

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев университеті

Ә.Бүркітбаев ат. Өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Орынбай Мағжан Нұрболатұлы

Электрохромды оксидті материалдардың атомдық құрлымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B072300 - Техникалық физика мамандығы

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев Университеті

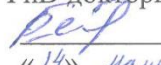
Ә.Бүркітбаев атындағы өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі

PhD докторы

 Р. Е. Бейсенов
«14» мамыр 2019ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Электрохромды оксидті материалдардың атомдық құрлымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу»


5B072300 - Техникалық физика мамандығы

Орындаған:

Орынбай Мағжан Нұрболатұлы

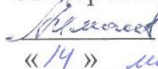
Рецензент:

PhD докторы

 М. К. Ибраимов
«14» мамыр 2019ж.

Ғылыми жетекші

сениор-лектор, PhD докторы

 Н. Ж. Алмасов
«14» мамыр 2019ж.

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев Университеті

Ә.Бүркітбаев атындағы өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300-Техникалық физика мамандығы

БЕКІТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

PhD докторы

Ref Р.Е.Бейсенов

«*И*» *Мамыр* 2019 ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Орынбай Мағжан Нұрболатұлы

Тақырыбы: Электрохромды оксидті материалдардың атомдық құрлымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу

Университет ректорының №1252-П 23.12.2018ж. бұйрығымен бекітілді

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «15» Мамыр 2019 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Электрохромды оксидті материалдарға шолу.

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) WO_x жұқа қабыршағын дайындау әдістемесі

б) WO_x жұқа қабыршағын тұрақты ток кезінде ионды-плазмалық әдіспен алу

в) WO_x жұқа қабыршағының атомдық құрлымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

г) Алынған нәтижені дипломдық жұмыс шартына сәйкес өрнектеу.

Сызбалық материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс) WO_x жұқа қабыршағының энергетикалық спектрі. Холл коэффициенті бойынша 10W-40W кезіндегі концентрацияның қуатқа тәуелділік графигі. Холл коэффициенті бойынша 10W-40W кезіндегі көлемдік кедергінің қуатқа тәуелділік графигі. WO_x жұқа қабыршағының жарықтың комбинациялық шашырау спектрі. WO_x қабыршақтарының рентген сәулелерінің дифракциясының интенсивтілік қисығы.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

- 1 Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. Electrochromism and Electrochromic devices // Cambridge University Press, New York. 2007.
- 2 Porqueras, Person C., Corbella C. et al // Solid State Ionics. 2003. V. 165. P.131-137.

Алматы 2019



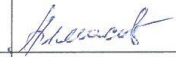


Дипломдық жұмысты дайындау

КЕСТЕСІ



Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Электрохромды оксидті материалдарға жалпы шолу	22.01.2019 05.02.2019	
WO _x жұқа қабыршағын алу	05.03.2019 06.03.2019 14.03.2019	
QEX10 құрылғысы	26.02.2019 01.03.2019	
WO _x жұқа қабыршағының оптикалық және электрлік сипаттамаларын өлшеу	06.03.2019 20.03.2019 09.04.2019	

Аяқталған дипломдық жұмыстың және оларға қатысты диплом жұмысының бөлімдерінің кеңесшілері мен нормалдық бақылаушының

Қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолы Қойылған күн	Қолы
Электрохромды оксидті материалдарға жалпы шолу	сениор– лектор, PhD докторы Н.Ж. Алмасов	14.05	
WO _x жұқа қабыршағын алу	сениор– лектор, PhD докторы Н.Ж. Алмасов	14.05	
QEX10 құрылғысы	сениор– лектор, PhD докторы Н.Ж. Алмасов	14.05	
WO _x жұқа қабыршағының оптикалық және электрлік сипаттамаларын өлшеу	сениор– лектор, PhD докторы Н.Ж. Алмасов	14.05	
Нормалық бақылаушы	Аға оқытушы. Сарсембаева Б.Д.	14.05	

Ғылыми жетекші
Тапсырманы орындауға алған білім алушы
Күні

 Алмасов Н.Ж.
 Орынбай М.Н.
«14» маусым 2019ж

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

РЕЦЕНЗИЯ

Дипломдық жұмыс

Орынбай Мағжан Нұрболатұлы

5B072300-техникалық физика мамандығы

Тақырыбы: «Электрохромды оксидті материалдардың атомдық құрлымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу»

Орындалды:

а) графикалық бөлім 17 парақ

б) түсініктеме 22 бет

Орынбай М.Н. дипломдық жұмысы вольфрам жұқа қабыршағын тұрақты ток кезінде ионды-плазмалық әдіспен алуға негізделген. Жұмыстың өзектілігі вольфрам жұқа қабыршағының оптикалық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Жұмыстың барысында қабыршақтың беттік морфологиясы және электрлік қасиеттері зерттелген.

Дипломдық жұмыстың құрылымы кіріспеден, екі бөлімнен, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Дипломдық жұмысты бағалаудағы артықшылықтар мәтінді құрудағы жоғары логика, тематикалық шетел әдебиеттерінің қолданылуы, жасалынған қорытындының практикалық мағынасы болып табылады.

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУ

Дипломдық жұмысқа ескертулер жоқ.

Жұмыстың бағасы

Дипломдық жұмыс толығымен аяқталған құрылымды, стандартқа сай ғылыми еңбек болып табылады. Жұмыс толығымен қойылатын талаптарға сай және 95%(А) - «өте жақсы» бағасымен қорғауға жіберіледі.

Рецензент



Ибраимов М.К.

2019ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

ПІКІР

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІДЕН

Дипломдық жұмыс

Орынбай Мағжан Нұрболатұлы

5B072300 - Техникалық физика

Тақырыбы: Электрохромд оксидті материалдардың атомдық құрлымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу

Жұқа қабыршақты электрохромды оксидтік материалдардың қасиеттерін зерттеу қазіргі заманда фундаменталдық, әрі практикалық тұрғыда қызығушылық тудырады. Жұмыста жұқа қабыршақтардың электрлік және оптикалық қасиеттерінің өзгеру механизмі көрсетілген. Аталып өтетін бәріне белгілі қасиеттерді немесе жаңа сипаттамаларды алу жұқа қабыршақты электрохромды материалдардың қолданылу аясын кеңейтуге мүмкіндік береді. Бұл жұмыста вакуумда тұрақты ток кезінде ионды-плазмалық тозаңдану әдісімен вольфрам оксидінің жұқа қабыршағы алынған. Қабыршақтың өткізгіштік сияқты параметрі плазмаға берілген қуат, қабыршақ қалыңдығы өзгеруімен сипатталады. Жұмыстың практикалық маңыздылығын ескеретін болсақ, дипломдық жұмыс барлық талаптарға сәйкес, нормаға сай орындалған. Орынбай Мағжанның дипломдық жұмысы берілген тапсырмалар аясында жүзеге асырылды және шешілді. Мен бұл жұмысты 95% өте жақсы (А) деп бағалаймын.

Ғылыми жетекші
Сениор- лектор PhD докторы

 Алмасов Н.Ж.

« 14 » 05 2019 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс электрохромды оксидті материалдардың атомдық құрылымын және оптикалық қасиеттерін зерттеуге арналады.

Жұмыста электрохромизм түсінігі, электрохромды материалдардың негізгі сипаттамалары, алу әдістері жайлы толық әдеби шолу көрсетілген. Жұмыстың аясында вольфрам жұқа қабыршағын ионды плазмалық әдіспен алу және атомдық құрылымын және оптикалық қасиеттерінің зерттелуі келтірілген.

Тұрақты ток кезіндегі ионды-плазмалық тозаңдатумен WO_x жұқа қабыршақтары алынады. Қабыршақтардың беттік морфологиясы атомдық күштік микроскоппен зерттеледі. Қабыршақтардың беттік морфологиясы дамыған екендігі және бөгде заттардың жоқтығы анықталды.

Алынған қабыршақтардың құрлымы және құрамы рентгендік дифракция және жарықтың комбинациялық шашырау әдістерімен зерттелді.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа предназначена для изучения атомной структуры и оптических свойств электрохромных оксидных материалов.

В работе представлен полный литературный обзор о понятии электрохромизма, основных характеристиках электрохромных материалов, методах получения. В рамках работы приводится изучение атомной структуры и оптических свойств тонкой пленки вольфрама ионно-плазменным методом.

При постоянном токе с ионно-плазменным напылением берутся тонкие пленки WO_x . Поверхностная морфология оболочек исследуется атомно-силовым микроскопом. Установлено, что поверхностная морфология оболочек развита и отсутствие посторонних предметов.

Строение и состав полученных пленок были изучены методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеивания света.

ABSTRACT

This thesis is designed to study the atomic structure and optical properties of electrochromic oxide materials.

The paper presents a complete literature review of the concept of electrochromism, the main characteristics of electrochromic materials, methods of obtaining. The study of the atomic structure and optical properties of a thin tungsten film by ion-plasma method is presented.

At constant current with ion-plasma sputtering, thin WO_x films are taken. The surface morphology of shells is investigated by an atomic force microscope. It is established that the surface morphology of the shells is developed and the absence of foreign objects.

The structure and composition of the obtained films were studied by x-ray diffraction and Raman scattering.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 Әдеби шолу	10
1.1 Электрохромизмнің теориялық негіздері	10
1.2 Электрохромды оксидтік материалдар	11
1.3 Бейорганикалық қосылыстардағы электрохромдық эффект	14
1.4 Органикалық қосылыстардың электрохромдық әсері	15
1.5 Сұйық электролиттік электрохромдық жүйелер	17
1.6 Қатты электролитті электрохромды жүйелер	21
1.7 Ішкі электрохромды әсер	23
1.8 ЭХ-қабыршақ алу әдістері	25
2 Эксперименттік нәтижелер мен талдаулар	28
2.1 WO_x жұқа қабыршақтарын алу технологиясы және құрамы	28
2.2 WO_x қабыршақтарының құрылымын атомдық күштік микроскопия тәсілімен зерттеу	29
2.3 WO_x жұқа қабыршағының құрамын және құрылымын рентгендік тәсілмен зерттеу	30
2.4 WO_x жұқа қабыршағының құрамын және құрылымын жарықтың комбинациялық шашырау тәсілімен зерттеу	32
2.5 WO_x жұқа қабыршағының оптикалық қасиеттерін зерттеу	33
2.6 WO_x жұқа қабыршағының электрлік қасиеттерін зерттеу. WO_x жұқа қабыршақтарының Холл коэффициенті	34
ҚОРЫТЫНДЫ	36
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	37

КІРІСПЕ

Электрохромды қондырғылар (ЭХҚ) өздерінің оптикалық қасиеттерін электр сигналдарының қуаты арқылы өзгерте алады. ЭХҚ-ларды жарықтың көрінетін спектр аймағын реттеуге үлкен мүмкіндігі бар және смарт терезелерде, автокөліктің артқа қарау айнасында, сондай-ақ ғимараттарда энергия үнемдеуге және оптикалық комуутация үшін пайдалануға болады [1,2]. Соңғы онжылдықта бұл материалдарға деген қызығушылық артты және күтілгендей, өнімді кең ауқымын қолдану келесі жүз жылдыққа жалғасады.

Жұқа қабыршықтарға негізделген электрохромды материалдар өздерінің оптикалық қасиеттерін енгізілген заряд көлеміне байланысты өзгертеді. ЭХҚ-ол катод, анод және электролитті қамтитын электрохимиялық жасушадан тұрады. Келтірілген мөлдір өткізгіш электродқа анод ретінде электрохромды материал қолданылады, және де қарсы электрод мөлдір өткізгіш болып табылады. Оптикалық және электрлік құрлымы тұрғысынан тиімдірек мөлдір өткізгіш қабат ретінде Sn-араластырылған $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (бұдан әрі ITO) және F-араластырылған SnO_2 (бұдан әрі FTO) болып табылады[3].

Оксидті пленкаларды алу үшін, әдетте плазма көзі болып табылатын және жоғары жылдамдықта көп қабатты тотықты пленкалар шығара алатын вакуумдық жүйелер қолданылады[4]. Электрондық сәуленің булануы, бейорганикалық құрылғыларды дайындаудың баламалы нұсқасы болуы мүмкін [5]. Қамтудың үлкен алаңы, әдетте, вакуумды пайдаланбай жұмыс істейтін технологиялық желінің жаңа түрін ұйымдастыруды талап етеді.

Электрохромизим- ғылымның әр-түрлі салаларында (фотоника, оптика, электроника, архитектура) потенциалды қолданылуына байланысты зерттеушілердің қызығушылығын тудырған ғылым саласы.

1 Әдеби шолу

1.1 Электрохромизмнің теориялық негіздері

Химияда хромизм – бұл, қосылыстардың оптикалық қасиеттерінің өзгеруіне әкелетін процесс. Көптеген жағдайларда хромизм молекулалардың электрон күйлерінің, атап айтқанда, р және d электрондарының өзгеруіне негізделген. Бұл құбылыс заттардың электрон тығыздығын өзгерте алатын түрлі сыртқы әсерлерден туындады, сондықтан электрохромизм индукциядан және электрондардың жоғалуынан болады. Бұл құбылыс реакциялардың белсенді күйлерімен кездеседі.

Түс беру үшін жауапты молекулярлық жүйенің бөлігі хромофор деп аталады. Ақ жарыққа барлық түстердің толқын ұзындығына кіреді. Егер фотонның спектр бөлігі хромоформен жұтылған болса, белгілі бір түс пайда болады. Осылайша, мысалы ақ түсті жарықпен жарықтандырылған кезде материал қызыл түсті жұтып қойса, көк түс көрінеді. Жарық электрондар арқылы жұтылады, олар негізгі және бірінші қоздырылған күйлер сияқты кванттық энергетикалық деңгейлер арасында ауытқиды. Жұтылған жарық толқын ұзындығы λ осы тиым салынған аймақ өлшемі E байланысты, осы деңгейлер арасындағы Планк қатынасы:

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

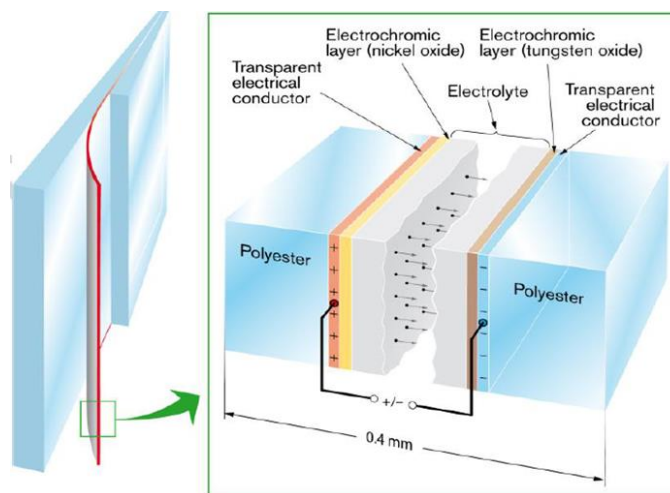
мұндағы ν – жиілік;

h - Планк тұрақтысы;

c - вакуумдағы жарық жылдамдығы.

E шамасы, спектрде орналасуы айқын анықталатын хромофордың спектрінде, жұтылу жолағының максимумына сәйкес λ толқын ұзындығы бар түске жатады (түс өткізбейтін толқын ұзындығының нәтижесінде пайда болады). Электроактивті бөлшектер электрондардың әр түрлі сандарын қамтиды. Осылайша, әртүрлі түзетуші күйлер әр түрлі спектрлік қоныс аударуды көрсететін болады, сондықтан негізгі және қозған күйлер арасындағы электронды кідірту үшін әртүрлі E энергияларды талап етеді.

Егер оптикалық сіңіру екі тотығу-қалпына келтіру жай-күйіне ультракүлгін (УК) немесе жақын инфрақызыл (ИК) диапазонда түссе, тотығу-қалпына келтіру реакциясына ілесіп жүретін спектральды өзгерістер визуалды дамымайды. Электрохромизм-электрондарды тасымалдаудың тотығу-қалпына келтіру процесі немесе жеткілікті электр потенциалы арқылы жүзеге асырылатын түстің өзгеруі. Көрінетін электрохромизм, егер түстердің біреуі екіншісінен өзгеше болса, мысалы, бір тотығу-қалпына келтіру жай – күйінің жұтылу жолағы спектрдің көрінетін аймағында, ал екіншісінде УК аймақта болған жағдайларды бейнелеуге арналған.



1 – сурет. ЭХ-құрылғысының схемасы

Электроактивтік материал қатты матрицада қатты немесе дисперсті болуы мүмкін. ЭХҚ-да электрлік байланыс мөлдір өткізгіш қабат арқылы жасалады. ЭХ-құрылғысының схемасы диаграммада көрсетілген.

Электроактивті материал электрондарды беру үшін электрод төсенішпен байланыста болуы тиіс. Ол ерітіндіде - ерітілген және / немесе күрделі болуы мүмкін. Мөлдір электр өткізгіштер арасында бірнеше вольттағы кернеу қолданылғанда, иондар ион-сақтаушы пленкамен және ЭХ пленкасы арасында өтеді, сонымен бірге электрондар мөлдір өткізгіштен енгізіледі (шығарылады). Осылайша, электрохромды жұқа пленкалардың және тиісінше электрохромды құрылғылардың оптикалық қасиеттері өзгереді. Бояу дәрежесі енгізілген зарядтың мөлшеріне байланысты кез-келген аралық деңгейде басқарылуы мүмкін, сонымен қатар құрылғыда циклдік жады бар. (уақытында бояуды сақтайды).

1.2 Электрохромды оксидтік материалдар

Электрохромдық материалдар (ЭХМ) олардың оптикалық қасиеттерін зарядты инжекцияға / экстракцияға (электрондар мен иондарға) байланысты модуляциялайды. Электрохромды қондырғыларда пайдаланылатын ЭЦМ термиялық тұрақтылыққа байланысты әдетте органикалық емес материалдар болып табылады. 1996 жылы Philips компаниясы P. Griessen тобымен бірге металл гидридтері үшін оптикалық өзгерістерді көрсетті, бейорганикалық электрохромдық материалдардың жаңа отбасын тапты [7]. Қазіргі уақытта көптеген органикалық және бейорганикалық электрохромдық материалдар табылған, тіпті кейбір биологиялық түрлер екіжақты құбылысты көрсетуде [6]. Мысалы, бактериогидропсин өте ашық көктен бастап ашық сарыға дейін түс өзгеруімен өте тұрақты электрохромизмге ие. Металл оксидтерін бейорганикалық электрохромдық материалдар ретінде қолдану

ұсынылады . Олардың көпшілігі MeO_6 октаэдрадан жасалған құрылымдар ретінде белгілі.

Қазіргі уақытта WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Cr_3O_8 , NiO , MoO_3 сияқты бірнеше Бейорганикалық ЭХ-материалдар және кейбір органикалық ЭХ-материалдар белгілі. Жоғары бояу тиімділігі бар электрохромды құрылғылар электр зарядтарының аз мөлшерде өткізуде үлкен айырмашылықты береді. Ең өкілді органикалық жұқа емес.

1-кесте. Ең көп зерттелген бейорганикалық электрохромдық материалдардың қасиеттері [9]

Оксид	Катодты (К) немесе анодты (А) боялу	Тотығу	Қайта өңделген	Боялу Тиімділігі η , (см ² / CL)
WO_3	К	Түссіз	Көк	42-ден (650 нм) 115-ге дейін (633 нм)
TiO_2	К	Түссіз	Көк	5
Li_xCoO_2	А	Терең көк	Көк	-10
MoO_3	К	Түссіз	Көк	77 (700 нм)
V_2O_5	К	Ашық сары	Терең көк	15 (600 нм)
IrO_x	А	Көк / сұр	Түссіз	-30
Nb_2O_5	К	Түссіз	Қоңыр	<12
NiO	А	Қоңыр / қара	Түссіз	-36 (640 нм)
$Li_{0.5}Ni_{0.5}O$	А	Қоңыр	Бозғылт қоңыр	-40 (650 нм)

WO_3 және NiO сияқты түнгі электрохромды материалдар эффективтілігі ~ 40 см²/Кл және PEDOT сияқты органикалық электрохромды жұқа үлдірлер – 100 см²/Кл жоғары.

Бейорганикалық электрохромды материалдардың толық тізімі кестеде келтірілген. 1. Бояу тиімділігінің мәні өлшеу шарттарына байланысты, олар кестеде жақындатылған көрсеткіштер ретінде келтірілген.

Кез келген электрохромдық материалдар сияқты металл оксидтері әдетте екі топқа бөлінеді: катодты боялған материалдар (азайтылған күйде боялған) және анодтық боялған материалдар (тотыққан күйде боялған). WO_3 және NiO оксидтері тиісінше катодты және анодтық ЭХМ-нің үлгісі болып табылады (1-кесте) [9]. Шын мәнінде, қазіргі уақытта қызығушылық олардың қосымша бояуы есебінен WO_3 және NiO жұқа қабыршақтарға негізделген гибриді электрохромдық құрылғыларда көбірек шоғырланған (қалпына келтірілген WO_3 үшін көк және тотыққан NiO үшін қоңыр).

NiO жұқа қабыршықтары КОН электролитінде күшті электрохромды әсерді көрсетеді, бірақ олар өкінішке орай, мұндай электролиттерде циклдеу кезінде төмен беріктікті көрсетеді. NiO материалдар отын элементтері, қайталама ион батареялары, диэлектрлік материалдар және т. б. сияқты көптеген қосымшаларда

пайдаланылды. Уақыттылыққа келетін болсақ, NiO ұзақ дем алу денсаулық үшін қауіп туғызады (өкпе обыры).

WO₃ негізіндегі электрохромды құрылғылар әдетте кернеудің өзгеруі кезінде жылдам жұмыс істеу уақытына және басқа органикалық емес электрохромдық материалдарға негізделген құрылғылармен салыстырғанда бояудың үлкен тиімділігіне ие болады [10].

TiO₂ (анатаз құрылымы) нанокристалды жұқа қабыршақтары ИТО-ға зольгельді әдістің көмегімен төсекке жағылды, олар бояудың және түссіздендірудің жақсы қайтымдылығын көрсетті [11], бірақ жұмыс істеу жылдамдығы төмен болды және электрохромды тиімділік жеткілікті болмады. Doctor-blade әдісін қолданғанда FTO төсеніштерінде (nc-TiO₂/FTO) TiO₂ (анатаз құрылымы) нано кеуекті қабыршақтары жасалды, ЭХҚ бояудың жақсартылған уақытын және тиімділігін көрсетті. Шағын кристалға қарамастан, қалыңдығы 110 нм TiO₂ күйдірілмеген үлбірлер литий электролиттерінде циклдеу кезінде тамаша электрохромды әсер және тұрақтылық көрсетті. Бояу тиімділігі 36 см² / Кл құрады және барлық өткізу диапазонында тұрақты болды. Термо өңделген қабыршақтарда бояудың ұқсас диапазондары бар, бірақ ең жоғары мөлдірлігі төмен. Алайда ұзақ циклдеу кезінде осындай кеуекті пленкалары бар құрылғылардың ұзақ мерзімділігі шектеулі болды, бұл өз кезегінде оларды электрохромды жабындар ретінде қолдануға аз ықпал етеді.

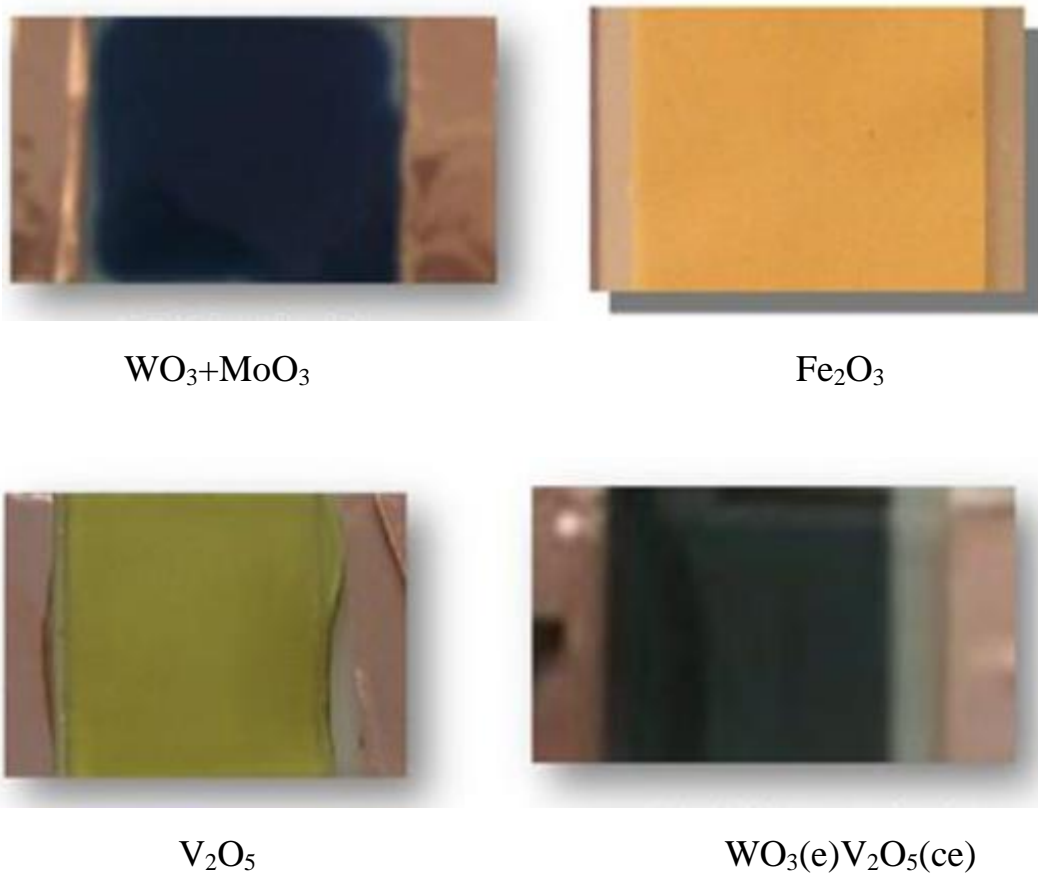
TiO₂ аралас TiO₂-ZrO₂, және niOx қабыршақтары жоғары бояу тиімділігі бар тұрақты электрохромизм көрсетті. 90 нм TiO₂ / ZrO₂ аралас оксидті қабыршақ үшін электрохромды әсер бірнеше төмен болды (26 см² / Кл), бірақ жақсартылған электрохимиялық қайтымдылық байқалды. Церии(СeO) оксидінің жұқа пленкалары электронды-сәулелік булану әдісі арқылы жасалған [14]. Бұл пленкалардың құрылымдық қасиеттері ионды бомбардировкаға және оттегі ағынына сезімтал. Форматтау процесі осы пленкаларда бастапқы циклдеу кезінде байқалды, бірақ шамамен 400-500-ші циклде вольтамперограмма тұрақты болды. Оң және теріс токтың теңгерімі ретінде есептелген ауыспалы заряд 17 және 19 mC·cm⁻²·μm⁻¹ арасындағы мәнге ие болды. Бұл мән WO₃ жұқа қабыршақтарымен салыстырғанда өте төмен, 200 mC·cm⁻²·μm⁻¹ мәні бар электрондық-сәулелі технологиямен жазылған [15]. Дегенмен, екі компонентті оксидті қалыптастыру үшін басқа элементтермен үйлесім одан әрі зерттеу үшін қызығушылық тудырады.

Қатты органикалық емес электрохромды құрылғылардың арасында се-Ti оксиді iOS және WO₃ перспективалы баламасы болып табылады. Сонымен қатар, CeO₂ және TiO₂ электронды-сәулелік буландырумен оңай қолданылатын арзан материалдар болып табылады [14].

Ni пленкасын электрохимиялық никелирлеуде сұйықтықты жағу әдісімен алынған (LPD) [13], басқа әдістермен, атап айтқанда вакуумдық әдістермен алынған қабыршақтармен салыстырғанда аса тұрақты болды.

1.3 Бейорганикалық қосылыстардағы электрохромдық эффект

Бейорганикалық электрохромдық материалдардың ішінде өтпелі метал оксидтері маңызды болып табылады: WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 [16] (2-сурет).



Боялған күйдегі қабыршақ суреттері көрсетілген. Жоғарғы сол жақ - WO_3+MoO_3 , төменгі оң - WO_3 қарсы электрод ретінде V_2O_5 пленкасымен [16]

2 – сурет. Өтпелі металл оксидтеріне негізделген электрохромды бейорганикалық материалдардың мысалдары

Электрохромдық эффект өтпелі металл оксидтері, әсіресе WO_3 үшін, электрондар мен бірваленті катиондарын (H^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cu^+ , Ag^+) инъекциялау кезінде оксидтің қалпына келуімен бірге байқалады. Сонымен бірге қос инъекция осы түріне басым болып табылады және электронды-иондық процесс редокс-реакция негізінде ұсынылуы мүмкін:



Бұл материалдарда электрондар мен M^+ иондарының кеңістіктік және энергетикалық бөлінуі, өтпелі метал иондарының d-электрондарының ішінара толтырылған деңгейлері электрондарының қуаты M^+ ионындағы валенттілігі деңгейінен төмен екеніне байланысты. Сондықтан, металл атомдарының электрохромды материалға енгізілгеннен кейін оның валентті электрондары өтпелі метал ионының d-деңгейіне өтіп, оны қалпына келтіреді. Сонымен қатар, ЭХМ-да M^+ иондары: 1) анодтық электродтан төмен инъекция потенциалы, 2)

оксид торындағы жоғары ерігіштігі, 3) супер-ионды өткізгіштігіне сәйкес келетін үлкен диффузия коэффициенті [17].

Осылайша, өтпелі металдардың оксидтерінің электрохромдық әсері электронды және иондық трансформация кезінде оксидтің құрылымдық қайта құрылуынан туындайтын оптикалық сыну индексінің өзгеруімен көрінеді [18]. Ион ағыны H^+ протондарын (протон өткізгіштігі), Na^+ натрий иондарын, литий Li^+ және басқа да металл иондарын құрайды: атомдар иондарға (протондарға) иондаушы қарапайым және күрделі оксидтердің кристалдық торына еніп, ақаулар ретінде әрекет етеді. Иондардың концентрациясы (протондар) «мұздатылған» немесе айналадағы газ атмосферасымен тепе-тең болуы мүмкін. Үлкен мөлшерде болғанда, иондар оксидтердің көптеген қасиеттерін едәуір өзгерте алады және айтарлықтай иондық (протон) өткізгіштікке әкеледі. Яғни өтпелі металдардың оксидтеріндегі пленкалардағы электрохромизм феномені электрон мен ион ағындарының күшті электрлік айнымалы өріске әсер етуі нәтижесінде конструкцияланатын заттың фазалық ауысуы реверсивті құрылымды, оптикалық және электрлік қасиеттерін өзгертеді.

Әр бояу мен ағарту циклі кезінде конденсацияланған зат оптикалық және электр сипаттамаларында көрсетілетін құрылымдық өзгерістерге ұшырайды және бастапқы күйіне оралады. Дегенмен, әрбір цикл ұзақ мерзімді циклді жүру кезінде жинақталатын, өздігінен өзгермейтін өзгерістерді қалдық қасиеттермен қамтамасыз етеді және ақырында материалдың тозуына және «қартаю» әсеріне әкеледі [19].

1.4 Органикалық қосылыстардың электрохромдық әсері

Органикалық қосылыстардағы электрохромды әсер электродтардың беттеріндегі тотықсыздану реакцияларына қатысатын электроактивті молекулалардың пайда болуына байланысты, нәтижесінде боялмаған молекулаларды боялған иондық топтарға айналдыруына әкеледі [19, 20].

Полимерлік материалдар екі үлкен топқа бөлінеді: иондық өткізгіштігі бар полимерлер немесе электрондық өткізгіштігі бар полимерлер және қатты полимерлі электролиттер. Өз кезегінде электрондық өткізгіштігі бар полимерлер органикалық металдар (металдардың электр өткізгіштігі механизмінде ұқсас өткізгіштері бар полимерлер) және redox полимерлері, яғни электрондардың трансформациясы негізінен, реакциялардың полимер тізбегінің фрагменттері реакцияларына байланысты бөлінеді. Металл қосылыстарының электр өткізгіштігі мен электр өткізгіштігі бар полимерлер [21, 22, 23, 24] перспективалық электрохимиялық материалға жатады. Электрохромды полимерлердің артықшылықтары мыналардан тұрады: төменгі ток тығыздығы (1 см^2 - ге дейін бірнеше милабама), төмен қуат тұтынуы (1 см^2 - де бірнеше милливат), жоғары жылу қарсылығы және төмен шығындар. Жалпы электрохромды эффекттің шамасы бейорганикалық материалдарға қарағанда үш есе жоғары ($200 \div 300 \text{ см}^2 / \text{CL}$).

Өткізгіш полимерлі қосылыстардың қабыршақтары олардың оптикалық қасиеттерін, атап айтқанда, тотығу деңгейі өзгерген кезде, түсі өзгеруі мүмкін.

Электродты бетіне электрохимиялық әдіспен (полианилин, полипирол, политиофен) алынатын полимерлер электродтық потенциалды өзгерту арқылы өткізгішті (тотықтырылған) өткізгіштікке (қалпына келтірілген) күйге ауыстырылуы мүмкін. Атап айтқанда, [Me (Schiff)] кешендеріне негізделген редокс полимерлері (Шифф негізімен органометальды қосылыстар) тотыққан күйден қалпына келтірілген күйге өткенде олардың түсі қара-жасыл, қызғылт-сары, қызыл-қоңыр, көк (металдың ортаны және лиганда ортасы) әртүрлі сарғыш түске өзгереді. Оптикалық мөлдір электродтарда электрополимерлеу әдісімен электрохимиялық полимерлі материалдарды қолдану арқылы (кальций мен индийдің мөлдір өткізгіш оксидтері бар кварцтық пластиналар) түсті дисплейлерде, қақпаларда және сүзгі оптикалық құрылғыларда қолдануға арналған электрохромдық жүйелерді шығаруға мүмкіндік береді (3- сурет).



(а)

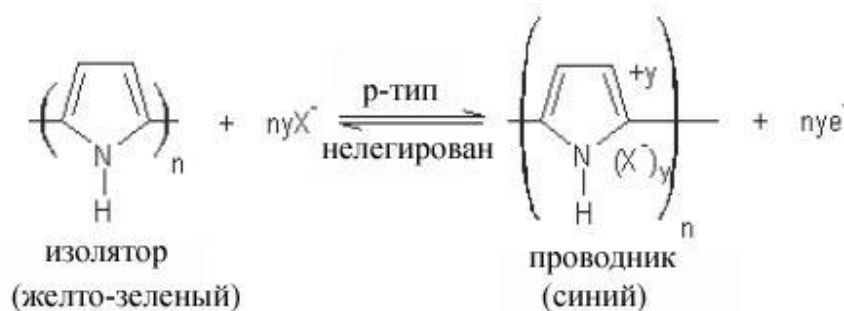


(б)

3 – сурет. Полимерлі пленканы электрохромды бояу-ағарту үлгілері («сэндвич» полимерлік пленкалар мен индий калий тотығы пленкаларының құрылысы - ITO). Полярлықты өзгерткенде, пленканың түсі ашық-көк (-1,5 E - (а) - қара көк (+ 1 В) - (б) [23] дейін өзгереді

Полимердің тотығудан бейтараптандырылған күйге оптикалық параметрлердің өзгеруімен (түсі) ауысуы зарядты өтейтін полимерден электролит ерітіндісіне қарсы ерітінді, бұл процесс жүзеге асырылады және керісінше (4-сурет) Тотығу күйінде жүргізетін полимер аниондармен (p-типті) қосылып, p-электроны жоқ жолақ құрылымы болып табылады. Жиіктің диапазоны материалдың оптикалық қасиеттеріне байланысты. Бір мезгілде аниондарды алып тастайтын өткізгіш полимерлерді қалпына келтіру бейтарап күйге әкеледі. Катодты допинг өткізгіш полимерлерде де болуы мүмкін, яғни. инъекциялық зарядты тепе-теңдік үшін катиондарды енгізу (n-типті допинг). Барлық өткізетін полимерлер - бұл жұқа қабыршақтар түріндегі

потенциалды ЭХМ-дар, оларда электронды және аниондардың берілуімен бірге ерітіндінің ауыстырылуы жаңа оптикалық сіңіру жолағын береді [25].



4 - сурет. Полипиррол мысалында жүргізетін полимердің Redox реакциясы [25]

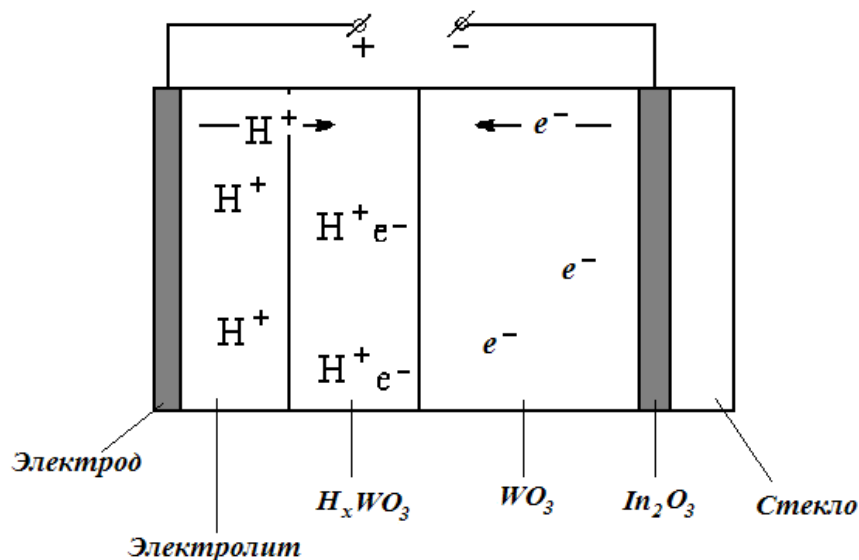
Кондуктивтік полимерлер заманауи электронды құрылғыларда (теледидарлар, компьютерлік мониторлар, ұялы телефондар, ақпараттық тақталар), автомобильдерге арналған құралдарда, авиация және ғарыш өнеркәсібінде (айнымалы жарық айнаулары, ауыспалы жарық дәрежесі бар шыны) кеңінен қолданылады. Соңғы аталған өтінімдердің барлығы осы материалдардың электрохромдық қасиеттерімен байланысты.

Сұйық фазалы және қатты күйдегі электролиттер жүйелеріндегі электрохромды әсердің ерекшеліктері.

Электрохромдық жүйелерді екі негізгі топқа бөлуге болады. Электрохромды материалдағы протондар немесе металл катиондары бірінші жеткізушісінде - сұйық электролит, екіншісінде - қатты. Одан басқа, мұндай жүйелерде электрохромды әсердің нәтижесінде жаңа фазаларды қалыптастыру және оптикалық қасиеттердің өзгеруі ұсынылатын механизмдер қарастырылады.

1.5 Сұйық электролиттік электрохромдық жүйелер

Сұйық электролиті бар жүйелерде электрохромды әсерге жету үшін оған қойылған тотықты қабаты бар өткізгіш материалдан жасалған электрод протондар немесе металдардың Li^+ , Na^+ , K^+ және т.б. металдардың бірваленталық катиондарымен байланысады және электродқа теріс потенциалды бірнеше вольт қолдану арқылы тұрақты өрісті поляризациялайды. Электрохромды материалдың тотықты қабатындағы электр өрісінің шамасы 10^6 В/см-ге жетеді. Электрохромизм тұрғысынан ең көп зерттелген - NiO , Nb_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 [8,19, 26, 27,28] ға қызығушылық бар болса да, вольфрам оксиді (WO_3). Жұмыс заты WO_3 бар электрохромды ұяшық 5-суретте көрсетілген.

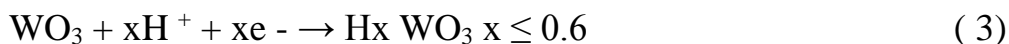


5 – сурет. Протоны бар электролитті электрохромды ұяшық конструкциясы [27]

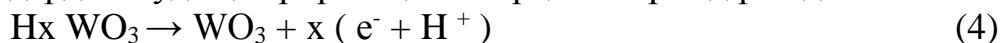
Егер подложка электродына минус өрісін қолдансаңыз, онда ұяшық соңғы зарядқа пропорционалды қарқындылықпен ішкі түске ие болады. Керекті бағытта ток ағысын өткізген кезде түс жоғалып кетеді. Катодты поляризация нәтижесінде түссіз, түссіз немесе бозғылт сұр түстің түпнұсқасы көгілдір немесе қалың көк түске ие болады.

Бояу нәтижесінде сутегі WO_3 оксиді құрылымына енгізіледі. Оның торда жинақталуы екі сутек атомы бар оттегі байланыстарының пайда болуына әкеліп соғады (яғни октаэдра бұрыштарының бірінде оттегінің орнына құрылымдық судың пайда болуына байланысты) және октаэдра тізбектерінің бір-біріне қатысты өзгеруіне әкеледі. 10^5 кейін WO_3 оксидіндегі ауысу циклдары октаэдра тізбектерін бөліп тұратын интерлейер суы пайда болады[29].

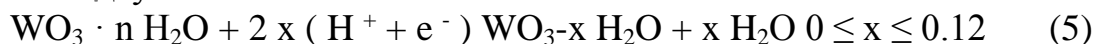
Түс өзгеру механизмі келесідей: [29]: электр өрісінің әсерінен катодтық материал ыдырайды, электрондар өріс арқылы электролитке жақын WO қабатына енгізіледі және $HxWO_3$ қосылысын құрайтын H^+ иондары (вольфрамның қола) төмендейді:



Бұл реакция қалпына келеді. Қарама-қарсы белгіге полярлықтың өзгеруі тотықтырғыштың түпнұсқаға толтырылмаған күйіне әкеледі және материалдан протон мен электрондарды алудың кері реакциясы арқылы түсіндіріледі:



$WO_3 \cdot n H_2O$ гидраталған оксидтер үшін, мұнда $n = 1 \div 2$, бастапқы материал сарғыш-жасыл түсті, ал электрохромды реакция нәтижесінде көк болады. Реакция теңдеуі

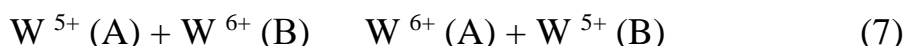


Кейінгі реакция кезінде:



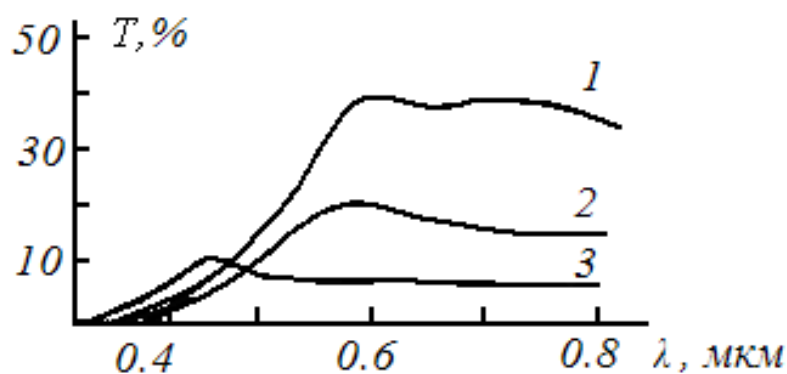
Электродтағы зат көкке айналады. Вольфрамды қола электрохромды әсерді редоксидтік реакция ретінде көрсетеді, сол кезде төмен валентті W^{5+} иондары пайда болады.

WO_3 -ке электрохромды әсердің оптикалық қасиеттерінің өзгеруі фильмнің қасиеттеріне байланысты 0,90-дан 1,46 эВ-қа дейінгі ең үлкен сіңіру жолағының пайда болуымен сипатталады. Боялған аморфты WO_3 пленкаларында жарық сіңіру механизмі W^{5+} ионының (A)5d¹электронның басқа W^{6+} (B)ионының 5-ші орбитасына оптикалық түрде индукцияланған интервал ретінде сипатталуы мүмкін деп болжануда:



Инжектирленген иондар иондар болмаған жағдайда, индекстелмеген теріс көлемді зарядты құрайтын электрондардың өтемақысын қамтамасыз етеді. Электродтар бар ЭХМ бөлімінің шекарасына қарай Сығылған инжектелген электродтар кулондық өзара әрекеттесуіне байланысты. Электрохромды материалдың өткізгіштігі барлық металл тотықтары сияқты электрондар мен иондардың болуымен анықталады. Бұл ретте ион тогының үлесі айтарлықтай болуы мүмкін. Вольфрамды қоланың өткізгіштігін полярондарды тасымалдау ретінде ұсыну мүмкіндігіне байланысты аниондық бос орын алған электрон болып табылатын F-орталықтардың пайда болуы негізінде ЭХМ оптикалық қасиеттері туралы болжам айтылады. F-орталықтардың болуы сіңірудің жаңа қосымша жолақтарының пайда болуына әкеледі, яғни F-орталықтар кристалды бояуға жауапты.

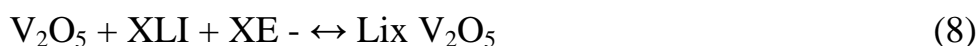
Ванадий V_2O_5 пентаоксид V_2O_5 үшін қайтарылатын электрохромды әсер алғаш рет ванадий V_2O_5 поликристалды пленкаларында, вакуумда термиялық булану арқылы алынған. Электрохромизмді бақылау үшін қалыңдығы 0,4 ÷ 1 мкм пленка мөлдір қабатпен (SnO_2) шыны төсенішке салынған, электролитпен кюветке салынған. Электрохромды ұяшыққа (SnO_2 - V_2O_5 -электролит-Pt) шағын кернеулі (1-15 В, SnO_2 -теріс электрод) [SnO_2 - V_2O_5 -электролит-Pt] қосымшада V_2O_5 пленкасы өзінің бояуын өзгертті. Ұяшық арқылы өткен электр қуатының санына байланысты пленка өз түсін сары түстен жасыл, көк, көк немесе қара түске өзгертті. 6- суретте. Аймақта пленканың берілу спектрін көрсетеді, онда түсті пленкалар спектрдің ұзын толқын ұзындығы аймағындағы берілуін азайтады, сондай-ақ ішкі сіңіру жиегін қысқа толқын ұзындығына ауыстырады (жіберілген зарядтың жеткілікті үлкен мәндері үшін).



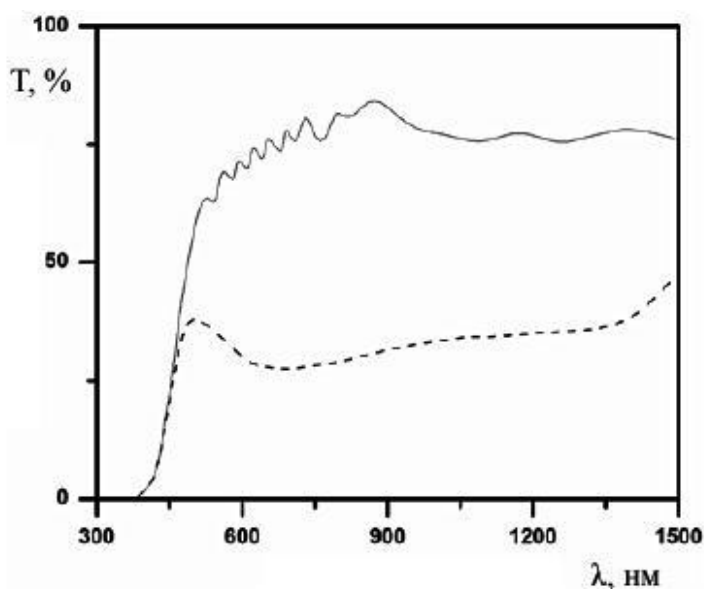
6 – сурет. (1 - $Q = 0$, 2 - $Q = 10$, 3 - $Q = 100$ мс) электр энергиясының Q санының әртүрлі мәндері үшін қабылданатын көрінетін аймақтағы V_2O_5 пленкасының $T(\lambda)$ тарату спектрі [29]

V_2O_5 пленкаларындағы түс өзгеруінің ықтимал себебі - сутегі, сілтілі немесе сілтілі жер металын V_2O_5 кристалды торына енгізетін құрылымдар болып табылатын сутек-ванадий колонияларының ($H_x V_2O_5$) құрылуы. Бұл жағдайда құрамына енгізілген x атомдарының үлесіне сәйкес келетін ванадий атомдарының бір бөлігі 5 валенттен 4 валентті күйге өтеді. Ванадийдің қоласы металдағы тасымалдаушылардың шоғырлануына жақын ток тасымалдаушылардың жоғары концентрациясына ие [13].

Ұқсас нәтижелер (7-сурет.) [30], мұнда литий электролиті бар жүйедегі вакуумдық булану әдісімен алынған V_2O_5 нанокристалды үлгілер зерттелді. Сондай-ақ, фотондарды сіңіру нәтижесінде v^{4+} және v^{5+} иондары арасындағы шағын полярондардың ауысуымен түсіндіріледі және келесі арақатынастармен сипатталуы мүмкін:



Бүгінгі күні бар жұмыстарды талдай отырып, өтпелі металдар оксидтеріндегі "классикалық" электрохромды әсер көп жағдайда A_xWO_3 немесе $A_xV_2O_5$ типті бронздар түзілетін ЭХМ құрылымына метал протондарын немесе бірвалентті (A) катиондарын енгізумен түсіндіріледі.



7 – сурет. ЭХЭ дейін және кейін V_2O_5 нанокристалды пленканың өткізу спектрі. Таза үлдір – тұтас сызық, боялған-нүктелі сызық [30]

1.6 Қатты электролитті электрохромды жүйелер

Соңғы жылдары электрохромдық жүйелердегі ион алмастырғыш диэлектрлік қабат ретінде қатты электролиттерді (супериондық өткізгіштер) қолдану бойынша қарқынды зерттеулер басталды. Қатты электролиттер мен тиісті анодтарды қолдану жаңа электрохромды қондырғыларды әзірлеуде кең мүмкіндіктер ашады [22,26,31]. Алайда, электрохромды электродтардың жұмыс істеуінің электрохимиялық механизмі әлі күнге дейін түсініксіз.

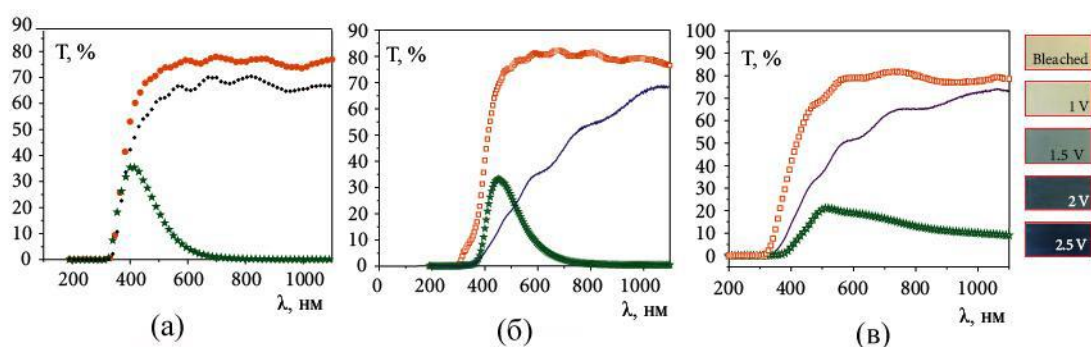
Бұл жұмыста [31] циклдық вольтаметрия (CVA) көмегімен протон өткізетін қатты полимерлі электролитті (H^+ -TEL) вольфрам оксиді негізіндегі қатты күйдегі электрохромды ұяшықтың әрекеті зерттелді. Зерттеулер электролит ретінде сульфосалицил қышқылы мен поливинил спиртін қамтитын композиттің негізіндегі протон өткізгіш қатты полимерлі электролит қолданылған үш электродтық ұяшықта жүргізілді. Түссіз WO_3 пленкадағы катодты поляризацияған кезде көк түс пайда болды, ол сутегі-вольфрамдық қола H_xWO_3 [32] үшін тән. Зерттеулер нәтижесінде WO_3 пленкасының бетіндегі электрохимиялық процестің екі сатылы процесі анықталды және екі сатылы бояу механизмінің [33] жасаған мәлімдемелеріне сәйкес келеді: бастапқы кезең ($D = 10^{-6}-10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$), WO_3 пленкаларында адсорбцияланған су бойынша протондардың диффузиясы шектеуші процесс болып табылғанда және кейіннен – WO_3 көлемінде протондардың диффузиясына тән баяу ($D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$). [31] Және келесі бірінші саты теңдеуге сәйкес келеді:



Мұнда WO_{3-x} кедергіден тыс оксидінің беті WO_3 дейін тотығады және WO_3 бетінде адсорбцияланған судың қатысуымен интерфазаның пайда болуымен байланысты. H^+ - ТЭЛ шекарасындағы процестің екінші сатысы сутегі-вольфрамды қола реакциясына сәйкес келеді

Қатты электролиттер үшін фондық электролит жоқ, бірақ суперионикалық өткізгіштердің біртүлділігі салдарынан электр тогы тек қана мобильді иондармен ($\text{Ag}^+ \text{Ag}^+ \text{-TEL}$, $\text{H}^+ \text{H}^+ \text{-TEL}$ және т.б.) тасымалданады, ал басқа иондар, диффузия қатты тордың құрамына кіретін, бос орын немесе топаралық механизм арқылы жүреді. Осыған байланысты негізгі тасымалдаушылар мен протондар - электродты реакцияға әрдайым тікелей немесе жанама қатысады. Электрод реакциясының қатты өнімі, әдетте, электрод / электролит интерфейсында қатты фаза ретінде жиналады немесе электрод материалына байланады. Мұндай жағдайларда электр тогының үздіксіз ағыны жаңадан қалыптасқан фазалардың кем дегенде біреуінің жоғары иондық (немесе электронды) өткізгіштікке ие болған жағдайда ғана мүмкін болады. Бұл шектеулер ЭХЛ және ТЭЛ қабыршақтарының механикалық комбинациясынан пайда болатын технологиялық қиындықтармен қатар толық қатты күйдегі электрохромды құрылғылардың дамуына және жүзеге асырылуына кедергі келтіретін басты себеп болып табылады.

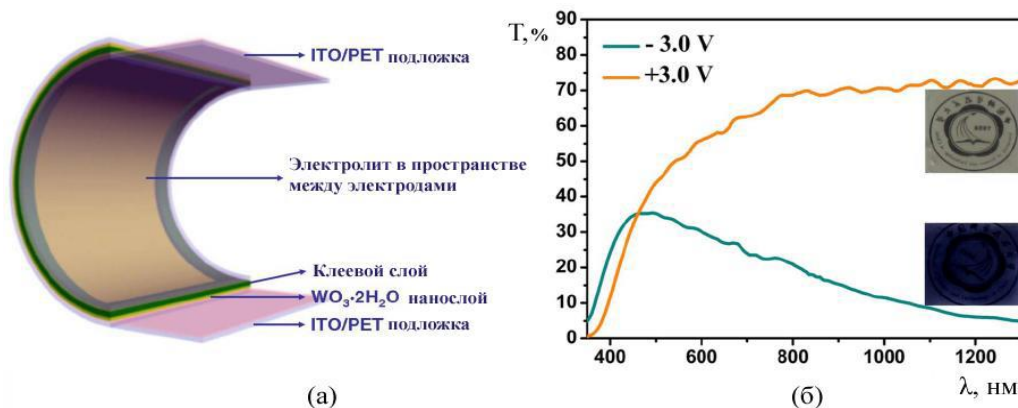
Жұмыс барысында "сэндвич"-ITO/ WO_3 /ICL/ITO құрылымындағы электрохромды әсер зерттеледі, мұнда ITO – инди-қалайы оксидімен шыны төсеніш, ICL-ионды-өткізгіш қабат, WO_3 вольфрам оксидіне жағылған. Өткізгіш ион қабаты литий йодиді (LiI) және йод (I_2) органикалық модификацияланған силикатты (ORMOSIL) этанол ерітіндісінде араластыру арқылы дайындалған гель. ORMOSIL-дегі силан кристалды торы иондарды сақтайтын қабат ретінде әрекет етеді. Өткізгіш ион қабаты вольфрам оксиді қабаты үстінен қолданылатын электрохромды қабатқа Li^+ иондарын береді. 8-сурет вольфрам оксидінің үш модификациясы үшін транспарентті спектрлерді көрсетеді: гексагональді h-WO_3 , моноклиникалық m-WO_3 және орторомбикалық (орторомбик) o-WO_3 .



8 – сурет. +2,5 В бояғыш потенциалында h-WO_3 - (а), m-WO_3 - (б) және o-WO_3 - (с) базасында жобаланған электрохромды құрылғылар үшін берілу спектрі және -1,0 В Mo-WO_3 фазасы үшін бояу кезіндегі түс өзгерісін көрсетеді. Қызғылт сары қисық үлгісінің бастапқы күйіне сәйкес, жасыл қисық - түске, ал күлгін қисық- ағартылған күйге сәйкес келеді [33]

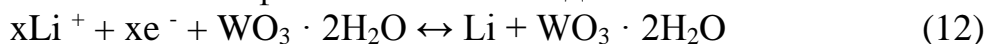
Электрохромды материал ретінде $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ композициясының гидратталған вольфрам оксиді икемді электрохромдық қондырғылар қарастырылады. Электролит ретінде екі электрод арасындағы кеңістікте

орналастырылған пропилен карбонатындағы (ПК) литий перхлораты (LiClO₄) пайдаланылды (9а сурет).



а) полиэтилентерефталатпен қапталған индий қаңылтыр тотығы бар төсеніш; б) 3В (жасыл қисық) және ағарту +3В (қызғылт қисық) бояу потенциалында құрылғының эффективтік спектрі және ЭХ 9 – сурет. Икемді электрохромды құрылғының сызбасы. ITO / ПЭТ

Зерттелетін электрохромды әсер – WO₃·2H₂O интерлейер кеңістігіне литий иондарын енгізу, жартылай өткізгіш фазасынан металға дейін:



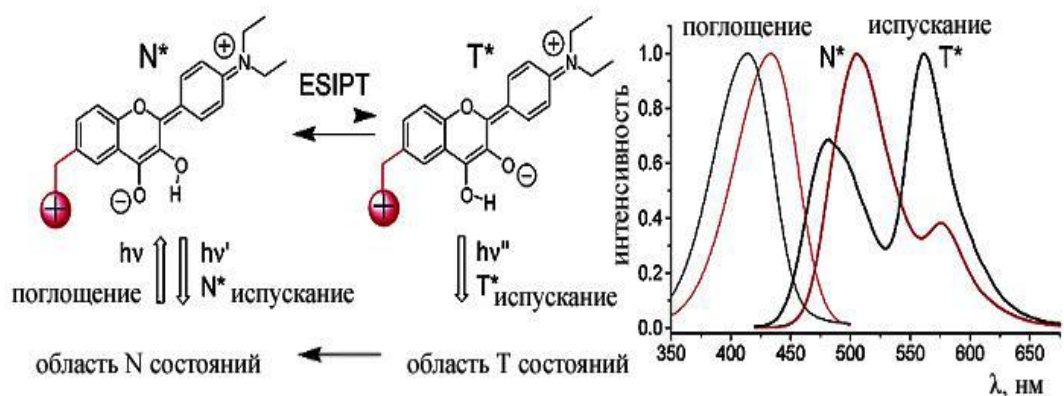
(жартылай өткізгіш металл)

Боялған аймақта өткізу коэффициентінің төмендеуі және спектрдің қысқа толқынды аймағына ішкі сіңірудің жиектері байқалды 9б-сурет.

1.7 Ішкі электрохромды әсер

Электрохромды әсерді іске асыру әдістерінің арасында ішкі электрохромды әсер бар. Оның ерекшелігі-ол электролит болмағанда өтеді, ал электр өрісінің әсерінен пленка бояуының өзгеруі салдарынан болатын иондар электрохромды материалдың ішінде болады.

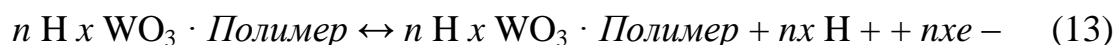
Ішкі электрохромды әсер кейбір органикалық қосылыстарда байқалады [35, 36] («internal electrochromy» терминология бойынша). Бұл жұмыста, электрохромды әсер протондар қозғалысы кезінде 2,4-динитрофенилгидразиннің оптикалық қасиеттерінің өзгеруі зерттелген. гидроксифлавонының (3HF) туындыларында ішкі молекулярлы протон тасымалдауы сипаттайды, бұл жұтылу спектрлерінде едәуір ауысуларға әкеледі.



10 – сурет. Электр өрісінің әсерінен 3NF хош иісті сақинасында протондарды ауыстыру және оптикалық спектрлердегі өзгерістер N - бастапқы (қалыпты) күйі, T-боялған (таутометр) [35]

Электрохромды вольфрам оксидіне негізделген оптикалық ұяшықтарда оптикалық және электрохимиялық процестерді зерттеу нәтижелері келтірілген [37]. Оптикалық ұяшықтың ішіндегі электрохромды қабат - полиэфирлі пленка (желатин және глицерин), оның ішіндегі пероксовольфрамдық қышқылдың сол жағы өзара байланысты тамшылар ретінде бөлінеді. Оптикалық ұяшықты күйдіру процесінде вольфрам қышқылы өзгеріп, полимерлі матрицаға H^xWO^y иондары енгізіледі, ал полимерлі пленкадағы электрохромды материалдың тамшы тарату құрылымы сақталады.

Қолданылатын әрекеттегі бояу-ағартудың ұсынылатын механизмі электр өрісінің ұяшығына екі параллель процестер кіреді. Алғашқы процесс (электрохромды) электр өрісінің әсерінен тамшылардың электрондар мен протондар шығарумен байланысты. Бұл жағдайда электрондар W^{5+} орталықтарының d – орбитальды қалдырады және оларды W^{6+} орталықтарына тотықтайды. Мұндай электрондардың заряды H^+ иондары түрінде протонды қозғалту арқылы өтеледі. Электрохимиялық теңдеу келесідей ұсынылуы мүмкін:



Оптикалық ұяшықтың бояуы мен түссіздігінде пайда болатын екінші процесс электр өрісінің әсерінен полимердің ішіндегі тамшы молекулаларын қайта бағыттаумен байланысты.

Осылайша, [37] -да сипатталған құрылым композициялық материал болып табылады (шын мәнінде, полимерлі электролиттің және ЕСМ бөлшектерінің - вольфрам триоксидінің қоспасы) және электр өрісінің әсерінен болатын оптикалық қасиеттердің өзгеруі ішкі электрохромды әсер ретінде жіктелуі мүмкін.

Ішкі электрохромизм саласындағы зерттеулердің практикалық тұрғыдан маңызды екеніне назар аударыңыз, себебі мұндай ЭЦМ-лер барэлектрохромдық жүйелердің TEL-мен артықшылықтары және сонымен бірге қатты электролит пен иондармен алмастырғыш электродтың қосымша қабаттарын қолдануды талап етпейді.

1.8 ЭХ-қабыршақ алу әдістері

Шынында WO_3 пленканы алу үшін вакуумдық булану сияқты [38], бу фазасынан химиялық тұндыру (CVD) [39], тозаңдату [40], спрей тұндыру [41], золь-гель процесс және т.б., әртүрлі әдістер қолданылды.

Золь-гель әдіс экономикалық тиімді [42] және бақыланатын микроқұрылыммен біртекті жабуларды алуға мүмкіндік береді. Бұл әдіс $W(OR)_6$ вольфрам алкоксидінен бастап, $wo(OR)_4$ вольфрам оксиалкоксидтері немесе $WO_2(OR)_2$ [43] электрохромды жабындарды алу үшін қолданылған. Бірақ бұл прекурсорлар гидролизге және конденсацияға тұрақты емес. Сонымен қатар, осы прекурсорларға WO_3 қабатының қажетті кристалдық фазасын (орторомбтық) таңдауға әсер ететін тұрақтандырғыштар қажет. Вольфрам қышқылының негізінде WO_3 тұрақты прекурсорды жабыны алуға әрекет жасалды.

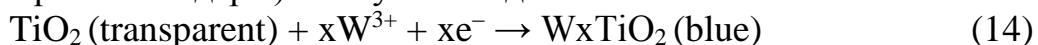
Құрамында пероксидвольфрам (peroxotungstic) қышқылы (PTA) бар прекурсор су-этанол қоспасында H_2O_2 (30 %) ерітіндісімен вольфрам қышқылының реакциясы бойынша алынған. Бұл $WO_3 \cdot H_2O$ пленканы өткізуші (FTO жабыны бар) тегіс шыны төсенішке батыру әдісімен тұндыру үшін қолданылған. Пленкалар ауа атмосферасындағы 200-300 °C температура диапазонында өңделді. Пленканың оптималдық қалыңдығын (300-500 нм) бірнеше операциялар арқылы (3-5 рет) алды. Қалыңдығы 500 нм-ге жуық пленкалар спектрдің көрінетін аймағында 60-70% өткізу көрсетті.

Жұқа пленкалардың электрохромды қасиеттерін жақсарту тәсілі нанокұрылымды кристалды пленкаларды қолдануда тұрады. Мысалы, WO_3 нанокристалды пленкалары вольфрам тетрін (аллил) пайдалана отырып, бу фазасынан (MOCVD) металл органикалық қосылыстарды химиялық тұндыру әдісімен жасалған. Пленканың көлемі 20-40 нм құрады. ITO-да (WO_3/ITO) тұндырылған WO_3 бояу жылдамдығы 2 M HCl-да 1 с-тан аз болды және 630 нм пленка үшін ең жоғары бояу тиімділігі $22 \text{ cm}^2 / \text{Kл}$ болды [44]. Алайда, HCl электролиті практикалық пайдалану үшін қолайлы емес.

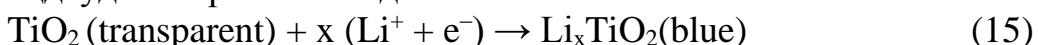
Бедагян және басқалар [45] кемікті және қалың WO_3 қабықшаларының жоғары бояу тиімділігіне ие екендігін көрсетті. Ашық құрылым, нормальдық жағдайда жылдам әрекет ету және жоғары мөлдірлілігі оларды практикалық қолдану үшін жақсы кандидаттарға айналдырды. TiO_2 пленкасының нанокемікті құрылымына WO_3 енгізу үшін doctor-blade әдісін электрохимиялық процестермен біріктірді [10]. Төсем ретінде 15 Ом/□ кедергісі бар және мөлдірлігі 90% болатын 0,2 мкм қалың FTO пленкасымен жағылған тегіс шыны қолданылды. Жұқа пленкаларды алу үшін, су ерітіндісі 5 % салмаққа дейін араластырылған TiO_2 және сұйық беттік белсенді заттың бірнеше тамшылары қосылды. Үлгілер 15 мин бойы кебеді, содан кейін TiO_2 пленкасын қайта кристалдау үшін 450 °C 1 сағатқа пешке орналастырылды. NC- TiO_2 / FTO-ға WO_3 енгізу үшін пероксид-вольфрам қышқыл ерітіндісі ($H_2W_2O_{11}$) дайындалды. Бұл үшін 4,6 г жоғары таза вольфрам металл ұнтағы 25 мл H_2O_2 (30%) ерітілген. H_2O_2 артық газ бөлінбейінше, ерітіндіге орналастырылған Pt бетінің үлкен ауданы бар табағының көмегімен ыдыраған. Осыдан кейін ерітінді 500 мл ерітіндіні қалыптастыру үшін 50 мМ-ге дейін су

косу арқылы араластырылған және үш тотыққа және поливольфраматқа пероксивольфраматтың ыдырауын болдырмау үшін суық ауада сақтауға қалдырылды.

Алынған пленкалардың қалыңдығы шамамен 550 нм болды. Золь-гель әдісімен жасалған нанокұрылымды пленкалармен салыстырғанда, бұл пленкалар қалың және әлдеқайда кеуекті болып табылады. nc-TiO₂ бөлшектерінің арасында Li⁺, Na⁺ және/немесе W⁶⁺ сияқты иондарды жұмыс электродына поляризациялық потенциал (nc-TiO₂/FTO) берілген кезде пленкаларға енгізуге мүмкіндік беретін көптеген наномасштабтар бар. TiO₂ / FTO электроды тұндыру уақытының ұлғаюымен қошқыл көк болды. Бұл бояу келесі теңдеуге сәйкес TiO₂ пленкасына W⁶⁺ (H₂W₂O₁₁ электролит иондары) енгізуге болады:



мұнда W⁶⁺ теңдеуде Li⁺ рөлі ойнайды:



Сұйық фазадан (LPD) тотықты пленкаларды тұндыру әдісі алғаш рет кремний пластиналарында SiO₂ жабынды жасау үшін Nagayama және соавт іске асырылды. [46] Содан бері процесс басқа оксидтер үшін іске асырылды, оның ішінде Ti, Sn, Zr, V, Fe, Ni, Zn және Cd [13]. Әдіс құрамында арнайы прекурсор бар (әдетте, фтор-анион) су ерітіндісіне төсенішті батыру кіреді, ол қажетті оксидтің қанықпаған ерітіндісін алу үшін баяу гидролизденеді, содан кейін көбінесе төсектің бетіне тұнады. Титан, цирконий және никель оксидтерінің жұқа пленкаларын өткізуші SnO₂:F шыны төсеніштерге су ерітінділеріне батыру арқылы жағады. Цирконий диоксидінің пленкалары 0,1 М (NH₄)₂ZrF₆ және 0,2 МН₃ВО₃. TiO₂ және ZrO₂ бірге шөгуге H₃ВО₃ қосар алдында металл прекурсорларының (Ti:Zr=2:1) ерітінділерін араластыру арқылы қол жеткізілді. Пленкалар мөлдір, конформды, біркелкі қалың және сыртқы түрі жақсы негізі бар адгезияға ие болды.

NiO пленкаларын алу үшін NiF₂ қаныққан ерітіндісі түнде деиондалған суда SiO₂·4H₂O артық араластыру кезінде дайындалды, содан кейін өлшенген қатты бөлшектерді жою үшін профильденген. Ерітіндіні тұндыру 10 мл қаныққан NiF₂ 20 мл 0,5 М H₃ВО₃ араластыру жолымен жүргізілді. Төсеніштер 30 °С температурада ерітіндіге батырылған, содан кейін деиондалған сумен жуылған. LPD пленкадағы шағын тесіктер төсеніш бетіндегі көпіршіктер тудырды. Оларды қысқа (1-5 с) ультрадыбыстық әсермен жоюға болады.

Никель оксиді пленкаларының сұйық фазаларынан сәтті тұндыру жана дайындалған NiF₂ ерітіндіні пайдалануды және температураны дәл бақылауды талап етеді. Бір күндік NiF₂ ерітінділер гидролизден қажетті қалыңдықтағы пленкаларды бермеді. Ваннадан аластағанда жабыны (50-75 нм) бозғылт-қоңыр түсті. 75 °С-пен кептіргеннен кейін 1 сағ бойы олар дерлік мөлдір болды. Бұл әдіс қарапайым, арзан, төмен энергия тұтынумен және үлкен беттер үшін оңай масштабталады [13].

NiO_x тозандатылған үлдір де аморфты болды. Ауадағы 200 °С қыздырғаннан кейін 1 сағат ішінде РФА әдісімен кубтық NiO кристалды фазасы табылған жоқ. Одан әрі 400 °С қыздырғанда 2 сағат ішінде бұл пик күштірек болды.

2 Эксперименттік нәтижелер мен талдаулар

2.1 WO_x жұқа қабыршақтарын алу технологиясы және құрамы

Жұмыста ионды-плазмалық тозаңдату қуаты 10 және 40 Вт кезінде алынған WO_x жұқа қабыршығының құрамын атомдық күштік микроскоппен талдау арқылы бақыланып оның таза екендігі анықталады.

Ионды-плазамалы тозаңдандыру әдісін алу 5 түрлі бөліктен тұрады:

1) Жұмысқа керекті төсеніш (кремний, әйнек) таңдалып алынады. Алынған төсенішіміздің беті алдынала химиялық және термиялық өңдеуден өткізіледі;

2) Ионды-плазмалы тозаңдану жүретін қондырғы (TORR APC 2000) жұмыс басталмас бұрын тазарту процесінен өту қажет. Тазалау үшін керекті заттармен (спитр, құмқағаз және дистелденген су) мұқият тазалануы қажет;

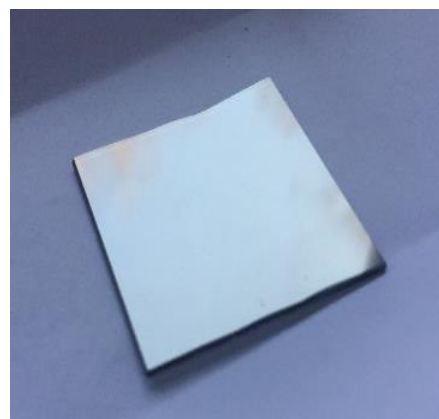
3) Төсеніш және тазалану жүрген соң, нысана ретінде құрамы электрондық микроскопта бақылған таза 99,999%, диаметрі 65мм W палстинасы қолданылады;

4) TORR-2000 қондырғысы екі түрлі тұрақты және айнымалы ток режимінде жұмыс атқарады. Біздің жағдайда W металл болғандықтан жұмыс блогынан тұрақты ток режимін тандаймыз;

5) Тоzaңдандыру процесі химиялық таза аргон және оттегі газдарының плазмасында келесі схема бойынша жүргізілді. Вакуумдық қондырғының жұмыстық көлеміндегі қалдық қысым 10^{-3} Pa болғанда оның ішіне аргон және оттегі газдарының қосындысы жіберілді. Қысым 0.48 Pa тұрақты болғанда плазма жағылды. Оның қуаты арнайы блок арқылы 10 W-дан 40W -дейін реттелініп тұрады.

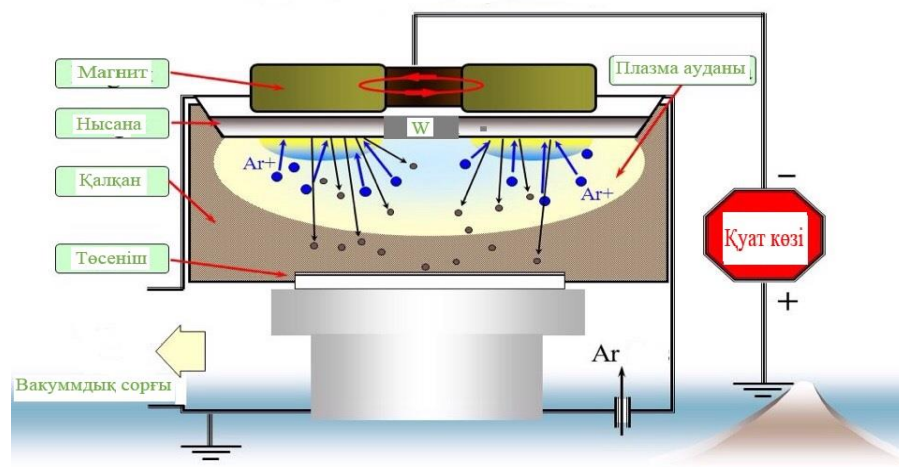


а)



б)

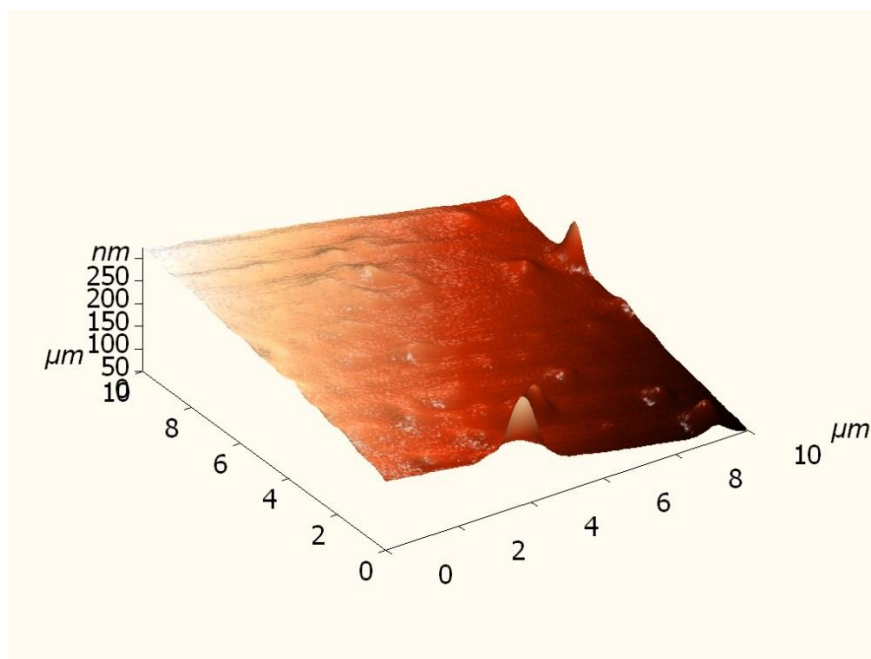
11- сурет. а) TORR APC 2000 ионды-плазмалық қондырғы, б) Жұмысқа керекті төсеніш



12 – сурет. Ионды-плазмалық камера схемасы

2.2 WO_x қабыршақтарының құрылымын атомдық күштік микроскопия тәсілімен зерттеу

Атомдық-күштік микроскоп деген атау алған бұл өлшеуіш құралда атомдар арасындағы атомаралық күш өлшенеді. Микроскопта зонд жазық пружина соңына бекітілген және оның орналасуы зонд пен беттік атомдар арасында пайда болатын атомаралық күштердің өлшемімен анықталады. Сол себептен бұл құрылғыда негізгі физикалық өлшеуіш ретінде атомдар арасындағы әсерлесу жүреді, олардың шамасы анықтау нүктесінде белгілі бір аймақтың дамуы анықталады. Осы себепті алынған материалдардың беткі морфологиясын көру үшін атомдық күштік микроскоп ең тиімді құрылғылардың бірі болып табылады. WO_x қабыршағын зерттеуде де атомдық күштік микроскоптың көмегіне жүгіне отырып үлгінің көріністерін алдық.



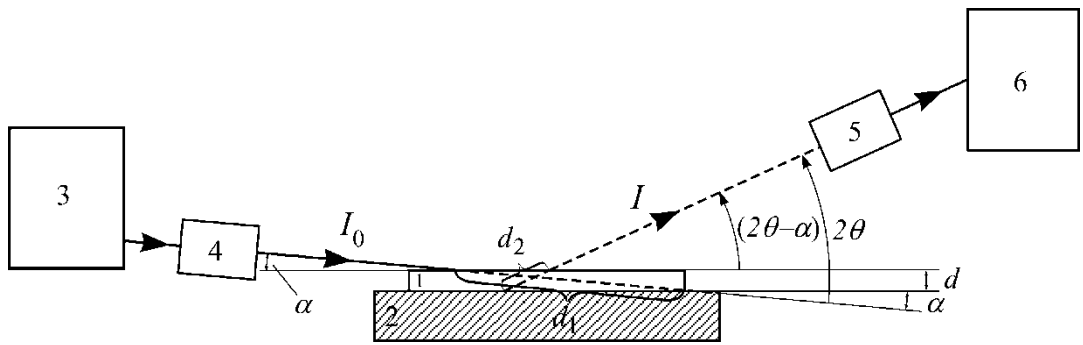
13 – сурет. WO_x қабыршағының атомдық күштік микроскоппен алынған 3 өлшемді көрінісі

2.3 WO_x жұқа қабыршағының құрамын және құрылымын рентгендік тәсілмен зерттеу

WO_x жұқа қабыршасының атомдық құрамын зерттеу үшін рентгендік, электронық және нейтронды дифракциялық әдістер қолданылады. Солардың ішінде жұқа қабыршақтарды зерттеуге рентгендік әдіс тиімді.

Дифракциялық спектрлер ДРОН-6 қондырғысында 2θ режимінде тіркелген, үлгіге қатысты рентген сәулелерінің бұрышы тұрақты болған. Толқын ұзындығы $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \cdot \text{Å}$, мыс катодының монохроматты сәулелері қолданылған.

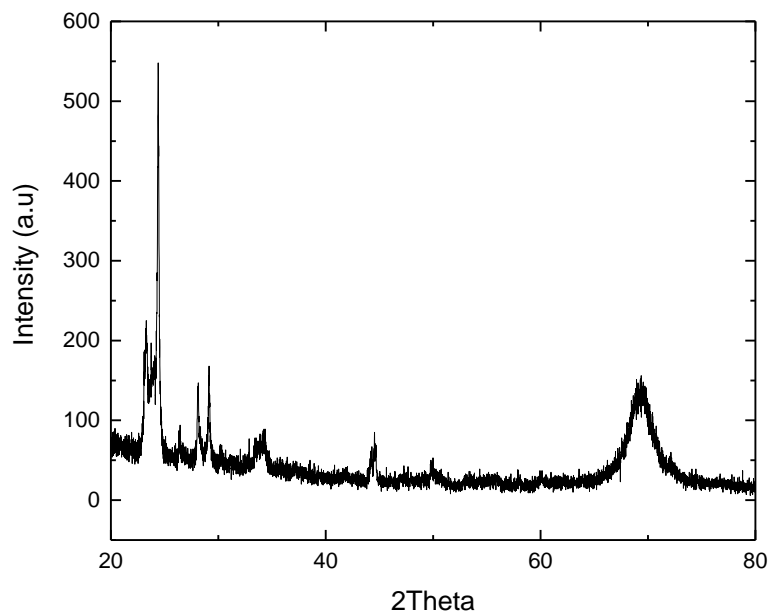
Рентген сәулелері дифракциясы интенсивтілігі және 2θ шашырау бұрышы арасындағы тәуелділік 20 және 80 градус диапазонында тіркелген. Осы зерттеулер үшін қабыршақтар жалтыратылған шыныға отырғызылған.



1 – үлгі; 2 – төсеніш; 3 – рентген сәулесінің шашрауы; 4 – монохроматор; 5 – детектор; 6 – рентген сәлелерінің интенсивтілігін тіркейтін күшейткіш системасы. $\alpha = 4,52^\circ$ – сырғанау бұрышы, d – қабыршақ қалыңдығы

14 – сурет. Дифракция спектрлерін тіркеу кезінде рентгендік дифрактометрдің блок-схемасы және үлгілердің орналасу геометриясы.

Суретте ионды-плазмалық әдіспен алынған WO_x қабыршағы үшін рентген сәулелерінің шашырауының интенсивтілігінің тәуелділігі көрсетілген



15 – сурет. WO_x қабыршақтарының рентген сәулелерінің дифракциясының интенсивтілік қисығы

Суреттен көріп отрғанымыздай $I(2\theta)$ тәуелділігі бірнеше максимумдармен сипатталады, олардың амплитудалары, жартылай шыңдары және орналасуы әртүрлі.

2.4 WO_x жұқа қабыршағының құрамын және құрылымын жарықтың комбинациялық шашырау тәсілімен зерттеу

Материалдардың атомдық құрылымының тәртібі олардың матрицасын қалыптастыратын құрылымдық бірліктермен сипатталады. Бұл Құрылымдық бірліктер туралы ақпаратты жарықтың аралас шашырауы спектрінен (КШТ) алуға болады.

Жарықтың комбинациялық шашырау принципі фотонның жұтылуы нәтижесінде пайда болатын молекулалардың тербеліс күйлерінің фондық спектрін тіркеуге негізделген. Кванттық теорияға сәйкес, КШТ үдерісі өзара байланысты екі актіден тұрады: бастапқы фотонды $h\nu$ энергиясымен сіңіру және фотонды $h\nu'$ (мұнда $\nu' = \nu \pm \nu_i$), энергиясымен шығару-жарық толқынының құлайтын өрісімен молекула электрондарының өзара әрекеттесуі нәтижесінде болады. Кванттың әсерінен бос емес күйдегі молекула аралық электронды күй арқылы $h\nu$ энергиясымен квантты шығару арқылы $h(\nu - \nu_i)$, $h\nu_i$ энергиясымен тербелмелі күйге ауысады.

Бұл процесс шашыраңқы жарығында жиілігі бар $(\nu - \nu_i)$ стокс сызығының пайда болуына әкеледі. Егер фотон тербелістер қозғалған жүйемен жұтылса, онда шашыраудан кейін жүйе нөлдік күйге өтуі мүмкін; бұл ретте шашыраған Фотон энергиясы жұтылған энергиядан асып түседі. Бұл процесс жиілігі $(\nu + \nu_i)$ бар антистокс сызығының пайда болуына әкеп соғады.

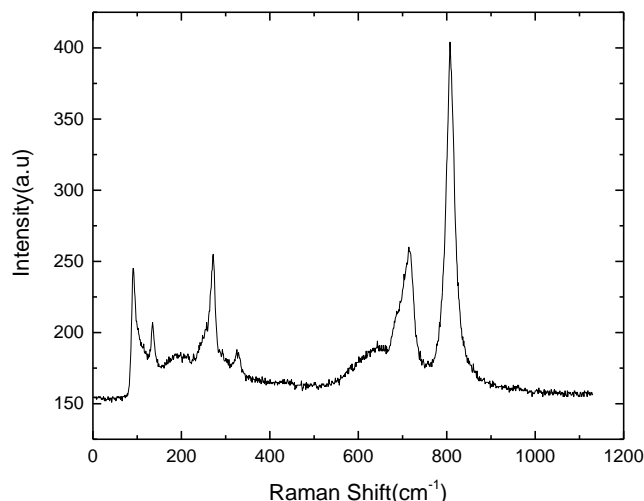
WO_x жұқа қабыршағының жарықтың комбинациялық шашырау тәжірибелік спектрлері екі маңызды нәтижені көрсетеді:

- WO_x жұқа қабыршақтың КШТ спектірі барлық тербелмелі энергетикалық диапазонды көрсетеді, ал тиісті жағдайда Бриллюэн аймағының ортасында тек оптикалық фонндар белсенді;
- WO_x жұқа қабыршақтың КШТ спектірі тербеліс күйлерінің тығыздығының негізгі белгілерін сипаттайды.

Бұл жұмыста КШТ спектрлері негізгі молекулалық құрылымдық бірліктерден және атомаралық байланыстардан алынған спектрлер тұрғысынан қаралды. КШТ спектрлері "артқа" 180° кері шашырауы бар схема бойынша конфокальды микроскопты пайдалана отырып, спектрометрде бөлме температурасында тіркелген.

Спектрлерді қоздыру үшін поляризацияланған сәулеленуі пайдаланылды: YAG лазер толқын ұзындығы 532 нм бар, үлгідегі сәулелену қуаты 1,3 мВт құрады, ал үлгідегі лазер сәулеінің дақтарының мөлшері 1 мкм – ге сәйкес келеді. Пленкадан спектрлердің жиналу уақыты 10 минутқа жетті. Спектрлер 1800 штр/мм голографиялық торды пайдалана отырып, толық симметриялы поляризациямен схема бойынша жазылған, спектрлердегі жолақтардың рұқсаты 1 см^{-1} нашар болған жоқ.

WO_x жұқа қабыршағының жарықтың комбинациялық шашырау спектірі 16-суретте келтірілген.



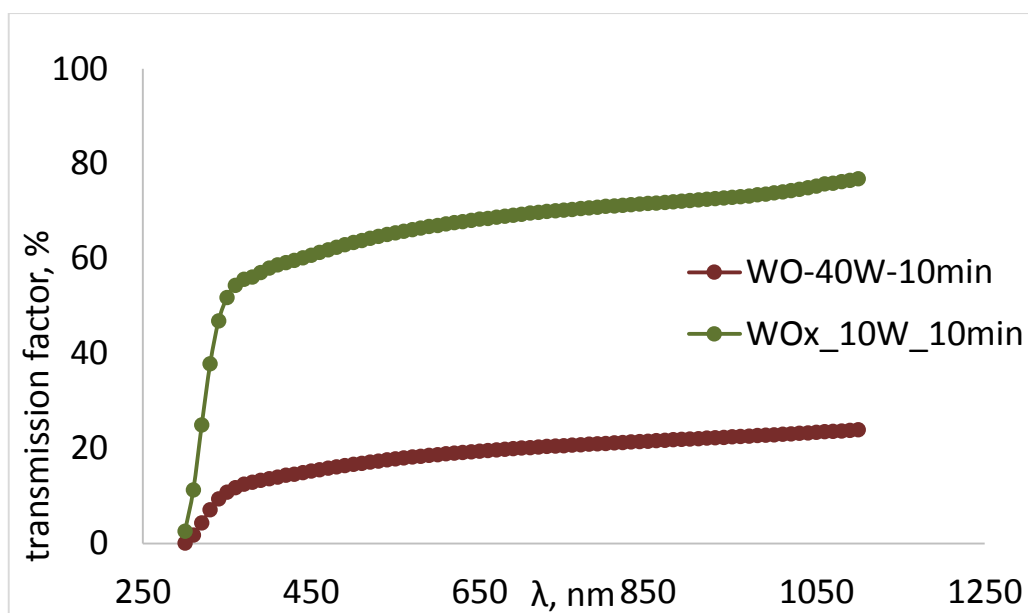
16 – сурет. WO_x жұқа қабыршағының жарықтың комбинациялық шашырау спектрі

W-W гомополярлық тербелістері, 262 см^{-1} толқындық санына сәйкес келетін O-W-O тербелістері, 322 см^{-1} толқындық санына сәйкес келетін O- WO_3 тербелістері, 710 см^{-1} толқындық санына сәйкес келетін W_2O_6 және W_3O_8 тербелістері, 801 см^{-1} толқындық санына сәйкес келетін O-W-O тербелістері.

2.5 WO_x жұқа қабыршағының оптикалық қасиеттерін зерттеу

Қабыршақтардың өткізу спектрлері бөгде жарықтың әсерін басатын фильтрмен жабтықталған және компьютермен басқарылатын екі монохроматоры бар *QEX10 Solar Cell Quantum Efficiency Measurement System* қондырғысында 300 nm-ден 1100 nm-дейін аралықта өлшенді. Нәтижелері 17-суретте көрсетілген.

Жұқа қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өлшеудегі дайындық оптикалық қасиеттерін өлшеуге қабілетті құрылғыларды зерттеу және іріктеу болып табылады. Осы қасиеттің тобына жататын әр түрлі параметрлер арасында өткізу коэффициентін және оның толқын ұзындығынан тәуелділігін білу маңызды болып табылады, ал бұл өткізу спектрі деп аталады. Өткізу коэффициентін орта арқылы өткен сәулелену ағынының үлгіге түсетін сәулелену ағынының қатынасы ретінде сипаттауға болады.



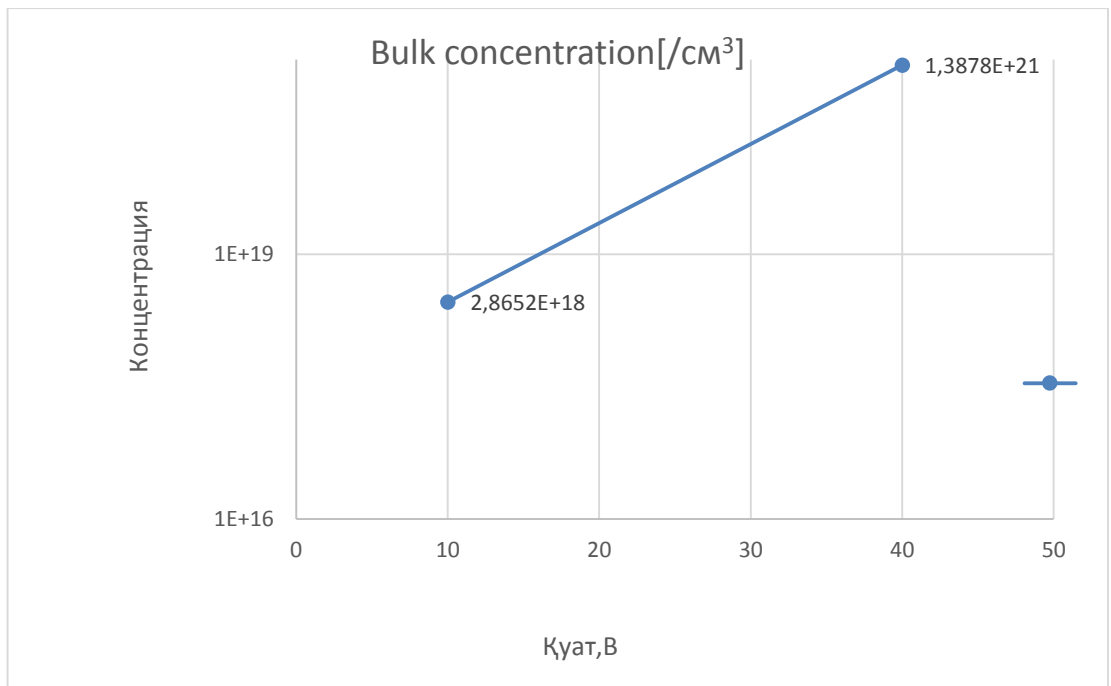
17 – сурет. WO_x жұқа суретте өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі көрсетілген

2.6 WO_x жұқа қабыршағының электрлік қасиеттерін зерттеу. WO_x жұқа қабыршақтарының Холл коэффициенті

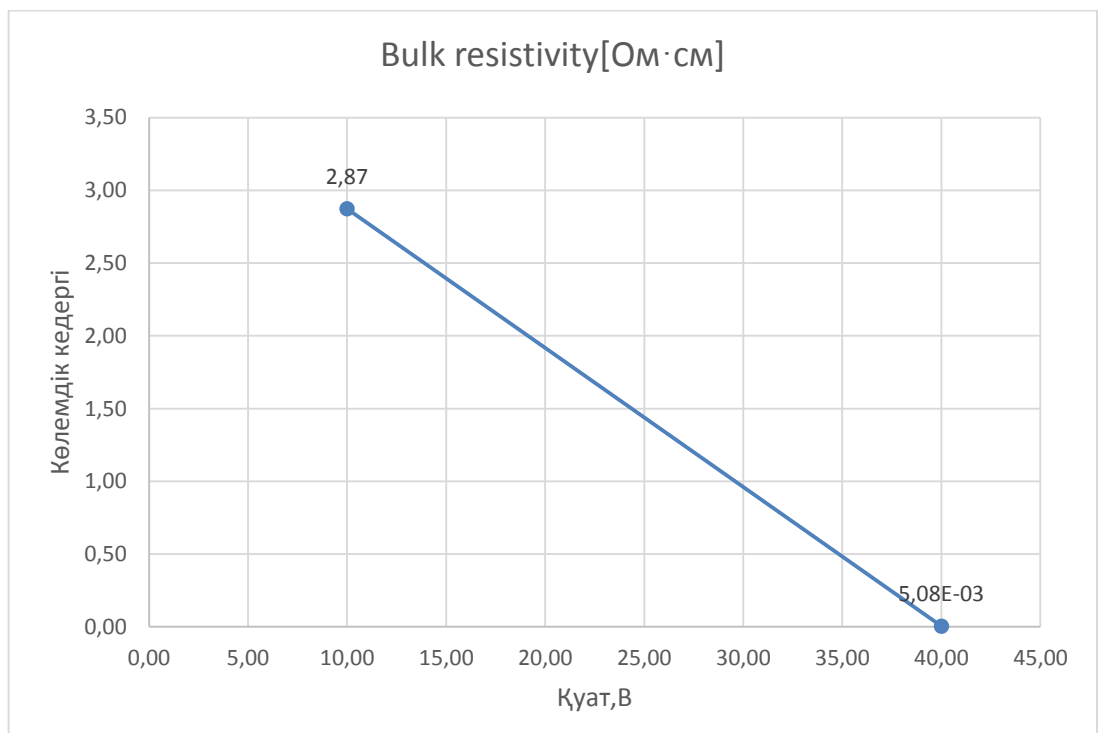
10W, 40W қуат кезіндегі WO_x үлгілері үшін Холл коэффициенті келесі параметрлер кезінде НЕМ-2000\51т қондырғыда өлшенді: температурасы 300К, ток күші 1А, диапазон $\times 100 \mu\text{A}$, ағын тығыздығы 0,51, қалыңдығы 40-45 нм.

2 – кесте. Электрлік қасиеттері

Қуат, В	Көлемдік концентрация, [/ cm^3]	Қозғалғыштық, [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$]	Холл коэффициент [m^2/C]	Көлемдік кедергі, [Ом·см]
WO _x 10W	-2,87E+18	0,76	-2,18	2,87
WO _x 40W	-1,39E+21	0,89	-4,50E-03	5,08E-03



18 – сурет. Холл коэффициенті бойынша 10W-40W кезіндегі концентрацияның қуатқа тәуелділік графигі



19 – сурет. Холл коэффициенті бойынша 10W-40W кезіндегі көлемдік кедергінің қуатқа тәуелділік графигі

ҚОРЫТЫНДЫ

- 1 Тұрақты ток кезіндегі ионды-плазмалық тозаңдатумен WO_x жұқа қабыршақтары алынды;
- 2 Қабыршақтың беттік морфологиясы атомдық күштік микроскоппен зерттелді. Қабыршақтардың беттік морфологиясы дамыған екендігі және бөгде заттардың жоқтығы анықталды;
- 3 Алынған қабыршақтардың құрлымы және құрамы рентгендік дифракция және жарықтың комбинациялық шашырау әдістерімен зерттелді. Олардың құрамында W_2O_6 , W_3O_8 , $O-WO_3$, $O-W-O$ сияқты атомдық бірліктер бар екендігі анықталды;
- 4 Алынған қабыршақтардың өткізу спектрлерін талдау барысында келесі фактілер анықталды. Біріншіден, алынған қабыршақтардың өткізу спектрлерінің жалпы сипаты әдебиетте келтірілген WO_x үшін өткізу спектрлермен ұқсастығы көп. Қысқа толқын ұзындықтарында қабыршақтар жарықты жақсы жұтады, ал толқын ұзындығы ұлғаюымен жұтылу бәсеңдеп, кейін қанығуына жетеді. Екіншіден, тозаңдату параметрлерінің жұтылу коэффициентіне қатты әсер етуі. Барлық қабыршақтар үшін ионды-плазмалық тозаңдатудың қуаты 10 W-тан 40 W-дейін артқанда жұтылу коэффициенті күрт азаяды. Нақты айтатын болсақ, қуат 10 W плазмада алынған WO_x қабыршақтарының өткізу коэффициенті 70%-дан артады. 40 W қуаттағы WO_x қабыршақтары үшін оның шамасы $\sim 25\%$ артпайды. Плазманың тозаңдату қуаты артқанда ол коэффициенттер сәйкесінше 20 және 10 %-ға жақындайды;
- 5 Алынған қабыршақтардың заряд тасмалдаушыларының концентрациясы, қозғалғыштығы, Холл коэффициенті, көлемдік кедергісі анықталды. Осы параметрлер ионды-плазмалық тозаңдату кезіндегі қуатқа тәуелді екендігі көрсетілді.

Қортындылай келе, иондыплазмалық тозаңдату әдісі химиялық құрамы таза WO_x қабыршағын алуға және оның спектралдық параметрлерін реттеуге мүмкіндік беретін әдіс деп айтуға болады.

ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Bange K., Gambke T. // *Advanced Materials*. 1990. V. 2. P. 10-16.
- 2 Agrawal A., Cronin J.P., Zhang R. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1993. V. 31. P. 9.
- 3 Exarkhos G.J., Zhou X.-D. // *Thin Solid Films*. 2007. P. 515-521.
- 4 Zoller A., Gotzelmann R., Matl K., Cushing D. // *Applied Optics*. 1996. V. 35. P. 5609-5612.
- 5 Macrelli G., Poli E. // *The Electrochemical Society Proceeding Series*. 1996. PV. 96-24. P. 338.
- 6 Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. *Electrochromism and Electrochromic devices* // Cambridge University Press, New York. 2007.
- 7 Huiberts J.N., Griessen R., Rector J.H. et al // *Nature*. 1996. V. 380. P. 231-234.
- 8 Rougier A. // *Matériaux pour l'énergie*, Amiens. 2009. P. 26-30.
- 9 Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam. 2002. P. 650.
- 10 Dinh N.N., Ninh D.H., Thao T.T., Vo-Van T. // *Journal of Nanomaterials*. 2012. V. 2012. P. 7.
- 11 Dinh N.N., Oanh N.T.T., Long P.D. et al // *Thin Solid Films*. 2003. V. 423. № 1. P. 70-76.
- 12 Dinh N.N., Quyen N.M., Chung D.N. et al // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. V. 95. № 2. P. 618-623.
- 13 Richardson T.J., Rubin M.D. // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 46. P. 2119-2123.
- 14 Porqueras, Person C., Corbella C. et al // *Solid State Ionics*. 2003. V. 165. P.131-137.
- 15 Granqvist C.G. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. V. 60. P. 201.
- 16 Ария С.М. Краткое пособие по химии переходных элементов / С.М. Ария, И.Н. Семёнов // Изд. ЛГУ, 1972. – 141 с.
- 17 Asmis K.R. Vanadium Oxide Cages: Infrared Spectra of Cluster Anions and Size-Induced d-Electron Localization / K.R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2005. – № 44. – p. 3122.
- 18 Beni S., Manfredi M., Salviati G. // *Solid State Commun*. 1980. V. 70. P. 203.
- 19 Гусев А.Л. Перспективы применения гибких электрохромных панелей на объектах ЖКХ и транспортных средствах / А.Л. Гусев, Т.Н. Кондырина, В.В. Куршева, И.А. Пищурова, О.Н. Ефимов, С.А. Кондратов, А.В. Ванников // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2009. – № 10 (78). – с. 122–137.
- 20 Laurinavichute V. Cathodic electrocrystallization and electrochromic properties of doped rechargeable oxotungstates / V. Laurinavichute, S. Vassiliev, L. Plyasova, I. Molina, A. Khokhlov, L. Pugolovkin, M. Borzenko, G. Sirlina // *Electrochimica Acta*. – 2009. – v. 54. – pp. 5439–5448.

21 Wang Bin, Synthesis and Electropolymerization of 1,4-Bis(2-Thienyl)-2,5-Difluorobenzene and its Electrochromic Properties and Electrochromic Device Application / Bin Wang, Tianyu Kong, Jinsheng Zhao¹, Chuansheng Cui, Renmin Liu, Qingpeng He // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – № 7. – pp. 615–630.

22 Da Silva A.J.C. Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives / A.J.C. da Silva, F.A. Ribeiro Nogueira, J. Tonholo, A.S. Ribeiro // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2011. – v. 95. – pp. 2255–2259.

23 Barbosa P.C. Solid-State Electrochromic devices using pTMC/PEO blends as polymer electrolytes / P.C. Barbosa, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, A.J. Parola, F. Pina, Carlos Pinheiro // *Electrochimica Acta.* – 2010. – v. 55. – № 4. – p. 1495–1502.

24 Фисюк А.С. Поли(алкилтетратиофен-alt-1,3,4-оксадиазол) - новый представитель сопряженных полимеров / А.С. Фисюк, Р. Демадрил, А. Пронь, М. Леви // *Новые направления в химии гетероциклических соединений.* – 2009. – с. 91–92.

25 Źmija J. New organic electrochromic materials and theirs applications / J. Źmija, M.J. Małachowski. // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2011. – № 48/1. – pp. 14–23.

26 Dane T.G. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions / T.G. Dane, C.T. Robert, C.D. Anne // *Journal of Materials Chemistry.* – 2010. – № 20. – pp. 9585–9592.

27 Бетс В.В. Получение и электрохромные свойства тонких пленок оксида никеля / В.В. Бетс, Ю.А. Бендерс // *Электрохромизм. Сб. науч. трудов.* Рига, 1987 – с. 121–131.

28 Суровой Э.П. Исследование процесса изменения окрашивания пленок WO₃, MoO₃ и гетероструктур на их основе / Э.П. Суровой, Н.В. Борисова, И.В. Титов // *Международ. конф. Физико-химические процессы в неорганических материалах. Доклады.* – 2004. – т. 2. – с. 480–483.

29 Гуртов В.А. Физика окисных пленок / В.А. Гуртов, П.А. Райкерус, В.П. Малиненко. – Петрозаводск, 1988. – с. 86.

30 Koduru H.K., Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V₂O₅ thin films grown on flexible substrates / H.K. Koduru, H.M. Obili, G. Cecilia. // *International Nano Letters.* – 2013. – pp. 3–24.

31 Михайлов Д.О. Твердотельные электрохромные индикаторы / Д.О. Михайлов, В.В. Ефанова, А.М. Михайлова. // *Электрохимия.* – 2011. – т. 47. – № 8. – с. 931–937.

32 Sermon P.A. Studies of hydrogen spillover. Part 1.—Study of the rate, extent and products of hydrogen spillover from platinum to the trioxides of tungsten and molybdenum / P.A. Sermon, G.C. Bond // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1976. – v. 72. – pp. 730–744.

33 Wright C.J. Inelastic neutron scattering spectra of the hydrogen tungsten bronze H_{0,4}WO₃ // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1977. – v. 20. – pp. 89–92.

34 Liang Lin. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by WO₃·2H₂O ultrathin nanosheets / Lin

Liang, Jiajia Zhang, Yingying Zhou, Junfeng Xie, Xiaodong Zhang, Meili Guan, Bikai Pan, Yi Xie // Scientific Reports. – 2013. URL: <http://www.nature.com/srep/2013/130603/srep01936/full/srep01936.html>

35 Klymchenko A.S. Electrochromic Modulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer: The New Principle in Design of Fluorescence Sensors // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – 11. – № 124(41). – pp. 12372–9.

36 Sanader Z. Cation induced electrochromism in 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH): Tuning optical properties of aromatic rings / Z. Sanader, C. Brunet, M. Broyer, R. Antoine, P. Dugourd, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky // Chemical Physics Letters. – v. 570. – pp. 22–25.

37 Березина О.Я. Гибкая оптическая ячейка с переменным коэффициентом пропускания на основе триоксида вольфрама / О.Я. Березина, Д.А. Кириенко, Н.П. Маркова, Г.Б. Стефанович // ПЖТФ. – 2015. – т. 41. – в. 10. – с. 7–14.

38 Deb S.K. // Philosophical Magazine. 1973. V. 27. P. 801-822.

39 Kuipers A.D., Spee C.I.M.A., Linden J.L. et al // Surf. Coat. Technol. 1995. V. 74-75. P. 10-33.

40 Beni S., Manfredi M., Salviati G. // Solid State Commun. 1980. V. 70. P. 203.

41 Craigen D., Mackintosh A., Hickman J., Colbow K. // Electrochemical Society. 1986. V. 133. P. 15-29

42 Vroon Z.A.E.P., Spee C.I.M.A. // Non-Crystalline Solids. 1997. V. 218. P. 189-195.

43 Yanovskaya M.I., Obvintseva I.E., Kessler V.G. et al // Non-Cryst. Solids. 1990. V. 124. P. 155-166.

44 Meda L., Breitkopf R.C., Haas T.E., Kirss R.U. // Thin Solid Films. 2002. V. 402. № 12. P. 126-130.

45 Beydaghyan G., Bader G., Ashrit P.V. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 8. P. 1646-1650.

46 Nagayama H., Honda H., Kawahara H.A // Electrochemical Society. 1988. V. 135. P. 2013-2016.