

## ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В РАСПЛАВАХ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ

Ю.И. М а л ю к

Известно, что круг электролитов, в контакте с которыми может быть инициирован электрохромный эффект в оксидах переходных металлов (ОПМ), ограничен водными, апротонными и твердыми электролитами. Автором обнаружена новая разновидность электрохромного эффекта (ЭХЭ), проявляющегося в контакте ОПМ с электролитами — расплавами кислородосодержащих солей. В частном случае при знакопеременной электрохимической поляризации поликристаллических слоев пятиокси ниобия в расплавах кислородосодержащих солей ( $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и др.) наблюдается обратимое изменение цвета поверхности оксида от белого до черного с интенсивностью окрашивания, зависящей от количества электричества. Наведение электрическим током полосы поглощения в видимой части спектра и полная обратимость процесса, как известно, являются характеристическими признаками ЭХЭ [1].

Представляет интерес экспериментальное исследование такой разновидности ЭХЭ, т.к. предварительный анализ показывает, что в данном случае в силу специфики термодинамических условий протекания электрохромного процесса (ЭХП) существует альтернатива известному механизму ЭХЭ (двойная инжекция электронов и катионов в оксид) [2] в виде экстракции анионов кислорода из оксидного слоя с образованием  $F$ -центров из положительно заряженных кислородных вакансий и локализованных вблизи них электронов.

Исследование механизма ЭХЭ, протекающего в расплавах кислородосодержащих солей, проводилось на поликристаллических слоях пятиокси ниобия инструментальными методами: флуоресцентного рентгеновского анализа, прецизионной рентгендифрактометрии, Оже-спектроскопии и оптических измерений.

Поликристаллические пленки  $Nb_2O_5$  для исследований были получены анодным окислением технической ниобиевой фольги в расплаве соли  $KNO_3$  при температуре рекристаллизации аморфной  $Nb_2O_5$  ( $T \approx 700$  К) в гальваностатическом режиме при  $d_a = 1$  А/см<sup>2</sup> до напряжения 25 В. Анодирование проводилось в алюминиевой ванне, помещенной в печь типа СШОЛ-1. Как показано в [3], образуемые таким образом поликристаллические слои представляют собой псевдогексагональную  $\alpha$ -модификацию  $Nb_2O_5$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.607$ ,  $c = 3.925$  А.

Электрохромное окрашивание (обесцвечивание образцов) осуществлялось знакопеременной электрохимической поляризацией в ванне анодирования при той же температуре; в качестве противоэлектрода использовался корпус ванны.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении  $\lambda - Cr$  при точечной регист-

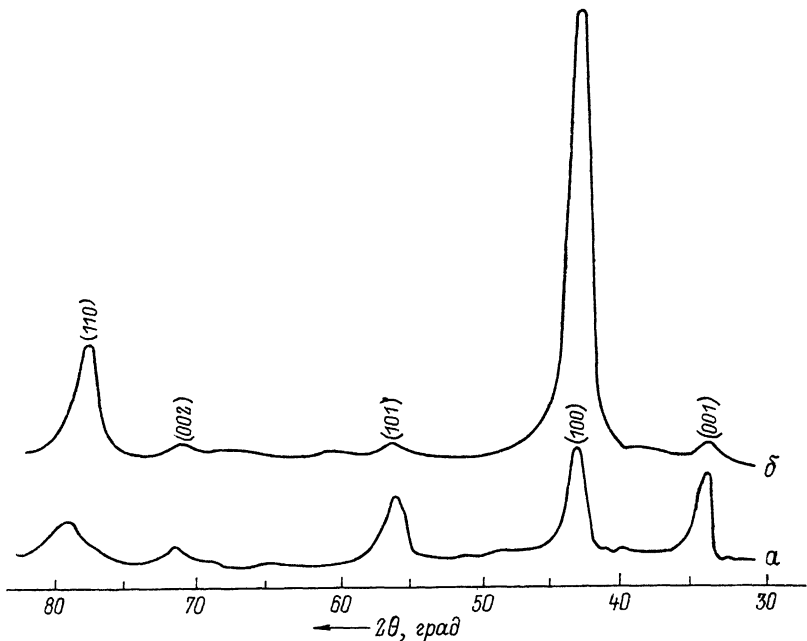


Рис. 1. Структурные изменения в пленках  $Nb_2O_5$  при электрохромном процессе в расплаве  $KNO_3$ .

а — неокрашенная пленка; б — пленка, окрашенная в расплаве.

рации дифракционных отражений, измерения проводились по линиям (201) и (112). Флуоресцентный рентгеновский анализ (ФРА) проводился на установке *VRA* по интенсивности  $K_{\alpha}$ -линий рентгеновского флуоресцентного излучения образцов с вычетом фона.

В качестве эталона калия использовался кристалл *KSe*, в котором содержание калия принималось равным 50%. Спектральные зависимости снимались на спектрофотометре СФ-4 с приставкой диффузного отражения ПДО-1. Ширина запрещенной зоны образцов  $Nb_2O_5$  определялась из спектральных зависимостей по краю собственного поглощения (КСП) оксида.

Ионнообменными процессами на границе  $Nb_2O_5$  / расплав  $KNO_3$  могут являться: а) инъекция в оксид катионов  $K^+$  по известному механизму ЭХЭ; б) экстракция из  $Nb_2O_5$  анионов кислорода; в) совместное действие (а) и (б). Методом ФРА установлено, что в исходном и окрашенном состояниях содержание калия в образцах не меняется, что наряду с данными электронной Оже-спектроскопии, свидетельствующими о постоянстве концентрации калия в приповерхностных слоях  $Nb_2O_5$ , позволяет исключить из рассмотрения механизмы (а) и (в).

| Образец \ Параметры решетки | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $c/a$ | $V, \text{Å}^3$ |
|-----------------------------|---------------|---------------|-------|-----------------|
| Исходное состояние          | 3,6158        | 3,9355        | 1,088 | 44,53           |
| Начальная стадия            | 3,6254        | 3,9198        | 1,081 | 44,64           |
| Максимальное окрашивание    | 3,6353        | 3,8894        | 1,070 | 44,57           |

Из дифракционной картины  $Nb_2O_5$  при ЭХП в расплаве (рис. 1) следует, что восстановление за счет экстракции кислорода идет только в 1-й зоне гомогенности оксида, т.к. отсутствуют признаки образования новой кристаллографической модификации, а структурные изменения ограничиваются признаками разупорядочения в подрешетке кислорода. При этом динамика изменения объема элементарной ячейки  $Nb_2O_5$  (см. таблицу) при искажениях в кристаллической решетке коррелируется с ходом смещения КСП оксида. На начальной стадии ЭХП, сопровождающейся увеличением объема элементарной ячейки за счет анизотропного изменения параметров решетки  $a$  и  $c$ , наблюдается значительное смещение КСП в коротковолновую область при незначительной степени окрашивания (рис. 2, б). При последующем протекании ЭХП дальнейшее смещение КСП в коротковолновую область сопровождается быстро нарастающим изменением цвета образца (рис. 2, в). Последующий переход в максимально окрашенное состояние, при котором увеличение объема элементарной ячейки  $Nb_2O_5$  сменяется уменьшением его, начинает характеризоваться обратным ходом положения КСП (рис. 2, г) равнозначным сужению ширины запрещенной зоны  $Nb_2O_5$  от 3,15 эВ в исходном состоянии, до значений менее 1 эВ, что указывает на признаки фазового перехода 1-го рода.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что механизм ЭХП, протекающего в слоях ОПМ в расплавах кислородосодержащих солей, носит стадийный характер, проявляющийся в экстракции ионов кислорода, приводящей с увеличением числа дефектов в анионной подрешетке  $Nb_2O_5$  к снижению энергии разупорядочения [4] и, как следствие, структурным изменениям, вызывающим фазовый переход 1-го рода типа „широкозонный полупроводник-узкозонный полупроводник“.

Автор выражает благодарность В.В. Белозерову, Л.И. Скаткову за помощь в проведении исследований.

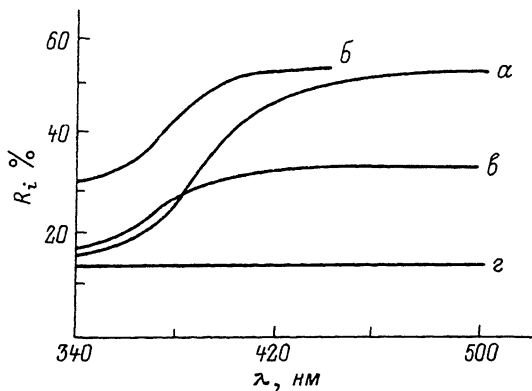


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок  $Nb_2O_5$  при окрашивании в расплаве  $KNO_3$ .

а - неокрашенная пленка, б - начальная стадия окрашивания, в - промежуточное окрашивание, г - конечная стадия окрашивания.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Л у с и с А.Р. В сб.: Оксидные электрохромные материалы. Рига. 1981, с. 14.
- [2] П а л а т н и к Л.С., М а л ю к Ю.И., Б е л о з е р о в В.В. - ДАН СССР, 1974, т. 215, № 5, с. 1182-1185.
- [3] М а л ю к Ю.И., Ч е р н я к о в а Л.Е. - Укр. хим. журн., 1973, № 1, с. 45-49.
- [4] К р е г е р Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1975, с. 66.

Харьковский  
политехнический  
институт им. В.И. Ленина

Поступило в Редакцию  
22 марта 1988 г.