

**Московский Государственный Технический Университет им. Н. Э. Баумана**

На правах рукописи

**Токарев Сергей Владимирович**

УДК 53.085.33

## **ГРАФИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ИНДИКАТОР**

### **А в т о р е ф е р а т**

**магистерской диссертации по направлению 210200**

**«Проектирование и технология электронных средств»**

**Москва – 2012**

Работа выполнена в Московском Государственном Техническом Университете  
им. Н. Э. Баумана

**Научный руководитель:** кандидат технических наук, доцент Власов А.И.

**Ведущая организация:** Венский Технический Университет, Австрия.

Защита квалификационной работы бакалавра состоится 15 июня 2012 года на заседании.

Государственной аттестационной комиссии по направлению 210200: «Проектирование и технология электронных средств» в Московском Государственном Техническом Университете им. Н.Э.Баумана (ауд.278).

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просьба высылать по адресу: 105005, г.Москва, 2-ая Бауманская ул., д.5, ИУ-4.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь Государственной квалификационной комиссии по направлению 210200: «Проектирование и технология электронных средств»

Доцент, кандидат технических наук Лавров А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

В последнее время происходит бурный рост числа встраиваемых систем. Встроенная система представляет собой специализированную микропроцессорную систему управления для выполнения определенных функций, часто в режиме реального времени. Концепция такой системы заключается в том, что она встраивается непосредственно в объект управления. Встроенные системы используются во многих устройствах, и с течением времени их количество будет возрастать.

К автономным встраиваемым системам предъявляются требования минимизации размеров и энергопотребления. Микропроцессор и системная логика, а также ключевые микросхемы по возможности совмещены на одном кристалле. Повышение энергоэффективности, снижение массы и стоимости конечного устройства являются главными задачами для миниатюрных автономных встраиваемых систем.

Встраиваемые системы взаимодействуют с пользователем посредством различных индикаторов и дисплеев. В зависимости от сложности системы и выполняемой задачи в ней могут использоваться простые системы индикации от светодиодов до сложных систем с графическим интерфейсом и сенсорным экраном. К таким системам индикации также предъявляются требования по малому энергопотреблению. Одной из перспективных технологий для создания индикаторных систем являются системы на основе электрохромного эффекта.

Электрохромными являются материалы, изменяющие коэффициент поглощения излучения при приложении к ним внешней разности потенциалов. В основе эффекта электрохромизма лежит управляемая обратимая окислительно-восстановительная реакция. В ходе ОВР электрохромный материал изменяет свой коэффициент поглощения излучения, что приводит к изменению его окраски. Особенностью работы таких систем является наличие «эффекта памяти». Индикаторная электрохромная система сохраняет свое состояние (т.е. отображает информацию) с течением времени без затрат энергии. Потребление энергии происходит только в процессе изменения состояния, и оно сопоставимо с потреблением традиционных ЖКИ.

Актуальность работы обусловлена увеличивающимся спросом на встраиваемые системы и подтверждена обширными исследованиями в области электрохромных материалов, проводимыми отечественными и зарубежными организациями и учеными. Электрохромные покрытия исследуют в Венском Техническом Университете (TU Wien), Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова, Университете Манчестера (Manchester Metropolitan University), Университете Лафборо (Loughborough University), Университете Эксетера (University of Exeter), а также в коммерческих организациях и лабораториях, таких как IBM, Siemens, NТera, BASF. Так, в работе Ефановой В.В. исследованы объемные и граничные эффекты в твердофазных электрохимических системах щелочной металл, которые лежат в основе синтеза современных органических полупроводников. В работе К.В. Чеберяко проводится исследование структуры тонких слоев полианилина для электрохромных и электролюминесцентных устройств отображения информации.

В работе предложен метод создания электрохромной ячейки с коэффициентом пропускания не ниже 75% в обесцвеченном и окрашенном состояниях на длине волны формируемого цвета, на основе которой создан макет индикатора встраиваемых систем.

Главное отличие электрохромных устройств от светоизлучающих и жидкокристаллических матриц – высокий контраст, отсутствие зависимости качества изображения от угла обзора и внешней освещенности, широкий интервал температур.

Существующие разработки в данной области показывают, что энергопотребление электрохромных систем индикации ниже, чем энергопотребление традиционных жидко-

кристаллических индикаторов. Во многом это связано с эффектом памяти электрохромных устройств, что снижает необходимость питания устройства в статичном режиме отображения информации, например компания NTera продемонстрировала электрохромный дисплей, питание которого осуществляется полностью от встроенной в его конструкцию солнечной батареи.

На данный момент существуют прототипы и опытные образцы устройств индикации на электрохромном эффекте. Однако такая продукция не выведена на рынок. Это связано прежде всего с трудностью воспроизведения технологии в промышленных масштабах, которые увеличивают стоимость конечного устройства. Стоимость электрохромных устройств индикации может быть снижена с помощью разработок простых и масштабируемых технологий создания высокоэффективных электрохромных устройств, а также за счет эффекта удешевления производства при увеличивающихся масштабах.

В данной работе решена проблема формирования электрохромного слоя за счет использования химического осаждения электрохромного покрытия из коллоидного раствора оксида вольфрама.

#### **Цель работы:**

Синтез масштабируемой тонкопленочной структуры с управляемой светопроводимостью для применения в области индикации и отображения информации.

#### **Решаемые задачи:**

- 1) Исследование физико-химических процессов, лежащих в основе электрохромного эффекта для определения факторов влияющих на процесс формирования окраски электрохромной ячейки индикатора;
- 2) Анализ влияния состава электрохромной структуры на параметры устройства электрохромного индикатора;
- 3) Анализ методов формирования тонкопленочных покрытий для разработки масштабируемой технологии создания электрохромных индикаторов;
- 4) Разработка технологического процесса формирования электрохромной ячейки для использования в системах индикации встраиваемых систем;
- 5) Создание опытных образцов электрохромных ячеек по методу химического осаждения из коллоидного раствора;
- 6) Исследование оптических, электрических и структурных свойств сформированных образцов электрохромных ячеек индикаторов.

Для решения поставленных задач были использованы **следующие методы**: анализ научной литературы, анализ и обобщение отечественной и зарубежной практики, методы электрохимии, методы алгебры, в частности методы Фурье, методы логики.

#### **Научная новизна работы:**

- 1) Классификация методов формирования тонкопленочных покрытий для создания электрохромных покрытий систем индикации;
- 2) На основе анализа физических процессов, происходящих в электрохромной тонкопленочной структуре, анализа методов формирования тонкопленочных покрытий разработан простой масштабируемый техпроцесс, который может применяться для создания структур с управляемой светопроводимостью.
- 2) Выработаны рекомендации по проведению отдельных операций при формировании структур с изменяемой светопроводимостью.

**Достоверность полученных результатов и выводов** подтверждается рядом независимых экспериментальных исследований в области электрохромных и хромогенных материалов, практическими результатами исследований сформированных образцов электрохромных структур для систем индикации, а также наглядными примерами функционирования сформированных образцов электрохромных ячеек индикаторов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Использование метода химического осаждения оксида вольфрама может применяться для формирования гомогенных структур электрохромных покрытий.
- 2) Применение низкотемпературного отжига в качестве заключительной операции формирования токопроводящего и электрохромного слоев позволяет уменьшить поверхностное сопротивление токопроводящего покрытия и увеличить стабильность электрохромного слоя.
- 3) Применение высокотемпературного отжига может ухудшить рабочие параметры структуры токопроводящего слоя, а именно увеличить сопротивление.
- 4) Для протекания процесс химического осаждения оксида вольфрама из раствора вольфрамата натрия необходимо уменьшать величину показателя pH раствора.

### **Практическая ценность работы:**

По разработанным методикам и рекомендациями планируется создание электрохромных систем отображения информации для использования в качестве составной части встраиваемых систем в области телекоммуникаций и транспорта, а также адаптивных зеркальных покрытий и реализации технологии смарт-окон для использования в системах «умный дом».

### **Апробация работы**

Работа была представлена на следующих конференциях:

- Вторая Всероссийская Школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия», г. Калуга, 2009;
- 12-я Международная молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии и интеллектуальные системы 2010», г. Москва, 2010 г;
- Третья Всероссийская Школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия», г. Калуга, 2010.

### **Публикации:**

За время обучения в магистратуре и по основному содержанию работы опубликованы 3 печатные работы в сборниках трудов соответствующих конференций и тематических журналах и одна работа в журнале из списка ВАК.

### **Структура и объем работы:**

Магистерская работа состоит из введения, четырех основных глав, заключения. Общий объем работы 130 страница, 74 рисунка, 12 таблиц, список используемых источников включает 70 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования электрохромных тонкопленочных структур и разработки графического электрохромного индикатора, сформулированы цель и задачи исследования. Встраиваемые системы охватывают все аспекты современной жизни, и есть много примеров их использования (рисунок 1).

Представлены области применения и требования, предъявляемые к встраиваемым системам.



Рисунок 1 – Сферы применения встраиваемых систем

В первой главе приводится исследование предметной области, описание хромогенных материалов, обзор областей применения устройств с управляемой светопроводимостью, описание основных характеристик электрохромных устройств

Конструкция электрохромного устройства включает в себя, как минимум, два проводника и электрохромный материал, находящийся в контакте с одним из проводников и отделенный от второго электрода раствором электролита. Здесь под электродом понимается составная структура, включающая в себя токопроводящий проводник с электрохромным материалом, а под электродной подложкой – токопроводящий проводник. Принцип действия ЭУ эквивалентен с определенными поправками окислительно-восстановительной реакции в электрохимической ячейке.

При окислительно-восстановительной реакции происходят две реакции:

- реакция восстановления окислителя:



- реакция окисления восстановителя:



Большинство электроактивных соединений вступают в реакцию восстановления, в результате которой происходит изменение коэффициента оптического поглощения. В некоторых системах на второй проводник может быть также нанесен электрохромный материал для улучшения рабочих характеристик устройства. Реакции, происходящие на втором электроде, будут противоположны реакциям на первом электроде.

Такая конструкция обладает собственным электрохимическим потенциалом и может представлять собой либо электрохимическую ячейку, либо гальваническую ячейку в зависимости от направления тока и протекающих внутри нее реакций. При приложении к ячейке внешнего электрического потенциала, в ней происходит обратимая химическая реакция. После прекращения подачи напряжения, система сохраняет свое состояние. Этот принцип называется «эффектом памяти» и схож с принципом работы аккумуляторной батареи, сохраняющей заряд после процесса зарядки. В процессе работы электрохромная система имеет два состояния, соответствующих разной степени пропускающей способности. Практически все электрохимические реакции вызывают видимые изменения на электроде, но только некоторые из них пригодны для использования в качестве электрохромных систем. Наиболее интересными для применения в электротехнической, энергетической и других областях являются электрохромные системы, являющиеся прозрачными (либо слегка окрашенными в желтый цвет) в области видимого, УФ или ИК спектра в одном из крайних своих состояний. Такое состояние называют «обесцвеченным», противоположное состояние называется «окрашенным». На самом деле интенсивность окраски электрохромного устройства зависит от количества заряда прошедшего через него, поэтому окраску устройства можно регулировать с помощью контроля внешнего напряжения.

Одной из рабочих характеристик электрохромного устройства является «эффективность окрашивания»  $\eta$ , являющаяся аналогом оптического поглощения. Эффективность окрашивания выражается в процентах и показывает интенсивность окрашивания устройства при переходе из первого состояния во второе. Эффективность окрашивания электрохрома может быть улучшена путем изменения его структуры. Например, прозрачное токопроводящее покрытие на основе оксидов индия и олова (ITO), полученное методом магнетронного распыления, имеет однородную структуру и не вступает в реакцию ни с катионами, ни с анионами в электролите и не проявляет электрохромных свойств. Но аморфная структура на основе порошка ITO вступает в окислительно-восстановительную реакцию и приобретает синюю окраску при восстановлении.

На рисунке 2 показана базовая структура электрохромного устройства. Структура включает в себя два стекла с нанесенными токопроводящими покрытиями, обеспечивающих роль каркаса устройства. Вместо стекол может быть использован полиэтилентерефталат (ПЭТ), для создания гибких устройств. В большинстве случаев в качестве токопроводящего прозрачного покрытия используется оксид индия, допированный оксидом олова. На поверхности токопроводящего покрытия нанесены тонкие пленки электрохромных покрытий. Для модулирования проходящего излучения в системе должно присутствовать, как минимум, одно электрохромное покрытие. Второе электрохромное покрытие используется не всегда и применяется для улучшения интенсивности окрашивания.

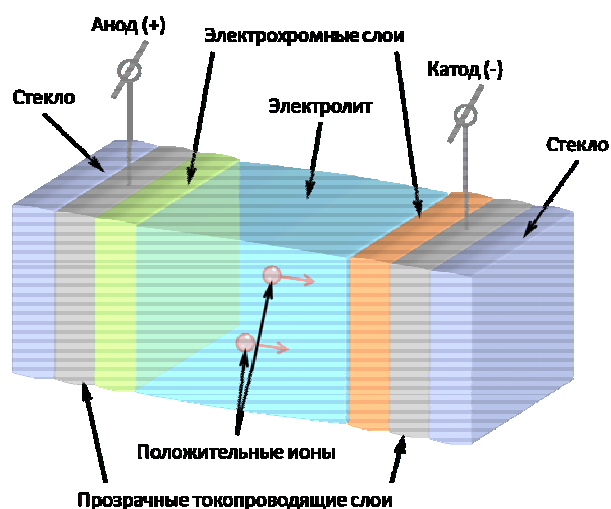


Рисунок 2 – Базовая конструкция электрохромной ячейки

Химические процессы, протекающие на двух электродах, противоположны друг другу. Когда на одном электроде происходит реакция восстановления, на втором происходит реакция окисления. Вместо второго электрохромного слоя может быть использован неокрашиваемый противоэлектрод, используемый для аккумуляции ионов для обеспечения обратимой окислительно-восстановительной реакции. Между двумя электродами находится электролит. В большинстве случаев в качестве электролита используется растворы солей натрия  $NaCl$  или лития  $LiClO_4$ . Возможно использование полимерного электролита или растворов кислот, например  $H_2SO_4$  или  $HCl$ .

Принцип работы электрохромной ячейки аналогичен принципу работы электрохимической ячейки. В основе работы электрохромной ячейки лежит процесс переноса заряда в результате ОВР. В результате изменяется степень окисления электроактивных частиц (электрохрома). Окраска электрохрома является проявлением поглощения определенной длины волны спектра. Так, например, синяя окраска является проявлением поглощения излучения из красной области видимого спектра. Фотон  $h\nu$ , поглощаясь электроактивными частицами, приводит атомы структуры в возбужденное состояние и вызывает оптический перенос заряда между частицами с разными степенями окисления. Во многих электрохромных системах, преимущественно на основе твердых электрохромных структурах, нет необходимости во внешнем напряжении для поддержания окрашенного состояния, т.е. система будет сохранять окрашенное состояние после снятия напряжения. Этот эффект называется *эффектом памяти* электрохромного устройства и является несомненным преимуществом при создании модулирующих устройств на основе электрохромного эффекта.

Часть молекулярной системы, которая придает окраску химическому соединению, называется хромофором. Белый свет содержит электромагнитные волны всех цветов. Материал приобретает окраску при поглощении определенной части спектра излучения. При этом видимый свет является дополнением поглощенного света. Например, если при освещении материала белым светом, наблюдается синий цвет, то это означает, что материал поглощает излучение из красной области спектра.

При поглощении фотона структура приобретает энергию  $E$ , которая приводит электроны в атоме в возбужденное состояние путем его перевода с основного энергетического уровня на верхние энергетические уровни.

Энергия, требуемая для перехода равна энергии поглощенного фотона, которая определяется уравнением Планка:



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  
 $\nu$  – частота излучения;  
 $c$  – скорость света в вакууме;  
 $\lambda$  – длина волны излучения.

Энергия поглощаемого видимого излучения зависит от положения этого излучения в цветовом спектре светового излучения. Окислительно-восстановительная реакция изменяет количество электронов в атомах вещества. Что приводит к изменению количества энергии, необходимой для перевода электрона из основного состояния в возбужденное, тем самым изменяется спектр поглощаемого излучения.

Спектр поглощаемого излучения различный для всех веществ до и после окислительно-восстановительной реакции. Однако, это изменение может быть не видно невооруженным глазом, в случае если спектр поглощения лежит в области ультрафиолетового или инфракрасного излучения.

Использование электрохромов со спектром поглощения в области видимого излучения представляет наибольший интерес для применения в системах индикации и отображения информации. При этом такая система должна обладать достаточным контрастом для безошибочного и легкого определения текущего состояния. Например, в начальном состоянии спектр поглощения может лежать в области ИК-излучения, в конечно «окрашенном» состоянии структура поглощает излучение из области красного света.

Многие электрохромы не потребляют энергии между процессами записи или стирания, что является результатом эффекта памяти. Например, радикал-катионы виологенов могут оставаться в окрашенном состоянии несколько месяцев, при отсутствии в структуре химических окислителей, таких как кислород. Тем не менее, все электрохромы теряют окраску с течением времени, аналогично потери заряда аккумуляторными батареями. Окраска может быть восстановлена путем последующего перезаряда.

Заряд, потребленный в процесс окрашивания или обесцвечивания, имеет функциональную зависимость от количества формируемой или убираемой окраски (от интенсивности окрашенного состояния). То есть, возможно регулирование степени окраски электрохрома, путем регулирования проходящего заряда. В структуре на основе гептил виологена (1,1'-ди- $n$ -гептил-4,4'-бипиридил дибромид) может быть достигнут контраст 20:1 при поверхностной плотности заряда  $2 \text{ мКл}\cdot\text{см}^{-2}$ . На рисунке показана зависимости времени отклика от управляющего напряжения при электрохромной окраске гептил виологена в водном растворе  $KBr$ .

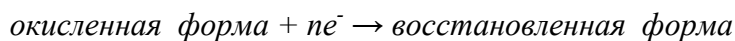
Потребляемая мощность электрохромных устройств гораздо меньше потребляемой мощности ЭЛТ-мониторов. Энергия, требуемая для питания электрохромного устройства, настолько мала, что возможно создание электрохромных дисплеев питающихся от солнечных батарей.

Энергопотребление светодиодов достаточно мало и может сравниться с энергопотреблением электрохромных устройств. Однако, для отображения информации ЖКИ дисплею необходимо постоянное питание, в то время как электрохромное устройство тратит энергию только в процессе переключения состояния. Было установлено, что энергопотребление электрохромов может легко конкурировать с энергопотреблением ЖКИ дисплеев – электрохромам требуется плотность заряда порядка  $8 \text{ мКл}\cdot\text{см}^{-2}$  в течение короткого периода окрашивания или обесцвечивания и нулевая энергия в процессе статичного отображения заряда.

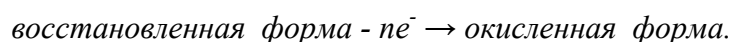
**Во второй главе** проводится комплексный анализ физико-химических процессов, происходящих в электрохромной структуре, рассматриваются модели процессов

окрашивания и обесцвечивания, проведен расчет концентрации носителей заряда в объеме электрохромного слоя, представлена структура системы управления индикатором и проведен ее расчет.

Цветная форма электрохрома образуется в результате обратимой электрохимической реакции на электроде. На электроде каждый окислительно-восстановительный центр электроактивных частиц может принимать или отдавать  $n$  электронов из или во внешний проводник, где  $n$  обычно равняется одному или двум. Уравнение реакции имеет общий вид:



или



Количество центров окисления и, следовательно, изменение поглощения  $\Delta_{abs}$ , пропорциональны количеству заряда прошедшего через электрод, согласно первому закону Фарадея:

$$\Delta_{abs} \approx Q \quad (2)$$

Под понятием электрохимической реакции понимается такая реакция окрашивания электрохрома, при которой все нежелательные побочные реакции по переносу заряда на электроде отсутствуют, т.е. реакция эффективна, эффективность реакции равна 100%.

Под *фарадеевским зарядом* будем понимать количество прошедшего заряда, которое было использовано для формирования требуемого конечного состояния электрохрома. Стоит отметить, что фарадеевский заряд может включать в себя нежелательные побочные эффекты ОВР. Если количество прошедшего заряда больше требуемого для формирования конечного состояния, то разница между ними будем называть *нефарадеевским зарядом*. Проявляться нефарадеевский заряд может в виде паразитных токов утечек, например, в двухслойном заряде электролита вблизи электрода, что приводит к образованию паразитной емкости.

Величина изменения оптического поглощения определяет количество образующегося окрашенного материала. Ослабление светового пучка в поглощающей среде пропорционально концентрации хромофора и выражается законом Ламберта-Бера:

$$Abs = \varepsilon l c = \lg(I_0/I), \quad (3)$$

где  $Abs$  – оптическое поглощение (оптическая плотность);

$I_0$  – начальная интенсивность излучения;

$I$  – интенсивность излучения после прохождения через среду;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения (экстинкции);

$l$  – толщина поглощающей среды;

$c$  – концентрация поглощающих частиц хромофора.

Изменение оптической плотности  $\Delta_{abs}$  связано с изменением концентрации окрашенных частиц электрохрома:

$$\Delta_{abs} = \varepsilon l \Delta c. \quad (4)$$

Даже при 100% эффективности электродной окислительно-восстановительной реакции, уравнение (2) выполняется только когда поглощение измеряется на одной длине волны. Однако, во многих твердотельных электрохромных системах это уравнение не выполняется, поскольку форма полосы поглощения и максимум длины волны могут несколько изменяться при изменении количеством прошедшего заряда и концентрации

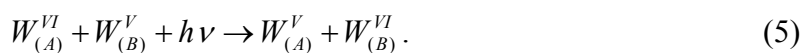
окрашенных частиц. Это отклонение связано с изменением в молекулярной среде окрашивающего вещества в процессе изменения количества образованного красителя.

Пленки электрохромных материалов в ЭУ имеют, как правило, малую субмикронную толщину, жидкая фаза в ЭУ имеет малый объем, поэтому длина оптического пути в таких устройствах не превышает 1 мм. Чтобы окраска электрохрома была определена при нормальном освещении, необходим интенсивный спектроскопический переход с большим коэффициентом экстинкции  $\varepsilon$ . В органических электрохромах наиболее интенсивным оптическим поглощением обладают системы содержащие соединения сложных молекул, например цианины и проводящие полимеры, или радикалы виологенов.

Триоксид вольфрама  $WO_3$  является наиболее применимым из электрохромных оксидов металлов. Оксид вольфрама  $WO_3$  в обычных условиях обладает желтым цветом, тонкие пленки которого прозрачны. В основе окрашивания металл-оксидных электрохромных устройств лежит межвалентный переход оптического переноса заряда.

В обесцвеченной пленке  $WO_3$  все частицы вольфрама имеют одинаковую степень окисления +6. Посредством ОВР происходит восстановление иона вольфрама из состояния  $W^{VI}$  до состояния  $W^V$ , и система приобретает синий цвет за счет оптического переноса заряда. Образующаяся структура обладает составом  $M_xWO_3$  и обладает металлической проводимостью для значения  $x > 0,3$ . Для сохранения переключательных способностей электрохромов на основе триоксида вольфрама значения  $x$  должны быть ниже 0,3.

Межвалентный оптический переход электрона является основной причиной изменения окраски неорганических электрохромов. В таких системах происходит поглощение фотона, что вызывает переход электрона с орбиталей донора в основном состоянии, на свободные орбитали соседнего иона или атома, приводя его в возбужденное состояние. Синий цвет окраски  $WO_3$  является следствием поглощения излучения красной области спектра в результате оптического межвалентного перехода:



В результате процесса происходит рассеивание избытка энергии из продуктов реакции в окружающую структуру. Такие межвалентные переходы характеризуются широкой полосой поглощения в области ИК, видимого или ультрафиолетового излучения с полезной величиной коэффициента экстинкции. Например, для структур  $W^{V,VI}$  коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  лежит в пределах от 1400 до 1500  $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , это значение уменьшается с увеличением коэффициента внедрения  $x$ .

**В третьей главе** анализируются основные методы нанесения тонких пленок, анализируются методы формирования прозрачных токопроводящих покрытий, методы формирования электрохромных покрытий, разрабатывается технологический процесс создания электрохромной ячейки, приведено описание процесса создания электрохромной ячейки.

Основной созданием высокоточных тонкопленочных структур, организованных интегральных схем, МЭМС структур является возможность осаждения тонких пленок различных материалов. Формируемые тонкопленочные покрытия должны обладать рядом требуемых характеристик. Разрабатываются и постоянно совершенствуются множество различных методов осаждения материалов толщиной от нескольких нанометров до сотен микрометров. Каждый метод характеризуется набором параметров формирования тонких пленок (рисунок 3).



Рисунок 3 – Основные параметры методов осаждения тонких пленок

Технологии осаждения тонких пленок могут быть разделены на две основные группы:

- а) методы осаждения в результате химических процессов;
- б) методы осаждения в результате физических процессов.

Общим для первой группы материалов является то, что осаждаемое твердое вещество образуется на поверхности подложки в результате химической реакции в газовой или жидкой среде. В результате химической реакции могут образовываться побочные продукты, которые могут также в твердой, жидкой или газообразной фазе. Общим для второй группы является то, что материал физически переносится на подложку. То есть, нет никакой химической реакции в процессе осаждения.

На рисунке 4 приведена классификация методов осаждения тонкопленочных покрытий.



Рисунок 4 – Классификация методов формирования тонкопленочных структур

Процессы химического осаждения из газовой среды используются для формирования высокочистых твердых материалов. Как правило, при процессе CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество. Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа. Различные виды CVD широко используются и часто упоминаются в литературе. Процессы различаются по способам запуска химических реакций и по условиям протекания процесса.

Процесс CVD при пониженном давлении (LPCVD, low-pressure chemical vapor deposition) позволяет получать слои с высокой равномерностью и отличными характеристиками материала. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведёт к более равномерному осаждению плёнки на подложку. Недостатком процесса является то, что он проходит при достаточно высоких температурах (более 600 °C) и при сравнительно малых скоростях осаждения.

Разновидность CVD технологии – PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) – протекает при более низких температурах (порядка 300 °C, что критично в полупроводниковой промышленности) и более высоких скоростях, благодаря дополнительной энергии плазмы инертного газа. Качество получаемых структур ниже, чем при использовании LPCVD. Технология PECVD позволяет осаждать материал на одну сторону подложки и от 1 до 4 подложек одновременно, в то время, как LPCVD технология может производить осаждение на две стороны подложки и до 25 подложек одновременно.

CVD технологии отлично подходят для создания высококачественных структур. Метод также отличается разнообразием наносимых материалов, при этом действует правило, что более высококачественное покрытие образуется при более высоких

температурах. К недостатком относится выработка побочных продуктов в ходе химических реакций, которые могут быть опасны для человека и окружающей среды.

Метод электроосаждения, как правило, ограничивается электрически проводящими материалами и подразделяется на два вида: метод гальваностегии и метод химического восстановления. В процессе гальванического осаждения подложка помещается в раствор осаждаемого материала. При приложении внешнего потенциала между проводящей подложкой и противозлектродом происходит химическая окислительно-восстановительная реакция. В результате полуреакции восстановления на подложке образуется слой осаждаемого материала.

В процессе химического восстановления используется более сложная композиция раствора. Осаждение происходит на любой поверхности, чем электрохимический потенциал выше относительно раствора. Таким образом, процесс не требует внешнего источника электрического потенциала. Однако, при данном методе трудно контролировать толщину и однородность получаемой структуры.

Методы электроосаждения хорошо подходят для получения на проводящих поверхностях тонких пленок металлов, например меди, никеля, золота. Толщина пленок может составлять от 1 мкм до нескольких сотен микрометров. Контроль толщины лучше осуществлять с применением внешнего источника потенциала.

Технология эпитаксии очень близка к технологии CVD метода. Если в качестве подложки выступает упорядоченная полупроводниковая структура (кремний, арсенид галлия), то с помощью метода эпитаксии возможно наращивание кристаллической структуры с сохранением кристаллической ориентации подложки. В случае, если подложка является поликристаллической, то наращиваемая структура также будет поликристаллической. Различают гетероэпитаксию (когда материалы подложки и наращиваемой структуры различны) и гомоэпитаксию (когда материалы одинаковы).

Существует несколько технологий эпитаксии, но наиболее важной является газофазная эпитаксия (VPE, vapor phase epitaxy). В этой процессе в индукционно нагреваемую камеру вводятся требуемые газы. Подложка в камере на которую будет производиться осаждение должна быть нагрета, как минимум, до 50% от температуры плавления осаждаемого материала. Преимуществом эпитаксии является высокая скорость роста осаждаемого материала. Толщина осаждаемых пленок может составлять от 1 мкм до сотен микрометров. Эпитаксия широко применяется для создания структур кремний-на-изоляторе (SOI, silicon on insulator).

В процессах физического осаждения из газовой среды (PVD) осаждаемый материал переносится от источника к подложке и осаждается на нее без химической реакции. Наиболее важные PVD-технологии осаждения тонких пленок: испарение и распыление. Данные методы часто используются для осаждения тонких пленок металлов и применяются чаще, чем методы химического парофазного осаждения, в силу меньшего риска производства и меньшей стоимости материалов. Однако, качество получаемых пленок ниже, чем при использовании CVD методов: сопротивление осаждаемых токопроводящих структур выше, в непроводящих структурах большее количество дефектов.

При использовании методов испарения, подложка помещается в вакуумную камеру, в которой находится источник осаждаемого вещества. Исходный материал нагревается до точки кипения и испарения. Вакуум необходим, чтобы молекулы осаждаемого вещества свободно испарялись и оседали на любой поверхности в камере. Существуют две популярные технологии испарения: резистивное испарение и электронно-лучевое испарение (e-beam).

При электронно-лучевом методе на испаряемый материал направляет электронный пучок с высокой энергией, что вызывает локальный нагрев и испарение материала. При резистивном испарении, осаждаемый материал помещается в трудноплавкую емкость, обычно вольфрамовую, и нагревается до момента испарения большим током. Многие

материалы имеют ограничения на используемый метод испарения. Например, алюминий трудно испаряется с использованием резистивного метода. Данные ограничения обычно связаны со свойствами фазовых переходов этих веществ.

Процессы распыления происходят при более низких температурах, чем процессы испарения. Подложка также помещается в вакуумную камеру с источником осаждаемого материала, после чего в камеру при низком давлении подается инертный газ, например аргон. После этого с помощью источника энергии газ ионизируется. Ионы газа ускоряются к поверхности источника материала (мишени), выбивают молекулы вещества, которые затем конденсируются на поверхности подложки. Существует несколько технологий распыления, основной принцип в которых одинаков, а различия происходят на уровне технологии бомбардировки мишени.

На основе проведенного анализа методов формирования тонкопленочных покрытий и целей данной работы был разработан технологический процесс формирования электрохромной ячейки. Данный техпроцесс состоит из двух основных операций:

- нанесения тонкопленочного проводящего покрытия на подложку из стекла;
- нанесение электрохромного покрытия на заготовку с токопроводящим слоем.

В качестве токопроводящего покрытия было выбрано покрытие на основе оксида индия и олова (ITO). На основе проанализированной литературы было установлено, что наилучшими оптическими и электрическими характеристиками обладают ITO покрытия с процентным соотношением индия к олову 90:10.

Метод нанесения ITO покрытия сильно влияет на параметры получаемых токопроводящих тонких пленок. В качестве метода формирования токопроводящего покрытия был выбран метод магнетронного распыления постоянного тока. Данный метод характеризуется высоким качеством формируемых ITO покрытий при минимальных затратах ресурсов.

В качестве установки для магнетронного распыления была использована установка Qrper500 компании MantisDeposition. Данная установка позволяет производить магнетронное распыление множество материалов на подложки диаметром 15 см с использованием метода постоянного тока, высокочастотного метода, а также с использованием источника ионов высоких энергий.

Установка обладает централизованным пультом управления, который позволяет контролировать весь процесс формирования тонкопленочных покрытий. Помимо этого, установка также оснащена водной системой охлаждения для предотвращения перегрева мишени или подложки и системой поворота подложки в процессе напыления для равномерного осаждения материала.

В качестве источника материала была использована композитная керамическая мишень на основе оксида индия  $In_2O_3$  и оксида  $SnO_2$  олова в процентном соотношении 90 к 10. В качестве рабочего газа использовался аргон  $Ar$  высокой чистоты 99,98%. Как уже отмечалось, аргон является инертным газом и не вступает в реакцию с осаждаемым материалом без специальных условий.

Осаждение материала производилось на лабораторные стекла размером 75 мм x 25 мм x 1 мм. Перед установкой стекла промывались в изопропиловом спирте для удаления загрязнений с поверхности.

Для установки стекол на держателе магнетронной установки была разработана специальная оснастка, представляющая собой адаптер диаметром 15 см. Адаптер состоит из трех основных частей: верхней удерживающей части, внутренней фиксирующей части и заднего фиксирующего листа. Внешняя часть удерживает стекла от падения, а также выступает в роли защитной маски, препятствуя осаждению материала на стекла. Таким образом, изменяя фигуру окна трафарета верхней части адаптера можно контролировать форму осаждаемого токопроводящего покрытия. Центральная часть фиксирует стекла в адаптере от нежелательных смещений в процессе установки и снятия в держателе подложек магнетронного распылителя. Задняя часть также выступает в роли

дополнительной фиксирующей системы, а также в роли теплопроводящего слоя для равномерного отвода тепла от стекол в процессе осаждения.

В четвертой главе описываются используемые методы экспериментального исследования полученных образцов, приводятся результаты исследований. Токпроводящий слой ИТО был сформирован на подложках из стекла методом магнетронного распыления постоянного тока. Источником во всех образцах служила мишень из сплава оксидов индия и олова в процентном соотношении 90%:10% соответственно.

На рисунке 5 представлена графическая зависимость величины сопротивления поверхностного слоя от температуры отжига.

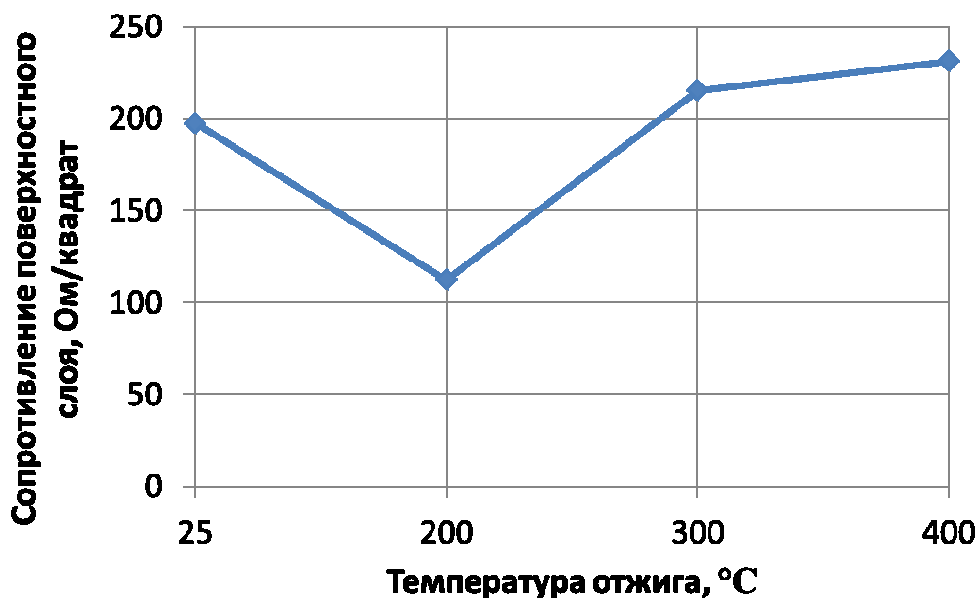


Рисунок 5 - Сопротивление поверхностного слоя тонкой пленки ИТО на стекле в зависимости от температуры отжига

Как видно из графиков, наименьшее сопротивление достигается при отжиге образцов с ИТО покрытием при температуре около 200°C. Более высокое сопротивление при других условиях отжига обусловлено, как можно предположить, большими дефектами структуры. Так, высокотемпературный отжиг приводит к разрушению кристаллической матрицы тонкой пленки.

Коэффициент пропускания полученных образцов был измерен в видимом спектре с помощью спектрофотометра. Полученные результаты приведены на рисунке 6.

Из графика видно, что с увеличением температуры отжига коэффициент пропускания образцов стекол с ИТО покрытием увеличивается. Это особенно заметно в области видимого излучения с высокой энергией фотона, т.е. излучения с меньшей длиной волны в области синего спектра.



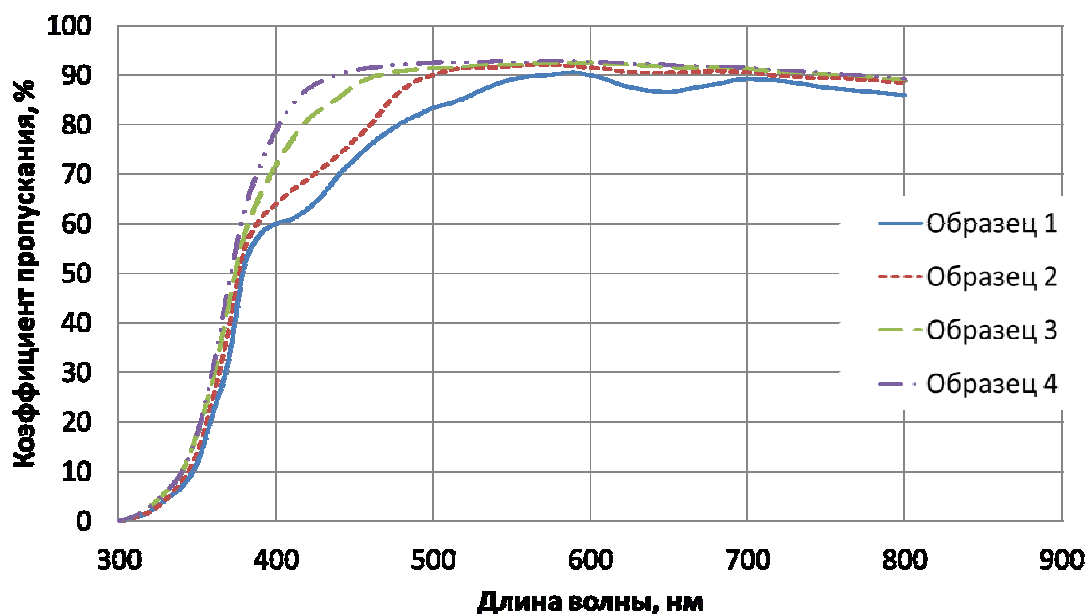


Рисунок 6 - Коэффициент пропускания образцов с ITO покрытием в видимой области излучения

Электрические свойства сформированных электрохромных ячеек были исследованы с помощью циклических вольтамперограмм. На образцы подавалось пилообразное напряжение с разверткой 0,1 В/сек. На рисунке 7 представлена вольтамперограмма неотожженного образца электрохромного покрытия.

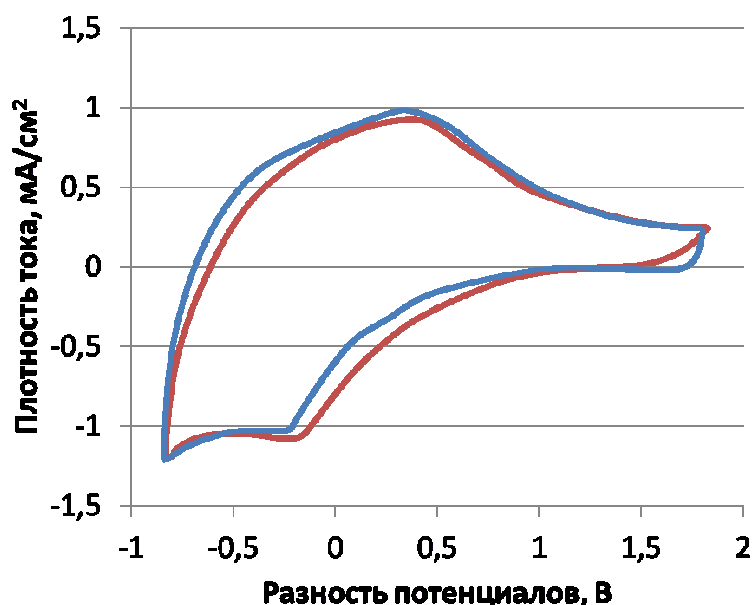


Рисунок 7 - Циклическая вольтамперограмма неотожженного образца электрохромного покрытия на основе оксида вольфрама, сформированного методом химического осаждения из коллоидного раствора

Как видно из вольтамперограмм, образцы имеют два токовых пика – один при прямом проходе напряжения, второй при обратном. Данные пики свидетельствуют о прохождении процессов восстановления и окисления в прямом и обратном направлении соответственно. То, что пиков всего два, позволяет сделать предположение, что система

состоит только из одной рабочей окислительно-восстановительной пары, то есть не содержит примесей.

В результате проведенной работы был создан элемент графической индикационной системы, меняющий свою окраску между обесцвеченным и окрашенным синим состоянием, при приложении к электродам внешней разности потенциала.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ**

1) Проведено исследование физико-химических процессов, лежащих в основе электрохромного эффекта для определения факторов влияющих на процесс формирования окраски.

2) Проанализировано влияние состава электрохромной структуры на параметры устройства индикатора. На основании этого исследования был выбран оксид вольфрама в качестве электроактивного материала электрохромной ячейки индикатора и раствор соляной кислоты в качестве электролита. Данные материалы позволят уменьшить время реакции индикаторной системы на внешний управляющий сигнал.

3) На основе проведенного анализа методов формирования тонкопленочных покрытий были выбраны процесс магнетронного распыления для формирования токопроводящего слоя и процесс химического осаждения из коллоидного раствора для формирования электрохромного слоя оксида вольфрама.

4) По предложенной методике созданы образцы электрохромных ячеек индикатора, проведено их экспериментальное исследование, которое подтвердило возможность применения предложенных подходов для создания электрохромных индикаторов для встраиваемых систем.

## **ПУБЛИКАЦИИ ЗА ВРЕМЯ ОБУЧЕНИЯ В МАГИСТРАТУРЕ**

1. С.В. Токарев Исследование и разработка методов синтеза наноструктур с фотонной запрещенной зоной // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов ВУЗов в области нанотехнологий и наноматериалов. Сборник студенческих научных работ. – М.: НИЯУ МИФИ, 2010. – С.:137-148

2. С.В. Токарев, К.Н. Беседина Перспективная элементная база современной фотоники на основе 3D-наноструктур с фотонной запрещенной зоной // Сборник трудов второй Всероссийской Школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия». – М.: МГТУ им. Баумана, 2009. – С.:51-62.

3. С.В. Токарев Методы моделирования наноструктур с фотонной запрещенной зоной // Сборник докладов 12 международной научно-технической конференции "Наукоемкие технологии и интеллектуальные системы 2010". - М: МГТУ им. Баумана, 2010. – С. 34-42.

4. К.Н. Беседина, А.И. Власов, С.В. Токарев, К.М. Моисеев, Ю.В. Панфилов, В.А. Шахнов Перспективы создания средств восприятия и преобразования на основе фотонных кристаллов // Датчики и системы. – 2011, N7. - С.:69-77.