

07; 11; 12

© 1992

ЭЛЕКТРОХРОМНОЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЕ ОТРАЖАТЕЛЬНОЕ  
УСТРОЙСТВО НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛА  
НАТРИЕВО-ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫВ.А. П и л и п о в и ч, К.А. К а л и е в,  
Г.В. К у з ь м и ч, И.М. Р о м а н о в,  
Л.И. Р о м а н о в а

Электрохромное окрашивание монокристаллов натриево-вольфрамовых бронз  $Na_xWO_3$ , проявляющееся при катодной поляризации в среде жидкого электролита с кислотной реакцией, было изучено рядом исследователей [1, 2]. В настоящей работе впервые сообщается об электрохромном эффекте монокристаллов  $Na_xWO_3$ , возникающем при формировании на одной из его граней тонкопленочной структуры, основным элементом которой является пленка „влажного” диэлектрика  $SiO_x$ .

Монокристаллы  $Na_{0.8}WO_3$  выращивались методом электролиза в поливольфраматном расплаве  $0.8Na_2WO_4 - 0.2WO_3$  при температуре  $715^\circ C$  в режиме линейного изменения тока во времени. После оптической полировки кристаллы поляризовались в растворе  $0.1N H_2SO_4$  импульсами напряжения амплитуды  $\pm 3$  В и частоты 1 Гц в течение 10 мин. Затем на их поверхность наносились пленки „влажного” диэлектрика  $SiO_x$  и верхнего электрода  $Au$ . Кристаллы  $Na_xWO_3$  при  $0.49 < x < 1$  в начальном (неокрашенном) состоянии обладают металлической проводимостью, поэтому в данной электрохромной системе (рис. 1) кристалл выполняет функцию нижнего электрода, а его полированная грань является электрохромным слоем.

Пленка  $SiO_x$  толщиной 0.1 мкм осаждалась методом термического испарения порошка  $SiO$  во влажной атмосфере при давлении  $10^{-3}$  Тор. В качестве противоэлектрода служила пленка  $Au$  толщиной 100–300 Å с поверхностным сопротивлением 10–50 Ом/кв. Для электрической изоляции кристалла в месте присоединения внешнего  $Al$  – контакта наносилась пленка  $SiO_2$  толщиной 0.3 мкм, обладающая хорошими диэлектрическими свойствами (рис. 1).

В неокрашенном состоянии, достигаемом при подаче положительного импульса напряжения на кристалл, цвет „сэндвича” определяется явление интерференции света в многослойной системе  $SiO_x - Au$ , сформированной на анодно обработанной поверхности монокристалла натриево-вольфрамовой бронзы и поглощением света в полупрозрачной пленке  $Au$ . Подбором толщин пленок  $SiO_x$  и  $Au$  получали светло-желтый цвет „сэндвича”.

При подаче отрицательного потенциала ( $U > 1.5$  В) на кристалл, поверхность кристалла окрашивается в зависимости от прикладываемого напряжения во все цвета видимой области спектра, вплоть до

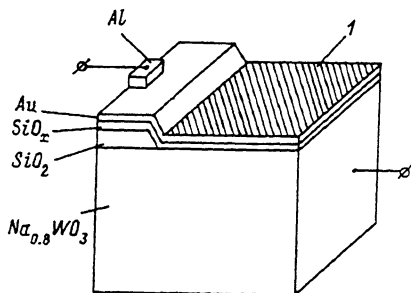


Рис. 1. Структура электрохромного элемента на основе монокристалла  $Na_{0.8}WO_3$ . 1 - окрашиваемая область.

темносинего. При  $U \geq 8$  В происходит разрушение тонкопленочной системы.

Оценку изменения оптических и временных характеристик процесса окрашивания-обесцвечивания проводили при зондировании поверхности электрохромной структуры пучком  $He-Ne$  лазера ЛГН-302 ( $\lambda = 0.63$  мкм) и регистрации отраженного пучка фотодиодом ФЭУ-37. Исследование процесса окрашивания-обесцвечивания „сэндвича“ проводилось при подаче на кристалл прямоугольных импульсов амплитудной  $\pm(3-5)$  В с частотой 0.5 Гц.

На рис. 2, а, б представлены кинетические кривые изменения коэффициента отражения  $R=f(t)$  и электрического тока  $I=f(t)$ , измеренные при различных значениях прикладываемого к „сэндвичу“ напряжения.

Как видно из рис. 2, б, при частоте прикладываемых импульсов 0.5 Гц при различных напряжениях в цикле окрашивания-обесцвечивания накапливания окраски не происходит, так же как не наблюдается насыщения. При увеличении напряжения, прикладываемого к структуре, изменение коэффициента отражения  $\Delta R$  увеличивается. Одновременно увеличиваются скорости окрашивания и обесцвечивания, как и в случае с жидким электролитом. Времена окрашивания и обесцвечивания на данной частоте импульсов напряжения практически одинаковы.

Токовые характеристики в цикле окрашивания-обесцвечивания медленно убывают по закону  $t^{-1/2}$  до тех пор, пока не изменится полярность напряжения как при окрашивании, так и при обесцвечивании, причем форма кривых не зависит от прикладываемого напряжения, а изменяется только величина тока (рис. 2, а). Величина заряда, инжектируемого во время окрашивания, значительно меньше, чем величина заряда, экстрагируемого во время обесцвечивания. С ростом напряжения эта разность увеличивается, т. е. кинетика тока для электрохромной структуры на основе монокристалла натриево-вольфрамовой бронзы значительно отличается от кинетики тока

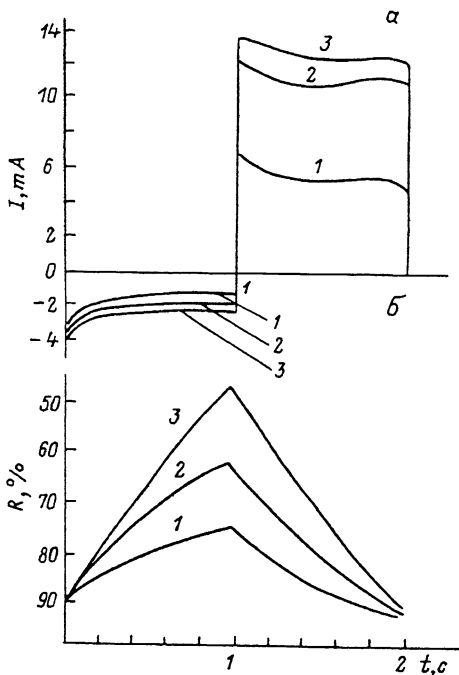
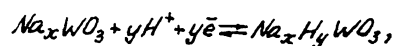


Рис. 2. Кинетические кривые  $I=f(t)$  (а) и  $R=f(t)$  (б) при различных напряжениях, прикладываемых к электрохромной структуре во время цикла окрашивания-обесцвечивания. 1 -  $U = \pm 3$  В, 2 -  $U = \pm 4$  В, 3 -  $U = \pm 5$  В.

для структур на основе пленок  $WO_3$  [3], где ток обесцвечивания резко уменьшается по закону  $t^{-3/4}$  и величины зарядов инжектированных при окрашивании и экстрагированных при обесцвечивании практически одинаковы. Это различие в поведении токовых кривых возможно связано с различием в механизме образования центров окраски в монокристаллах  $Na_xWO_3$  и пленках  $WO_3$ .

Этот вопрос требует более глубокого изучения с привлечением методик исследования макро- и микроструктуры монокристаллов. Однако по аналогии со случаем окрашивания монокристаллов  $Na_xWO_3$  в жидком протон-содержащем электролите [4] можно предположить, что механизм электроокрашивания этих кристаллов со сформированной на одной из их граней тонкопленочной структурой определяется следующей реакцией:



т. е. в процессе электрохромного окрашивания ионы водорода из электролита (пленки  $SiO_x$ ) внедряются в поверхностный слой монокристалла в места, оставленные натрием с образованием натриево-вольфрамовой бронзы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] L e f k o w i t z I., T a y l o r G.W. // Opt. Commun. 1975. V. 15. P. 340-342.
- [2] M c H a r d y J., B o c k r i s J.O.M. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 53-60.
- [3] A g n i h o t r y S.A., S a i n i K.K., C h a n d r a S. // Indian J. of Pure and Appl. Phys. 1986. V. 24. P. 19-33.
- [4] R a n d i n J.P., V i j h A.K., C h u g t a i A.B. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 1174-1184.

Поступило в Редакцию  
18 мая 1992 г.