

09;15

## Гибкая оптическая ячейка с переменным коэффициентом пропускания на основе триоксида вольфрама

© О.Я. Березина, Д.А. Кириенко, Н.П. Маркова, Г.Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет

E-mail: berezina@psu.karelia.ru, khomlyk@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2014 г.

Представлено описание конструкции оптической ячейки с принципиально новым чувствительным слоем на основе оксида вольфрама, резко изменяющим коэффициент пропускания в видимом диапазоне при приложении постоянного напряжения. Механизм действия ячейки объясняется одновременно электрохромным и электрооптическим эффектами. Ячейка выдерживает до миллиона переключений.

Электрохромные устройства обладают целым рядом преимуществ по сравнению с их аналогами (электронно-лучевыми, светодиодными и плазменными индикаторами). Они потребляют гораздо меньшую мощность. Технология их изготовления позволяет создавать конструкции больших размеров, а также наносить электрохромное покрытие уже на готовые объекты различных форм. Однако существующие электрохромные индикаторы обладают низкой скоростью переключения и быстро теряют свои электрооптические свойства (деградируют). Разработка новых конструкций индикаторов, обладающих малым временем отклика и большим запасом циклов переключения, позволила бы существенно расширить сферу применения электрохромных устройств.

Электрохромизмом называется обратимое явление изменения оптических свойств материала (коэффициента пропускания/отражения, цвета и др.) под действием электрического поля. Электрохромизм известен в ряде органических и неорганических веществ. Проведенный анализ наиболее изученных электрохромных материалов позволил выбрать триоксид вольфрама ( $WO_3$ ) как компонент для создания оптической ячейки, так как он обладает хорошей механической и химической устойчивостью, высокой электронной проводимостью и низкой стоимостью получения.

Электрохромный эффект (ЭХЭ) в пленках на основе триоксида вольфрама уже давно привлекает внимание исследователей и достаточно подробно изучен [1,2]. Однако чаще всего используются индикаторы, работающие в жидких растворах электролитов. Обычно для достижения ЭХЭ электрод с нанесенной на него окисной пленкой катодно поляризуют в электролите, содержащем протоны или одновалентные катионы щелочных металлов. Появление и исчезновение окраски связывают с процессами электродиффузии катионов из электролита и обратно, а электронный заряд обеспечивает компенсацию заряда диффундирующего катиона. Электрохимический процесс при катодной поляризации можно представить как одновалентный процесс переноса катиона ( $K^+$ ) со стороны электролита в окисел и электрона от границы электрода. При этом цвет пленки меняется от бледно-серого до голубого или синего. Изменение полярности на противоположную приводит окисел к первоначальному неокрашенному состоянию.

Целью данной работы являлась разработка конструкции электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама с твердым полимерным электролитом, позволяющей создавать гибкие электронные устройства, в том числе сложной формы и большой площади.

В качестве электрохромного материала использовался триоксид вольфрама, полученный золь-гель методом [3]. Для создания условий протекания электрохромной реакции использовался твердый водородно-ионный полимерный электролит на основе желатина с добавкой глицерина [4]. Важно отметить, что для проявления электрохромизма материал должен быть интегрирован в систему, позволяющую проявить данные свойства [2]. Наиболее распространенным примером такой системы является электрохромная оптическая ячейка [2,5].

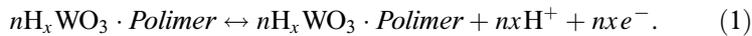
Для сборки электрохромной оптической ячейки на подложку с прозрачным проводящим покрытием с помощью аэрографа под давлением 2 atm наносилась равномерным слоем смесь электрохромного компонента и полимерного электролита в соотношении от 1:1 до 1:10. Конструкция сверху прижималась такой же подложкой с прозрачным контактным покрытием и отжигалась в муфельной печи при различных температурах. После этого конструкция выдерживалась под прессом. В качестве подложек с проводящими прозрачными контактами использовались стекла, покрытые двуокисью олова, полученной золь-гель методом [6], или полимерные пленки с покрытием ИТО.

Электрохромный слой внутри оптической ячейки представляет собой полимерную пленку (желатин и глицерин), внутри которой в

виде связанных между собой капель распределен золь пероксвольфрамовой кислоты. Размер капель ( $R$ ) внутри желатин-глицериновой пленки зависит от соотношения ( $c$ ) электрохромного материала и полимера ( $R \sim c^{1/3}$ ) [7]. В процессе отжига оптической ячейки происходит преобразование вольфрамовой кислоты и внедрение в матрицу полимера ионов  $H_xWO_y$ , при этом капельная структура распределения электрохромного материала в полимерной пленке сохраняется.

Механизм окрашивания-обесцвечивания под действием приложенного к ячейке электрического поля включает в себя два параллельно идущих процесса.

Первый процесс (электрохромный) связан с выходом под действием электрического поля из объема капли электронов и протонов. При этом электроны покидают  $d$ -орбитали  $W^{5+}$ -центров и окисляют их до  $W^{6+}$ -центров [2]. Заряд таких электронов скомпенсирован в пленке подвижными протонами в виде ионов  $H^+$ . Электрохимическое уравнение может быть представлено в виде



Проводимость структуры при электрохимическом процессе обусловлена движением электронов и протонов в электрохромном слое. Величина заряда, прошедшего через структуру, позволяет оценить верхнюю границу массы ( $m$ ) вступившего в реакцию вещества

$$m = \frac{ItM}{Fz}, \quad (2)$$

где  $I$  — ток, прошедший через структуру за время  $t$ ,  $M$  — молярная масса вещества,  $z$  — зарядовое число ионов электролита,  $F$  — постоянная Фарадея.

Второй процесс, происходящий при окрашивании-обесцвечивании оптической ячейки, связан с переориентацией молекул капли внутри полимера под действием электрического поля и может быть интерпретирован в рамках приближенной модели сферического нематического жидкого кристалла (НЖК) с жесткой фиксацией молекул [8]. Для описания эффектов светорассеивания в НЖК используется приближение аномальной дифракции, в рамках которой полное сечение рассеяния ( $\sigma$ ) определяется в виде

$$\sigma = 2\sigma_0 \left[ 1 - \frac{2}{\nu} \sin \nu + \frac{2}{\nu^2} (1 - \cos \nu) \right], \quad (3)$$

где  $\sigma_0 = \pi R^2$  — геометрическое сечение рассеяния для сферической капли жидкого кристалла с радиусом  $R$ , а параметр  $\nu$  представлен в виде

$$\nu = \frac{2\pi}{\lambda} 2R(n_{lc} - n_p), \quad (4)$$

где  $n_{lc}$  — показатель преломления ЖК на длине волны  $\lambda$ ,  $n_p$  — показатель преломления полимера. В таком случае коэффициент пропускания оптической ячейки с толщиной электрохромного слоя  $d$ , содержащего  $N$  капель в единице объема может быть выражен в виде

$$T = \exp(-N\sigma d). \quad (5)$$

Изменение прозрачности структуры интерпретируется в рамках модели эффекта Фредерикса: при сильном поле, способном преодолеть силы упругости НЖК, произойдет переориентация директора и установится его новое стационарное напряжение. Пороговое напряжение ( $U_0$ ) перехода Фредерикса определяется в виде

$$U_0 = \frac{2\pi}{R} \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}}, \quad (6)$$

где  $d$  — толщина структуры,  $K$  — модуль упругости ЖК,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\Delta\varepsilon$  — анизотропия диэлектрической проницаемости структуры.

Фотографии оптической ячейки, выполненной на гибкой полимерной подложке, в непрозрачном и обесцвеченном состоянии представлены на рис. 1.

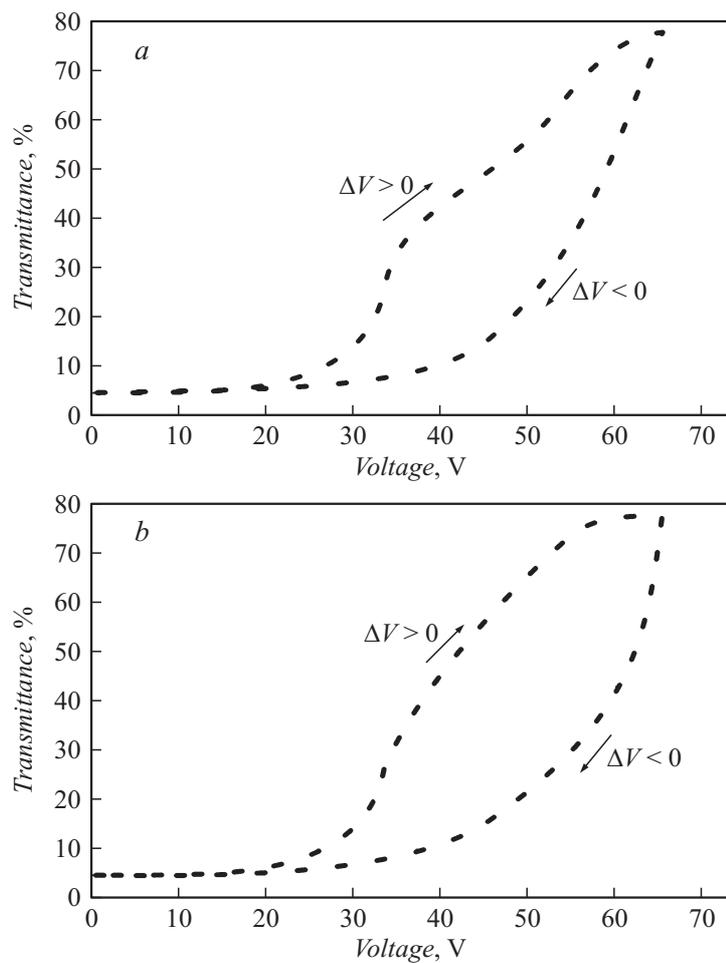
Изменение коэффициента прозрачности в зависимости от приложенного к структуре напряжения на 2-м и  $10^5$ -м циклах переключения представлено на рис. 2.

Зависимость коэффициента прозрачности от длины волны в окрашенном и обесцвеченном состоянии свежеприготовленной и деградировавшей после ста тысяч циклов переключения ячейки представлена на рис. 3.

Экспериментально измеренное пороговое напряжение ( $U$ ) переориентации капель внутри электрохромного слоя составляет 63 В. Теоретический расчет дает значение  $U = 36$  В. Расхождение между расчетным и экспериментально измеренным значением  $U$  в основном обусловлено

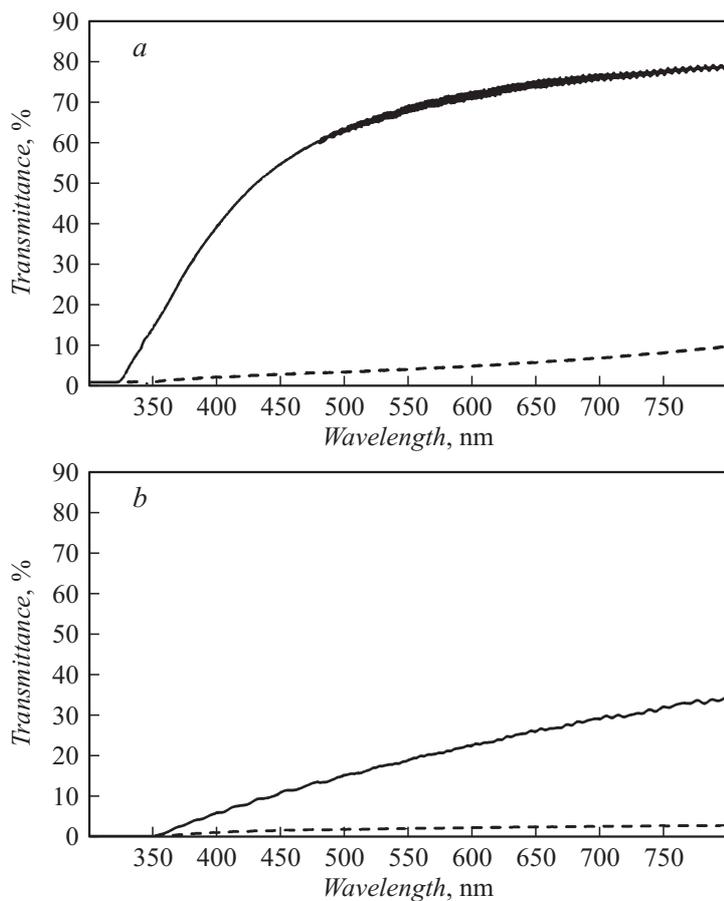


**Рис. 1.** Электрохромная оптическая ячейка в непрозрачном (*a*) и обесцвеченном (*b*) состояниях.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента пропускания на длине волны 630 nm от напряжения на 2-м (*a*) и  $10^5$ -м (*b*) циклах переключения.

тем, что реальная форма каплей представляет собой сплюснутый в плоскости пленки эллипсоид. Вследствие этого необходима модификация расчетной модели для учета эллипсоидальной капли.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента пропускания от длины волны в окрашенном состоянии (сплошная линия) и обесцвеченном (штриховая линия) после  $10$  (a) и  $10^5$  (b) циклов переключения.

Время отклика (обесцвечивания) электрохромной ячейки при подаче напряжения  $63\text{ V}$  составляет  $\approx 150\text{ ms}$ ,  $80\text{ ms}$  из которых затрачивается на переориентацию капель. Время перехода в непрозрачное состояние  $\approx 260\text{ ms}$ . Изменение коэффициента пропускания между состоя-

ниями — 74% (вклад электрохимического процесса  $\approx 15\%$ ). После миллиона переключений контрастность ячейки падает на 50%, при этом время отклика увеличивается до 210 ms, а время перехода в непрозрачное состояние — до 320 ms.

Таким образом, в результате данной работы предложена новая конструкция электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама с коэффициентом пропускания в прозрачном состоянии до 80%, выдерживающей до миллиона переключений, а также дано теоретическое объяснение принципа ее действия на основе совмещения электрохимического и электрооптического механизмов изменения коэффициента пропускания. Разработанная оптическая ячейка выполнена при использовании низкотемпературных технологий, обладает низким энергопотреблением ( $8 \text{ W/m}^2$ ), малым временем отклика (150 ms) и сравнительно большим временем жизни ( $\sim 1$  млн. переключений), что существенно расширяет границы ее применимости.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы и Минобрнауки РФ по заданиям № 2014/154 (НИР № 1704) и № 3.757.2014/К.

## Список литературы

- [1] *Granqvist C.G.* Handbook of inorganic electrochromic materials. Amsterdam: Elsevier, 1995. 651 p.
- [2] *Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R.* Electrochromism and electrochromic device. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 512 p.
- [3] *Елисеев А.А.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
- [4] *Зырянов В.Я.* Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов: Дис. . . . докт. физ.-мат. наук. Красноярск, 2002.
- [5] *Azens A., Avendano E., Backholm J.* // Material Science and Engineering. 2005. V. 119. P. 214–223.
- [6] *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1970. 717 с.
- [7] *Кириенко Д.А.* Переключение и электрохромный эффект в нано- и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов: Дис. . . . канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2013.
- [8] *Бородин В.И.* Основы физики газоразрядных и жидкокристаллических средств отображения информации. Петрозаводск: ПетрГУ, 2001. 160 с.