной работы было изучение механизмов возникновения омических потерь на границе реакционно осажденных из плазмы магнетронного разряда тонкопленочных оксидных FTO электродов и полимерного электролита внутри ячеек электрохромных устройств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по ионно-плазменному осаждению покрытий проводились на промышленной вакуумной магнетронной установке УВМ-1600. В качестве подложек выступали пластины натрий-силикатного стекла толщиной 2 мм и различных размеров: А6, А4 и А2. 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 SnO_2 :F слоев служил сдвоенный планарный металлический катод GfE Sn 1500 × 270 × 6 мм с чистотой 2N5 = 99.5% (G1239), типом контактной поверхности M3750QVL (основание из нержавеющей стали, материал мишени нанесен термическим напылением) и размером микропор <2.5 мкм.

Напыление осуществлялось реакционным физическим осаждением из плазмы импульсного (20 кГц) магнетронного разряда постоянного тока в смешанной $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{CF}_4$ атмосфере рабочих газов, распылительной составляющей которой выступал аргон, напускавшийся постоянным потоком 104 см³/мин, а реакционных – кислород и тетрафторметан, потоки напуска которых варьировались в рамках серии экспериментов. Мощности горения разряда поддерживалась одинаковой для всех экспериментов и составляла 1 кВт. Толщина осажденного покрытия во всех экспериментах составляла 270 нм и контролировалась через время экспозиции подложки с оценкой, осуществлявшейся с использованием атомно-силовой микроскопии.

Электрохромная (ЭХ) матрица электролитического слоя изготавливалась путем замешива-

ния в органический электролит (пропилен карбонат) электрохромных компонент, после чего полученная смесь инжестировалась под давлением в предварительно собранный из двух образцов стекла с FTO покрытием стеклопакет (электродные слои обращены внутрь пакета), а затем подвергалась УФ-стабилизации.

Топология поверхности FTO слоев анализировалась с использованием сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) Zeiss LEO SUPRA 25, снабженного ЭДС модулем для проведения элементного анализа.

Сопротивление ЭХ-матрицы определялось методом импедансной спектроскопии на потенциостате Р-40Х (Electro Chemical Instruments, Россия) в интервале частот 100 Гц–1 МГц на симметричных ячейках углерод/ЭХ-матрица/углерод с активной площадью 1 см² при 30°C. Сопротивление образцов электрохромных модулей определялось из годографов импеданса по высокочастотной отсечке на оси активных сопротивлений. Поверхностное сопротивление, а также холловская подвижность и концентрация носителей заряда электродных FTO слоев оценивались с использованием бесконтактного стратометра NAGY RSQ-2N.

Спектрофотометрия полученных образцов осуществлялась в режиме пропускания на UV/VIS/IR спектрометре PerkinElmer Lambda 950 в рабочем диапазоне длин волн 250–2500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрические качества осажденных при различном соотношении потоков напуска реакционных компонент смеси рабочих газов CF_4/O_2 слоев SnO_2 :F-покрытия, а также спектры их пропускания представлены на рис. 1. Можно заметить, что повышение парциальной доли CF_4 по отношению к O_2 в смеси рабочих газов, а следовательно, и легирующей компоненты F по отношению к атомам кислорода в составе осажденного покрытия, способствует повышению концентрации носителей заряда в пленке, наряду со снижением ее интегрального светопропускания в видимом диапазоне длин волн. Наряду с этим, на графике холловской подвижности носителей заряда в пленке, как функции от парциального баланса напуска CF_4/O_2 , наблюдается экстремум, соответствующий минимально достигнутому поверхностному сопротивлению покрытия. Это связано с тем, что обеспечение, путем легирования SnO_2 фтором, слоя свободными носителями заряда нивелируется с ростом числа присутствующих в структуре покрытия атомов F, служащих по отношению к носителям заряда рассеивающими центрами [13]. Дальнейшие эксперименты проводились с использованием оптимальных с

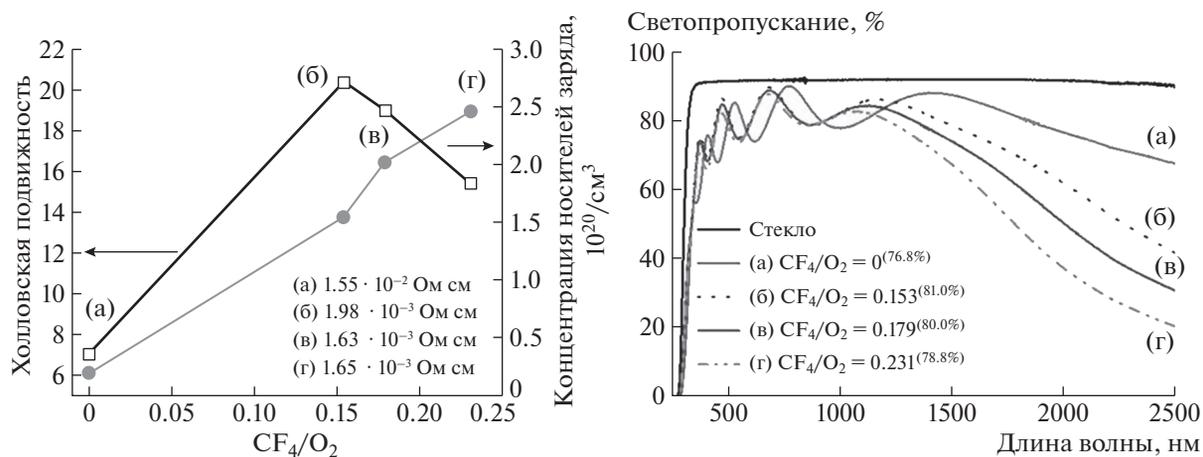


Рис. 1. Электрические качества (слева) и спектры пропускания (справа) FTO слоев, осажденных при различном парциальном составе реакционной газовой смеси.

точки зрения наименьшего поверхностного сопротивления образцов электродных покрытий, осаждавшихся при соотношении потоков напуска реакционных компонент газовой смеси CF_4/O_2 равном 0.179.

Совокупное сопротивление рассматриваемой электрохромной ячейки складывается из поверхностного сопротивления электродных слоев ($R_{\text{ТСО}}$), сопротивления электрохромного полимера ($R_{\text{полимер}}$), а также сопротивления на границе электрод/электролит (R_b), возникающего вследствие того, что под действием приложенной разности потенциалов катионные и анионные электрохромные компоненты, растворенные в полимере, упорядочиваются вдоль соответствующих электродов, создавая паразитный, экранирующий управляющее напряжение $U_{\text{упр}}$, потенциал [14]. Таким образом, из закона Ома для участка цепи, потенциал электрохимической реакции на границе электрод/электролит в некоторой точке на поверхности ЭХМ в некоторый момент времени в процессе переключения t может быть вычислен по формуле:

$$U_b = U_{\text{упр}} \frac{R_b(t)}{R_{\text{ТСО}} + R_b(t) + R_{\text{полимер}}}. \quad (1)$$

С помощью стационарных кривых годографа импеданса фиксировалось начало окрашивания и полное окрашивание ЭХМ, измерения проводились при управляющем напряжении 1 В. По полученным данным можно оценить полное сопротивление R ЭХМ разного размера (рис. 2а). Как и предполагалось исходя из изложенных выше соображений, полное регистрируемое сопротивление ЭХМ возрастает по мере окрашивания устройства (рис. 2б), что соответствует стадии интенсивной переориентации заряженных электрохромных компонент полимерного слоя относи-

тельно границы электрод/электролит, выходя на плато по мере достижения максимальной глубины тонирования (рис. 2в) — т.е. когда падение управляющего напряжения на возросшей компоненте сопротивления R_b превышает величину потенциала активации электрохромного материала. Было обнаружено, что как конечное ($R_{\text{кон}}$), так и начальное полное сопротивление $R_{\text{нач}}$ ЭХУ зависит от рабочей площади поверхности его электродных слоев (рис. 2г).

Было выдвинуто предположение, что это может быть связано с неоднородностью толщины, а также структурной целостности TCO слоев (и, как следствие, величины их поверхностного сопротивления по поверхности подложки) в области проекции зоны наиболее интенсивного распыления мишени магнетронным разрядом (т.н. “рейстрек”) на подложку с уменьшением размера подложки — т.е. когда область проекции рейстрека занимает все большую долю общей площади поверхности подложки. Данные геометрические эффекты наблюдались, например, в [15–17], а также при осаждении $\text{SnO}_2:\text{F}$ слоев на использованном в описываемых экспериментах оборудовании (рис. 3а). Подобная, представленная на рис. 3а существенная неоднородность, визуально выявляемая на этапе тестирования электрохромных свойств собранного устройства, показывала, что в проекции области распыления магнетронного разряда на подложку нарушена кристаллическая структура или стехиометрия осажденного покрытия. Подобный эффект был вызван ионной бомбардировкой поверхности подложки в проекции максимальной плотности магнетронного разряда. Длина свободного пробега ионов в представленном случае (давление смеси рабочих газов в камере осаждения 10^{-3} торр) составляла ~ 30 см. Таким образом, данный эффект нивелировался

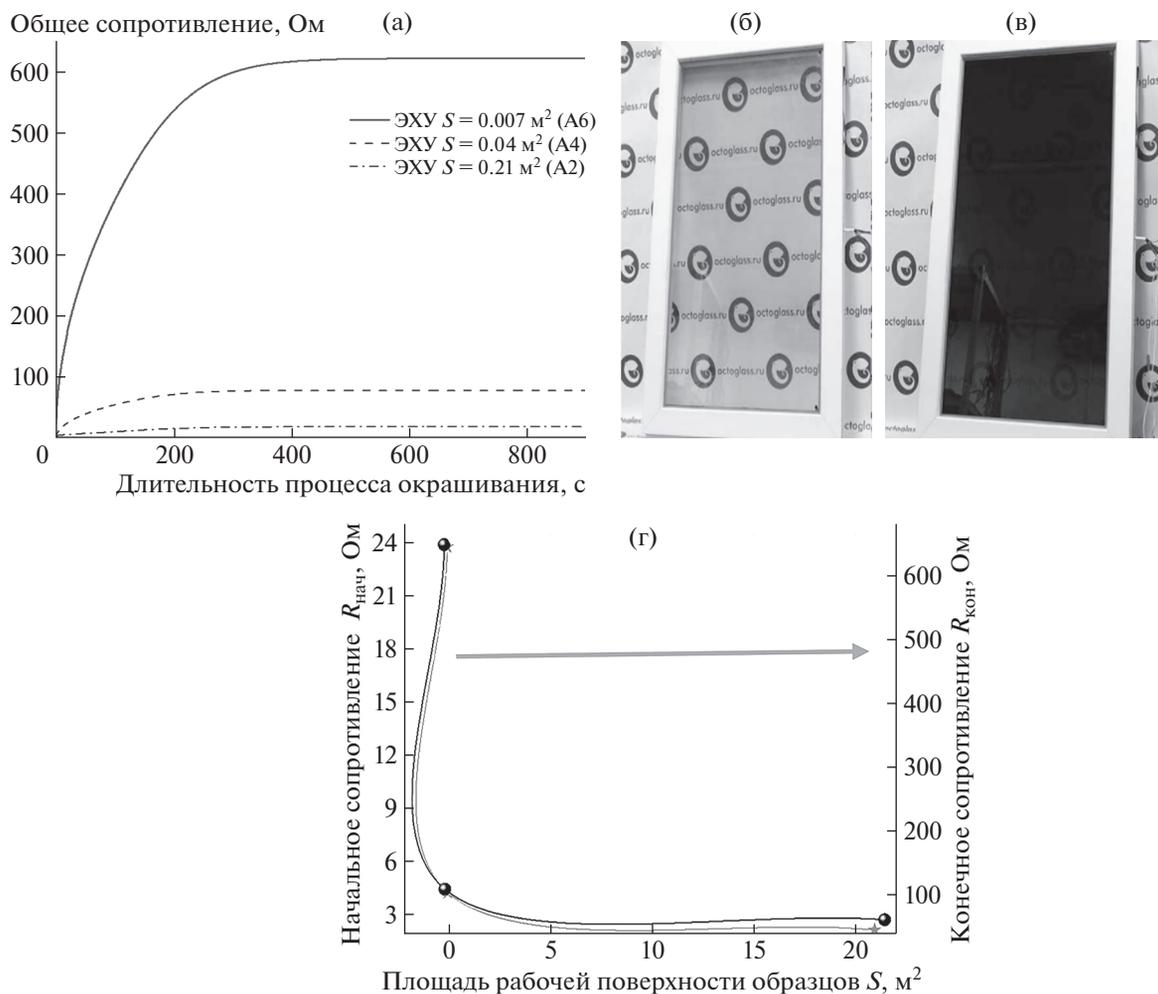


Рис. 2. Графики полного сопротивления R ЭХМ различных размеров, функции от длительности процесса окрашивания t (а); внешний вид образца ЭХМ формата А4 в ходе окрашивания (б) и состоянии полной тонировки (в); а также графики зависимости начального $R_{\text{нач}}$ и конечного $R_{\text{кон}}$ сопротивления ЭХМ в ходе окрашивания, как функции от площади рабочей поверхности образцов S (г).

повышением рабочего давления процесса осаждения, чтобы длина свободного пробега ионов была много меньше расстояния от мишени до подложки.

Данное предположение, однако, не было подтверждено в ходе дополнительной серии экспериментов. Так, при осаждении $\text{SnO}_2:\text{F}$ покрытий при расстоянии между мишенью и подложкой как 19 см (первоначальное расстояние), так и 35 см (увеличенное расстояние), поверхность покрытия в области проекции рейстрекка демонстрировала одинаковую однородность на СЭМ (рис. 3б–3г), а при увеличении давления смеси рабочего газа в камере с увеличением потока напуска Ag со 104 до $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ наблюдалось повышение частоты дугообразования на модуле дугогашения источника питания разряда, и соответствующие нарушения целостности поверхности покрытия от попаданий паразитных дуговых разря-

дов (рис. 3г). Поверхностное сопротивление $\text{SnO}_2:\text{F}$ слоя, осажденного при $104 \text{ см}^3/\text{мин}$ потока напуска Ag при расположении подложки как на расстоянии 19 см, так и 35 см от мишени было неизменным для данного баланса потоков напуска CF_4 и O_2 и соответствовало значениям, указанным на рис. 1.

Для оценки вклада в полное сопротивление ЭХМ полимерной матрицей электролитического слоя, с помощью импедансной спектроскопии были сняты отдельные годографы ЭХ-матрицы, на основе которых было определено удельное сопротивление использовавшегося полимерного электролита $\rho_{\text{полим}}$ (рис. 4). Годограф импеданса представляет собой вытянутую полуокружность, которая переходит в т.н. “шпору” диффузионного импеданса Варбурга по мере увеличения частоты подаваемого спектрометром на образец тока. Такой вид годографов не описывается эквива-

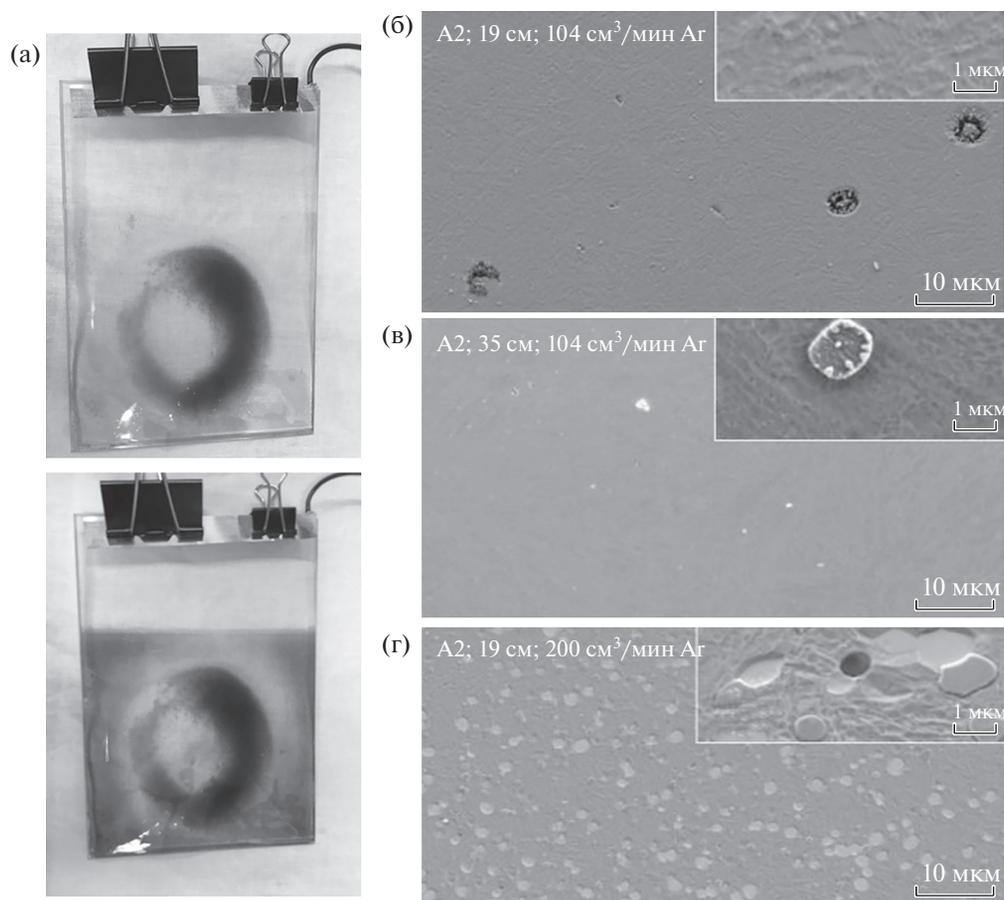


Рис. 3. Внешний вид дефектов окраски ЭХМ в области интенсивной ионной бомбардировки осаждаемых из плазмы магнетронного разряда слоев модуля (а); СЭМ поверхности FTO покрытия, осажденного на подложку формата А6 при различном ее расстоянии от мишени и потоке запуска Ag (б–г).

лентной схемой, начало годографа на оси действительной части импеданса является непосредственно полным сопротивлением образца полимера ($R_{\text{полим}}$) [18]. По полученному из годографа сопротивлению образца полимера известной площади было рассчитано удельное сопротивление использовавшегося в описываемой серии экспериментов полимера ЭХУ $\rho_{\text{полим}}$ составившее порядка 0.02 Ом м. На основании данного результата можно утверждать, что вклад в общее сопротивление ЭХМ от суммарного сопротивления на границе электрод/электролит R_b примерно в 200 раз превышает сопротивление толщи электролитического слоя для образцов всех использовавшихся в описываемой серии экспериментов размеров, в том числе, в начальный момент времени процесса их окрашивания. Так, для образца размером А6 ($S = 0.04 \text{ м}^2$), сопротивление полимерного слоя толщиной 800 мкм составит порядка $4 \cdot 10^{-4}$ Ом, в то время как полное сопротивление такого устройства, согласно результатам измерений, представленных на рис. 2г, в на-

чальный момент процессе его окрашивания составляло 5 Ом.

Таким образом, с учетом полученных прямым измерением данных об электрических свойствах осажденных из плазмы магнетронного разряда электродных слоев $\text{SnO}_2:\text{F}$, можно сделать вывод, что наиболее заметный вклад в совокупное сопротивление ЭХМ вносится омическими потерями на границе между электродным и электролитическим слоями, зависящими от накопленного в ходе окрашивания заряда на электроде, а также о присутствии на электродах носителей заряда в начальный момент времени, количество которых обратно пропорционально площади поверхности электродов.

Использование установленных зависимостей для расчета напряжения электрохимической реакции окрашивания на границе электрод/электролит электрохромных модулей согласно уравнению (1) позволили сократить длительность окрашивания исследуемых ЭХУ на 18% без снижения их циклической стабильности. Так, в случае подачи постоянного управляющего напряже-

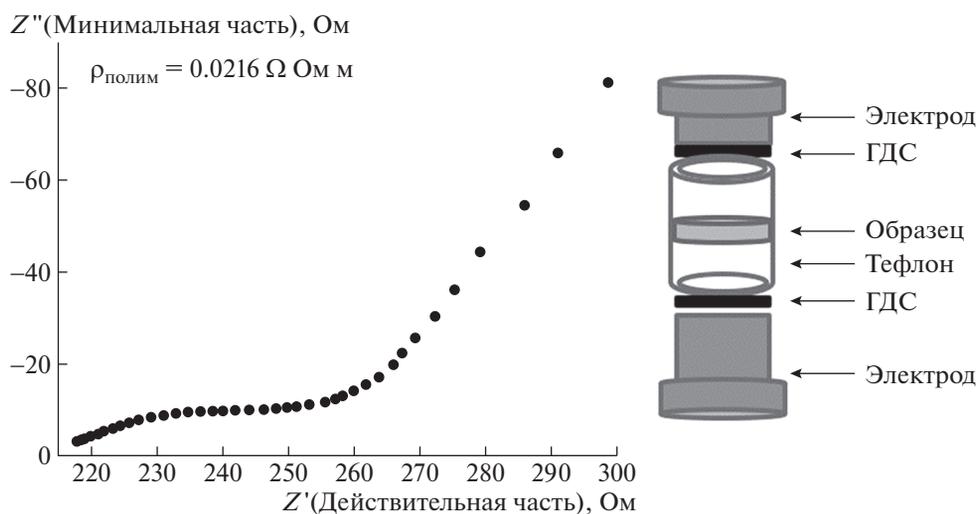


Рис. 4. Годографы импеданса образца ЭХ-матрицы (слева), и схема его расположения между электродами потенциостата с использованием углеродных ГДС (справа).

ния величиной 1 В, длительность полного окрашивания образцов (т.е., выхода на плато по графику полного сопротивления ЭХУ на рис. 2а) составляла 280 с, в то время как при подаче в каждый момент времени процесса окрашивания максимального безопасного, не превышающего величины окислительно-восстановительного потенциала, напряжения, контролируемого управляющим однокристалльным контроллером в соответствии с уравнением (1), длительность полного окрашивания устройства размером А4 составила 230 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было выявлено, что наиболее заметный вклад в совокупное сопротивление ЭХУ вносится омическими потерями на границе между электродным и электролитическим слоями, зависящими от накопленного в ходе окрашивания заряда на электроде. Кроме того, предположение о присутствии на электродах носителей заряда в начальный момент времени, количество которых обратно пропорционально площади поверхности электродов, были подтверждены независимой импедансной спектроскопией электролитического слоя. Выявлено, что сопротивление на границе электродных пленок примерно в 200 раз превышает сопротивление толщи электролитического слоя. Установленные зависимости позволили сократить длительность окрашивания исследуемых ЭХУ на 18% без снижения их циклической стабильности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Somani P.R., Radhakrishnan S.* // *Mat. Chem. Phys.* 2002. V. 77. P. 117–133.
2. *Mehmood A., Long X., Haidry A.A., Zhang X.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46 (15). P. 23295–23313.
3. *Raugh R.D.* // *Electrochim. Acta.* 1999. V. 44 (18). P. 3165–3176.
4. *Granqvist C.G.* *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials.* 1995. Amsterdam: Elsevier. P. 114–136.
5. *Louloudakis D. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 376. P. 138049.
6. *Bange K., Gambke T.* // *Adv. Mater.* 1990. V. 2. P. 10–16.
7. *Ellmer K.* // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 17–32.
8. *Mortimer R.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 1997. V. 26. P. 147–156.
9. *Gu H., Lin K., Liu X., et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2018. V. 22. P. 599–611.
10. *Welsh T.A., Draper E.R.* // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 5245–5264.
11. *Ah C.S. et al.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2015. V. 36. P. 548–552.
12. *Xu T., Walter E., Agrawal A., et al.* // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. 10479.
13. *Hudaya C., Park J.H., Lee J.K.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 17.
14. *Liu L., Du K., et al.* // *Nano Energy.* 2019. V. 62. P. 46–54.
15. *Evrard M., Aurelien B., Lucas S.* // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 378. P. 125070.
16. *Lin J. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204 (14). P. 2230–2239.
17. *Depla D. et al.* // *Thin Solid Films.* 2019. V. 688. P. 202–226.
18. *Barsoukov E., Ross Macdonald J.* *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications.* 2005. New York: Wiley. P. 38–41.

OHMIC Losses on Magnetron-Sputtered PVD Thin-Film TCO Electrodes of the Electrochromic Modules During Their Tinting

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

¹*Octoglass” JSC, Moscow, 123112 Russia*

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

**e-mail: k.novikova@octoglass.ru,*

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

Received June 29, 2022; revised July 5, 2022; accepted July 11, 2022

Abstract—The processes influencing on the ohmic losses at the border between the reactively magnetron-sputter deposited thin film oxide FTO electrodes and the polymer electrolyte within the cell of an electrochromic device are considered. The function of the registered full ohmic resistance of the device from the total electrical charge collected during the tinting process is established. The influence of the surface area of the device on the contribution to its total ohmic resistance from the resistance of directly the thin-film oxide electrodes is estimated. The assumption about the presence of a random number of ECD charge carriers on the surface of its electrodes at the initial moment of the coloring process, which also contributes to the initial ohmic resistance of the device, was confirmed by independent impedance spectroscopy of the electrolytic layer.

Keywords: transparent conductive oxides, fluorine doped tin oxide, electrochromic devices, reactive magnetron sputtering, impedance spectroscopy