

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Lazerinių tyrimų centras

Titas Tamošauskas

**ELEKTROCHROMINIŲ DANGŲ SU MIKROSTRUKTŪRINIAIS VARIO  
ELEKTRODAIS TYRIMAS IŠMANIŲJŲ LANGŲ TAIKYMUI**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos studijų programa

Studentas

Titas Tamošauskas

Leista ginti

2026 - 05 - 22

Darbo vadovas

dr. Alexandr Belosludtsev

Konsultantas

Dainius Balkauskas

Recenzentas

dr. Andrius Žemaitis

Centro direktorė

dr. Dalia Kaškelytė

Vilnius, 2026

# Turinys

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Ivadas</b>                                            | <b>3</b>  |
| <b>1. Literatūros apžvalga</b>                           | <b>5</b>  |
| 1.1. Optinių savybių fizikinis pagrindas .....           | 5         |
| 1.2. Išmaniųjų langų tipai ir veikimo principai.....     | 14        |
| 1.3. Pagrindinės elektrochrominės dangos .....           | 19        |
| 1.4. Elektrochrominių dangų formavimo metodai.....       | 24        |
| 1.5. Mikrostruktūrinių elektrodų gamyba .....            | 28        |
| <b>2. Tyrimo metodika</b>                                | <b>32</b> |
| 2.1. Naudota įranga.....                                 | 32        |
| 2.2. Eksperimento parametrai .....                       | 33        |
| <b>3. Rezultatai ir jų aptarimas</b>                     | <b>38</b> |
| 3.1. Elektrodų palyginimas .....                         | 38        |
| 3.2. Volframo oksido spektrai .....                      | 42        |
| 3.3. PEDOT:PSS dangų su SSAIL elektrodais spektrai ..... | 44        |
| 3.4. Elektrochrominiai spektrai.....                     | 45        |
| 3.5. Voltamperiniai matavimai .....                      | 54        |
| 3.6. Elektrolito įtaka .....                             | 58        |
| <b>Išvados</b>                                           | <b>60</b> |
| <b>Literatūros sąrašas</b>                               | <b>61</b> |
| <b>Santrauka</b>                                         | <b>67</b> |
| <b>Summary</b>                                           | <b>68</b> |
| <b>Konferencijos</b>                                     | <b>69</b> |

## Išvadas

Didėjantis energijos poreikis ir klimato kaitos padariniai skatina ieškoti technologinių sprendimų, leidžiančių efektyviau naudoti energiją ir mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijas [1]. Vienas pagrindinių klimato kaitą lemiančių veiksnių yra žmogaus veiklos metu į atmosferą išmetamas anglies dioksidas ir kitos šiltnamio efektą sukeliančios dujos. Dėl jų poveikio didėja vidutinė pasaulinė temperatūra, intensyvėja klimato pokyčiai ir kyla jūros lygis. Pastaraisiais dešimtmečiais vidutinė pasaulinė temperatūra padidėjo apie 1,5 °C, o nuo 1993 metų jūros lygis pakilo maždaug 11 cm. Prognozuojama, kad, nesumažinus išmetamųjų dujų kiekio, iki 2100 metų temperatūra gali padidėti iki 5,7 °C, o jūros lygis gali pakilti daugiau nei 1 m [2 - 4]. Šios tendencijos rodo, kad svarbu ne tik plėtoti alternatyvius energijos šaltinius, bet ir didinti jau naudojamų sistemų efektyvumą.

Energijos vartojimo efektyvumo didinimas yra ypač aktualus pastatų sektoriuje [5]. Didelė energijos dalis sunaudojama patalpoms šildyti, vėsinti ir apšviesti, o langai išlieka viena silpniausių atitvarų dalių: per juos vyksta reikšmingi šilumos mainai bei saulės spinduliuotės patekimas į patalpas. Žiemos metu per langus gali būti prarandama iki 40 % šilumos, o vasaros metu į patalpas per juos gali patekti iki 87 % perteklinės saulės spinduliuotės [6]. Dėl šių priežasčių didėja energijos poreikis šildymo, vėsinimo ir oro kondicionavimo sistemoms, todėl langų optinių savybių valdymas gali būti laikomas perspektyvia kryptimi siekiant mažinti pastatų energijos sąnaudas.

Šiai problemai spręsti gali būti naudojami išmanieji langai (angl. „smart windows“), kurių optinės savybės kinta priklausomai nuo aplinkos sąlygų arba išorinio valdymo signalo [7]. Pagal optinių savybių kitimą sukeliantį dirgiklį tokios sistemos gali būti skirstomos į termochromines, fotochromines ir elektrochromines. Termochrominių langų savybės kinta dėl temperatūros pokyčių, fotochrominių - dėl ultravioletinės spinduliuotės poveikio, o elektrochrominių - veikiant elektrinei įtampai. Iš šių sistemų elektrochrominiai langai yra ypač patrauklūs, nes jų šviesos pralaidumą galima keisti aktyviai [8]. Be to, elektrochrominiam perjungimui paprastai pakanka nedidelės darbinės įtampos, todėl tokios sistemos gali būti integruojamos į energiją taupančius pastatus.

Elektrochrominių įrenginių veikimą lemia ne tik pati elektrochrominė medžiaga, bet ir elektrodų struktūra, elektrinis kontaktas, elektrolito savybės bei šių komponentų tarpusavio sąveika. Šiame darbe nagrinėjamos dvi elektrochrominės dangos - volframo oksidas ( $\text{WO}_3$ ) ir PEDOT:PSS. Volframo oksidas yra viena plačiausiai tiriamų neorganinių elektrochrominių medžiagų, pasižyminti geromis optinėmis savybėmis, mechaniniu stabilumu ir galimybe ją formuoti fizikinio garinimo metodu (angl. physical vapor deposition, PVD) [9]. PEDOT:PSS yra organinė laidžiojo polimero sistema, pasižyminti geru pradiniu skaidrumu, greitu elektrochrominiu atsaku, maža darbine įtampa

ir mechaniniu lankstumu [10]. Dėl šių savybių abi medžiagos yra tinkamos išmaniųjų langų struktūrų tyrimams.

Šiame tyrime  $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS dangos formuojamos ant stiklo padėklų su mikrostruktūriniais vario elektrodais, pagamintais taikant SSAIL technologiją (angl. selective surface activation induced by laser) [11]. Mikrostruktūriniai vario elektrodai yra aktualūs dėl gero elektrinio laidumo, galimybės juos formuoti norimo dizaino forma bei paprastesnės gamybos. Tokie elektrodai galėtų būti nagrinėjami kaip alternatyva rinkoje plačiai naudojamiems ITO arba FTO elektrodams [12]. Šie oksidai pasižymi geru optiniu bei elektriniu laidumu, tačiau jų taikymą riboja didesnė kaina, trapumas bei galimos aplinkosaugos ir sveikatos rizikos, susijusios su indžio junginių naudojimu. Vis dėlto mikrostruktūrinių vario elektrodų taikymas elektrochrominėse sistemose kelia papildomų klausimų. Vario paviršiaus sąveika su elektrochromine danga ir elektrolitu gali turėti įtakos krūvininkų pernašai, elektrochrominio atsako tolygumui, optiniam kontrastui, perjungimo stabilumui ir galimai degradacijai. Siekiant įvertinti tokių struktūrų tinkamumą išmaniųjų langų taikymams, būtina tirti ne tik atskirų dangų savybes, bet ir visos elektrodo, elektrochrominės medžiagos bei elektrolito sistemos veikimą.

Šio **darbo tikslas** - ištirti mikrostruktūrinių vario elektrodų sąveiką su  $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS elektrochrominėmis dangomis bei įvertinti tokių struktūrų tinkamumą išmaniųjų langų taikymams.

#### **Darbo uždutys:**

1. Ištirti mikrostruktūrinių vario elektrodų, padengtų  $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS elektrochrominėmis dangomis, optines ir spektrines savybes.
2. Ištirti išmaniųjų langų su mikrostruktūriniais vario elektrodais bei  $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS dangomis elektrochromines savybes.
3. Įvertinti skirtingų elektrolitų įtaką elektrochrominių struktūrų, sudarytų iš mikrostruktūrinių vario elektrodų ir  $\text{WO}_3$  arba PEDOT:PSS dangų, veikimui ir stabilumui.
4. Atlikti  $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS dangomis padengtų mikrostruktūrinių vario elektrodų voltamperinius matavimus ir įvertinti jų elektrocheminį aktyvumą bei stabilumo ribas.

## 1. Literatūros apžvalga

Norint įvertinti mikrostruktūrinių vario elektrodų sąveiką su elektrochrominėmis dangomis, pirmiausia reikia aptarti pagrindinius optinius, elektrocheminius ir medžiagų mokslo principus, kuriais paremtas elektrochrominių išmaniųjų langų veikimas.

Šiame skyriuje apžvelgiami šviesos sąveikos su medžiaga principai, elektrochromizmo veikimo mechanizmas ir tipinė elektrochrominio išmaniojo lango struktūra. Galiausiai aptariamos darbe tiriamos elektrochrominės medžiagos - volframo oksidas ir PEDOT:PSS, jų formavimo metodai bei alternatyvūs elektrodai. Ši teorinė dalis sudaro pagrindą vėliau analizuoti eksperimentinius rezultatus ir vertinti tirtų struktūrų tinkamumą išmaniųjų langų taikymams.

### 1.1. Optinių savybių fizikinis pagrindas

#### 1.1.1. Pralaidumo, atspindžio ir sugerties prigimtis

Elektrochrominių išmaniųjų langų veikimas yra tiesiogiai susijęs su medžiagų optinėmis savybėmis, nes tokių įrenginių pagrindinė funkcija yra valdyti šviesos pralaidumą. Šviesai sąveikaujant su medžiaga, dalis elektromagnetinės spinduliuotės (EM) gali būti praleidžiama, atspindima arba sugerama medžiagos tūryje. Todėl optinį atsaką galima apibūdinti trimis pagrindiniais dydžiais: pralaidumu  $T$ , atspindžiu  $R$  ir sugertimi  $A$ .

Jeigu nevertinama šviesos sklaida ir kiti papildomi nuostoliai, pagal energijos tvermės [13, 14] dėsnį galioja sąryšis:

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1, \quad (1)$$

čia  $\lambda$  yra šviesos bangos ilgis.

Šis sąryšis parodo, kad į medžiagą krintanti šviesos energija pasiskirsto tarp praleistos, atspindėtos ir sugertos spinduliuotės. Išmaniųjų langų atveju svarbiausias valdomas parametras dažniausiai yra pralaidumas, nes nuo jo priklauso, kiek regimosios arba infraraudonosios spinduliuotės patenka į patalpą. Vis dėlto atspindys ir sugertis taip pat yra svarbūs, nes jie lemia šilumos balansą, optinį kontrastą ir bendrą įrenginio efektyvumą.

Atspindys yra paviršinis reiškinys, atsirandantis dėl skirtingų optinių terpių sandūros. Kai šviesa patenka iš vienos terpės į kitą, dalis bangos atsispindi dėl lūžio rodiklių skirtumo. Paprasčiausiu atveju, kai šviesa krinta statmenai į dviejų terpių ribą, atspindžio koeficientas gali būti aprašomas Frenelio lygtimi:

$$R = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2, \quad (2)$$

čia  $n_1$  ir  $n_2$  yra atitinkamų terpių lūžio rodikliai.

Iš šios išraiškos matyti, kad kuo didesnis lūžio rodiklių skirtumas tarp dviejų sluoksnių, tuo didesnė šviesos dalis yra atspindima. Plonų dangų sistemose, tokiose kaip stiklas, elektrodas ir

elektrochrominė danga, atspindžiai gali vykti keliose ribose, todėl bendras optinis atsakas priklauso ne tik nuo vieno paviršiaus, bet ir nuo visos daugiasluoksnės struktūros.

Sugertis vyksta tada, kai šviesos energija medžiagoje paverčiama kitomis energijos formomis, dažniausiai elektronų sužadinimu arba šiluma. Šviesos intensyvumo mažėjimą sklindant sugeriančia medžiaga galima aprašyti Beerio ir Lamberto dėsnio [14]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (3)$$

čia  $I_0$  yra pradinis šviesos intensyvumas,  $I(z)$  - intensyvumas praėjus atstumą  $z$ , o  $\alpha$  - sugerties koeficientas. Sugerties koeficientas priklauso nuo medžiagos elektroninės struktūros ir šviesos bangos ilgio. Optikoje jis dažnai siejamas su kompleksinio lūžio rodiklio menamąja dalimi:

$$\alpha = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}, \quad (4)$$

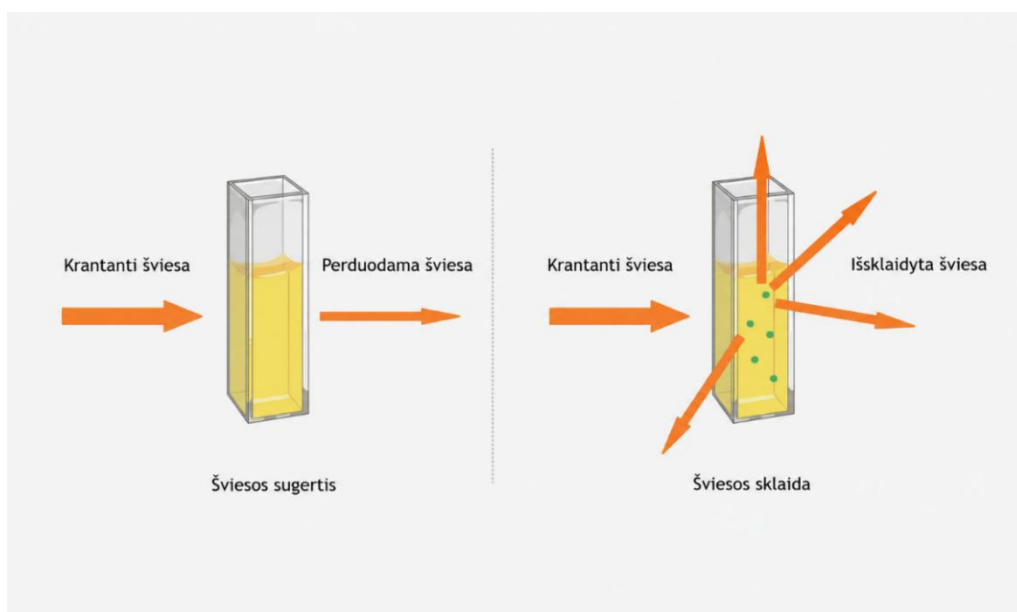
čia  $k$  - gesimo rodiklis.

Pralaidumas apibūdina, kokia krintančios šviesos dalis prasiskverbia pro medžiagą arba daugiasluoksnę struktūrą. Paprastu atveju, kai šviesos sklaida yra maža, pralaidumas priklauso nuo atspindžio paviršiuose ir sugerties medžiagos tūryje. Plonų sluoksnių atveju pralaidumas gali būti apytiksliai išreiškiamas taip:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (5)$$

čia  $d$  yra sluoksnio storis.

Ši lygtis parodo, kad pralaidumas mažėja didėjant sugerties koeficientui, sluoksnio storiui arba atspindžiui. Dėl šios priežasties elektrochrominėse sistemose labai svarbu parinkti tokias dangas ir elektrodus, kurie skaidrioje būsenoje praleistų kuo daugiau šviesos, o nuspalvintoje būsenoje užtikrintų pakankamai didelį optinį kontrastą.



**1 pav.** Šviesos sąveika su medžiaga. Adaptuota pagal [15].

Plonose dangose taip pat gali pasireikšti interferenciniai efektai [13, 14]. Šviesa atspindi ne tik nuo viršutinio dangos paviršiaus, bet ir nuo apatinės ribos tarp dangos ir padėklo. Šios bangos gali viena kitą stiprinti arba slopinti, priklausomai nuo jų fazių skirtumo. Dėl to pralaidumo ir atspindžio spektruose gali atsirasti periodiniai maksimumai ir minimumai. Tokie interferenciniai svyravimai ypač pastebimi tada, kai danga yra pakankamai skaidri ir jos storis yra artimas keliems šimtams nanometrų.

Kai optiškai skaidraus sluoksnio storis siekia kelis šimtus nanometrų, šviesa iš dalies atspindi ir lūžta ties dviem ribomis: oro/dangos bei dangos/stiklo sąsajomis. Nuo šių paviršių atspindėjęs bangos sklinda skirtingais optiniais keliais, todėl tarp jų susidaro fazių skirtumas. Šis fazių neatitikimas aprašomas optinio kelio skirtumu:

$$\Delta = 2n_{\text{eff}}d \cos \theta, \quad (6)$$

čia  $n_{\text{eff}}$  - efektyvus lūžio rodiklis;  $d$  - dangos storis;  $\theta$  - spindulio lūžio kampas. Jeigu optinio kelio skirtumas yra sveikas skaičius:

$$\Delta = m\lambda \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad (7)$$

tai tokiu atveju nuo priekinės ir galinės sluoksnio ribos atspindėjęs bangos yra vienodos fazės, todėl susidaro konstruktyvioji interferencija: atspindys sustiprėja, o pralaidumas atitinkamai sumažėja. Tačiau kai optinio kelio skirtumas tenkina priešingą sąlygą:

$$\Delta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad (8)$$

bangos gesina viena kitą ir pralaidumas pasiekia maksimumą, o atspindys minimumą. Tarp gretimų  $T$  maksimumų atstumas spektre yra:

$$\Delta\lambda \simeq \frac{\lambda^2}{2n_{\text{eff}}d}. \quad (9)$$

Taigi kuo didesnis  $n_{\text{eff}}$ , tuo interferencijos smailės yra arčiau viena kitos, jeigu dangos storis išlieka pastovus.

### 1.1.2. Lorencio ir Drude modeliai

Norint giliau paaiškinti, kodėl skirtingos medžiagos pasižymi skirtingu pralaidumu, atspindžiu ir sugertimi, neužtenka vien makroskopinio optinių dydžių aprašymo. Šviesos sąveika su medžiaga iš esmės priklauso nuo elektronų judėjimo medžiagos viduje. Elektromagnetinės bangos elektrinis laukas veikia elektronus, todėl jie gali būti išjudinami iš pusiausvyros padėties arba pradėti kryptingai judėti. Šis atsakas lemia medžiagos poliarizaciją, dielektrinę funkciją, lūžio rodiklį ir sugertį. Klasikiniu požiūriu toks elektronų atsakas dažniausiai aiškinamas dviem modeliais: Lorencio osciliatoriaus modeliu, taikomu surištiesiems elektronams, ir Drude modeliu, aprašančiu laisvųjų elektronų elgesį [14, 16].

Lorenco modelis naudojamas aprašyti elektronams, kurie yra surišti su atomais arba jonais ir negali laisvai judėti medžiagoje. Tokiu atveju elektronas gali būti vaizduojamas kaip harmoninis osciliatorius, kurį su pusiausvyros padėtimi sieja grąžinamoji jėga. Kai medžiaga sąveikauja su elektromagnetine banga, jos elektrinis laukas veikia elektroną ir išstumia jį iš pusiausvyros padėties. Elektronas pradeda virpėti tuo pačiu dažniu kaip ir išorinis elektrinis laukas, tačiau jo judėjimas yra slopinamas dėl energijos nuostolių medžiagoje.

Tokio elektrono judėjimas gali būti aprašytas klasikine judėjimo lygtimi:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE(t), \quad (10)$$

čia  $m$  - elektrono masė,  $\gamma$  - slopinimo koeficientas, apibūdinantis energijos nuostolius,  $\omega_0$  - rezonansinis elektrono virpesių dažnis,  $e$  - elementarusis krūvis,  $E(t)$  - išorinis elektrinis laukas.

Jeigu elektromagnetinės bangos elektrinis laukas yra harmoninis, jį galima užrašyti:

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}. \quad (11)$$

Tada ir elektrono poslinkis gali būti aprašomas harmonine forma:

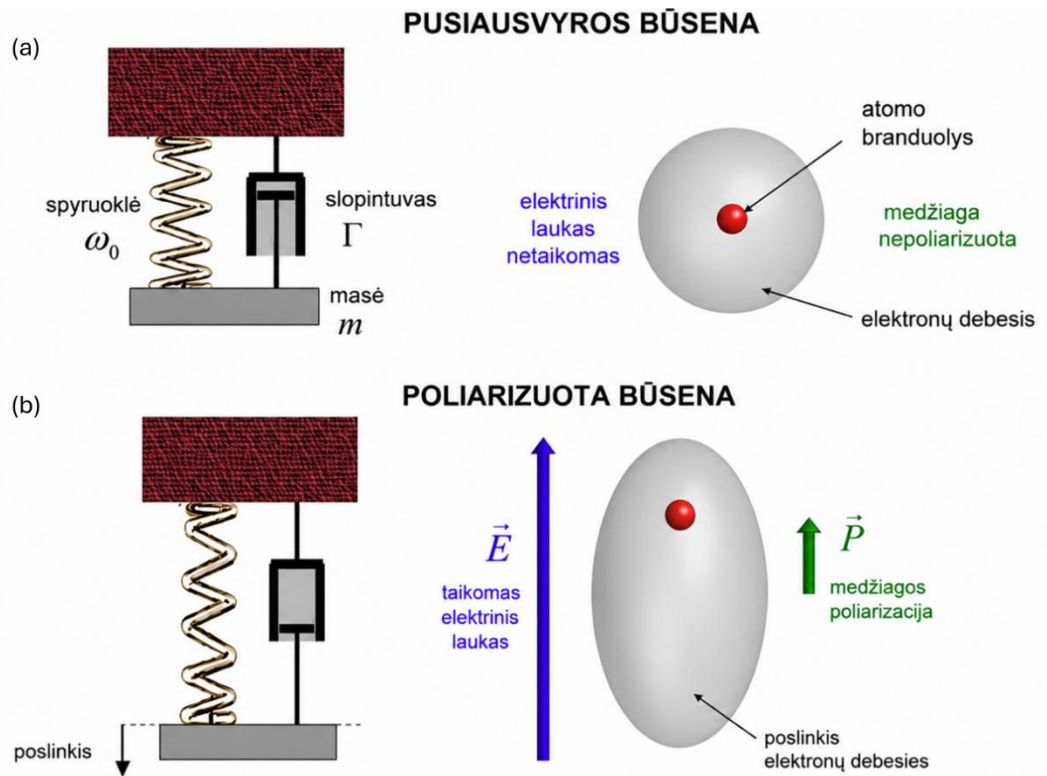
$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t}. \quad (12)$$

Įstačius šias išraiškas į judėjimo lygtį, gaunama, kad elektrono poslinkio amplitudė priklauso nuo išorinio lauko dažnio:

$$x_0 = \frac{e}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (13)$$

Iš šios išraiškos matyti, kad elektrono atsakas yra stipriausias tada, kai elektromagnetinės bangos dažnis artimas rezonansiniam dažniui  $\omega_0$ . Tokiu atveju elektronas efektyviai sugeria elektromagnetinės bangos energiją, todėl medžiagoje atsiranda stipri sugertis. Būtent dėl šios priežasties tam tikros medžiagos sugeria tik konkrečių bangos ilgių šviesą, o kitų bangos ilgių spinduliuotę praleidžia arba silpnai sugeria.





**2 pav.** Lorento osciliatoriaus modelis: (a) pusiausvyros būsena; (b) poliarizuota būsena veikiant elektriniam laukui. Adaptuota pagal [17].

Judantis krūvis medžiagoje sukuria dipolinį momentą:

$$p = -ex. \quad (14)$$

Jeigu tūrio vienetu yra  $N$  tokių elektronų, bendra medžiagos poliarizacija yra:

$$P = Np = -Nex. \quad (15)$$

Poliarizacija parodo, kaip stipriai medžiaga reaguoja į išorinį elektrinį lauką. Ji yra susijusi su elektriniu jautriu  $\chi(\omega)$ :

$$P = \epsilon_0 \chi(\omega) E. \quad (16)$$

Iš šių sąryšių galima gauti kompleksinę elektrinio jautrio išraišką:

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (17)$$

Kadangi dielektrinė funkcija yra susijusi su elektriniu jautriu, ją galima užrašyti taip:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega). \quad (18)$$

Todėl Lorento modelyje dielektrinė funkcija gali būti išreiškiama:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (19)$$

čia  $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}$  - plazminis dažnis, susijęs su elektronų koncentracija medžiagoje. Dielektrinė funkcija yra kompleksinis dydis:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (20)$$

Realioji dalis  $\varepsilon'(\omega)$  susijusi su šviesos fazės greičiu ir dispersija, o menamoji dalis  $\varepsilon''(\omega)$  apibūdina energijos nuostolius dėl sugerties. Dėl šios priežasties Lorencio modelis leidžia paaiškinti, kodėl ties rezonansiniais dažniais medžiaga stipriai sugeria šviesą, o už rezonanso srities jos optinės savybės keičiasi tolygiau.

Kompleksinė dielektrinė funkcija taip pat susijusi su kompleksiniu lūžio rodikliu [14, 16]:

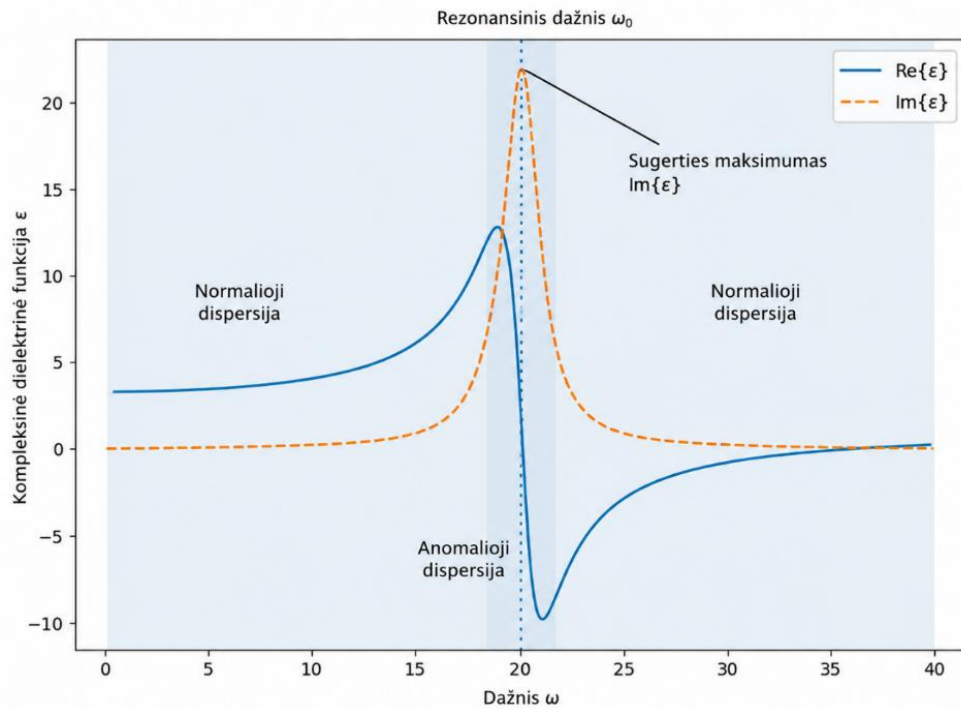
$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega). \quad (21)$$

Tada:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega), \quad (22)$$

čia  $\tilde{n}(\omega)$  yra kompleksinis lūžio rodiklis;  $n(\omega)$  yra realioji dalis, nusakanti šviesos fazės sklaidimo greitį medžiagoje, o  $k(\omega)$  yra gesimo rodiklis, susijęs su šviesos sugertimi. Taigi Lorencio modelis susieja mikroskopinį elektronų virpėjimą su makroskopinėmis optinėmis savybėmis - lūžio rodikliu, sugertimi ir dispersija.

Šis modelis yra svarbus aiškinant dielektrinių ir puslaidininkinių medžiagų optinį atsaką. Elektrochrominių dangų, tokių kaip  $\text{WO}_3$  arba PEDOT:PSS, atveju optinių savybių pokyčiai yra susiję su elektroninės struktūros pasikeitimais, atsirandančiais dėl jonų ir elektronų įsiterpimo arba oksidacijos-redukcijos procesų. Nors realiose elektrochrominėse medžiagose optinis atsakas yra sudėtingesnis negu paprastame Lorencio osciliatoriaus modelyje, šis modelis padeda suprasti pagrindinę idėją: kaip keičiasi elektroninės būsenos arba jų užpildymas tam tikrame spektro intervale.

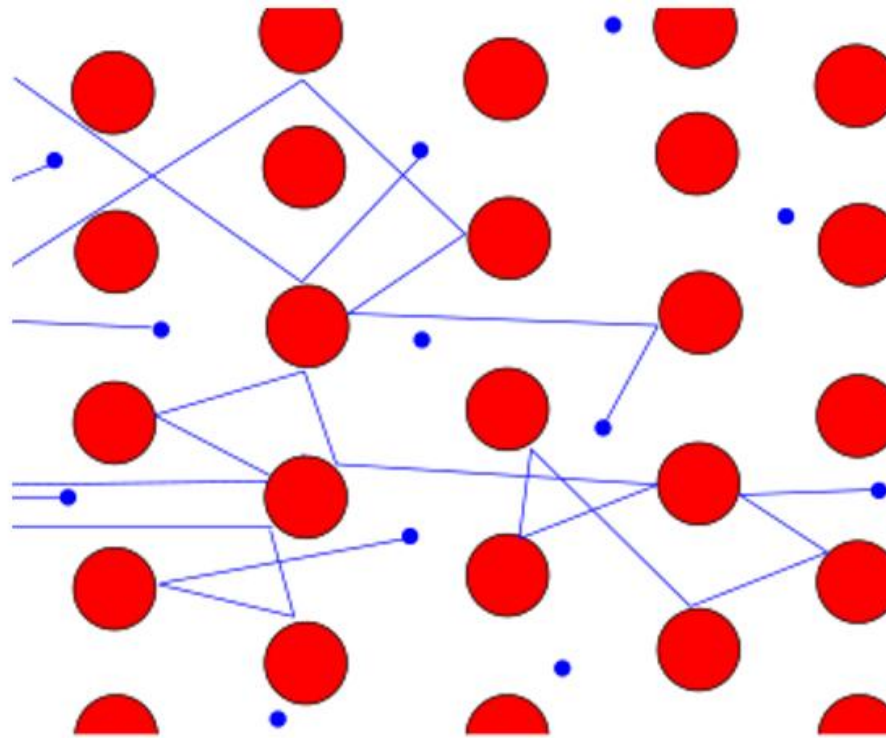


**3 pav.** Kompleksinės dielektrinės funkcijos realiosios ir menamosios dalių priklausomybė nuo dažnio Lorencio osciliatoriaus modelyje. Adaptuota pagal [18].

Drude modelis, priešingai nei Lorencio modelis, aprašo laisvuosius elektronus [16, 19]. Tai svarbu metalams ir laidiesiems sluoksniams, kuriuose elektronai nėra stipriai surišti su atskirais atomais ir gali judėti kristalinėje gardelėje. Drude modelį galima laikyti Lorencio modelio ribiniu atveju, kai nėra grąžinamosios jėgos - rezonansinis dažnis  $\omega_0$  lygus nuliui. Tokiu atveju elektrono judėjimą riboja ne ryšys su branduoliu, o susidūrimai su gardelės defektais, fononais ar priemaisomis. Laisvojo elektrono judėjimas išoriniame elektriniame lauke aprašomas lygtimi:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -eE(t), \quad (23)$$

čia  $\gamma$  yra slopinimo koeficientas, susijęs su elektronų sklaida. Kuo dažniau elektronai susiduria su gardelės defektais ar fononais, tuo didesnis slopinimas ir tuo mažesnis elektrinis laidumas.



**4 pav.** Laisvųjų elektronų judėjimas gardelėje pagal Drude modelį [20].

Išsprendus (23) lygtį harmoniniam elektriniam laukui, gaunama Drude dielektrinės funkcijos išraiška:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (24)$$

čia  $\varepsilon_\infty$  apibūdina didelių dažnių indėlį, o  $\omega_p$  yra plazminis dažnis. Metaluose laisvųjų elektronų koncentracija yra didelė, todėl jų plazminis dažnis dažnai patenka į ultravioletinę arba regimosios šviesos sritį. Kai elektromagnetinės bangos dažnis yra mažesnis už plazminį dažnį, laisvieji elektronai spėja sekti elektrinio lauko kitimą. Tokiu atveju elektromagnetinė banga į metalą prasiskverbia tik

nedideliu gyliu, o didelė jos dalis užgesta ir atspindima. Jeigu EM dažnis yra didesnis už plazminį dažnį, elektronai nebespėja efektyviai reaguoti į lauko kitimą, todėl medžiaga gali tapti skaidresnė. Taigi:

- Jei  $\omega < \omega_p$ , tai  $\epsilon' < 0$ , medžiaga atspindi šviesą.
- Jei  $\omega > \omega_p$ , tai  $\epsilon' > 0$ , šviesa prasiskverbia pro medžiagą.

Šis modelis yra aktualus šiam darbui, kadangi tiriamoje struktūroje naudojami mikrostruktūriniai vario elektrodai. Varies pasižymi dideliu laisvųjų elektronų tankiu, todėl jo elektrinis laidumas yra didelis, tačiau kartu metalas stipriai sąveikauja su šviesa ir gali ją atspindėti arba sugerti. Dėl to vientisas vario sluoksnis nebūtų tinkamas skaidriam išmaniajam langui. Tačiau suformavus varį mikrostruktūriniais takeliais galima pasiekti kompromisą tarp elektrinio laidumo ir optinio pralaidumo: elektronų pernaša vyksta metaliniais takeliais, o šviesa praeina pro neuždengtus stiklo ir dangos plotus.

Taigi Lorencio ir Drude modeliai papildo vienas kitą. Lorencio modelis leidžia paaiškinti surišųjų elektronų virpesius, rezonansinę sugertį ir dispersiją dielektrinėse ar puslaidininkinėse medžiagose, o Drude modelis aprašo laisvųjų elektronų atsaką metaluose ir laidžiuose sluoksniuose. Elektrochrominių išmaniųjų langų atveju abu modeliai yra svarbūs: elektrochrominės dangos optinis atsakas susijęs su elektroninės struktūros ir sugerties pokyčiais, o metalinių mikroelektrodų optinės ir elektrinės savybės priklauso nuo laisvųjų elektronų elgesio. Dėl šios priežasties šie modeliai sudaro fizikinį pagrindą tolesniam elektrochrominių dangų ir mikrostruktūrinių vario elektrodų sąveikos nagrinėjimui.

### 1.1.3. Energijos lygmenys

Lorencio ir Drude modeliai leidžia klasikiniu požiūriu paaiškinti, kaip surištieji ir laisvieji elektronai reaguoja į elektromagnetinės bangos elektrinį lauką. Vis dėlto vien klasikinių modelių nepakanka norint visiškai suprasti, kodėl medžiagos sugeria tik tam tikrų bangos ilgių šviesą arba kodėl jų optinės savybės gali keistis veikiant išorinei įtampai. Tam reikia kitokio, kvantinės prigimties aprašymo, kuris remiasi energijos juostomis ir elektronų perėjimais tarp jų [14, 19].

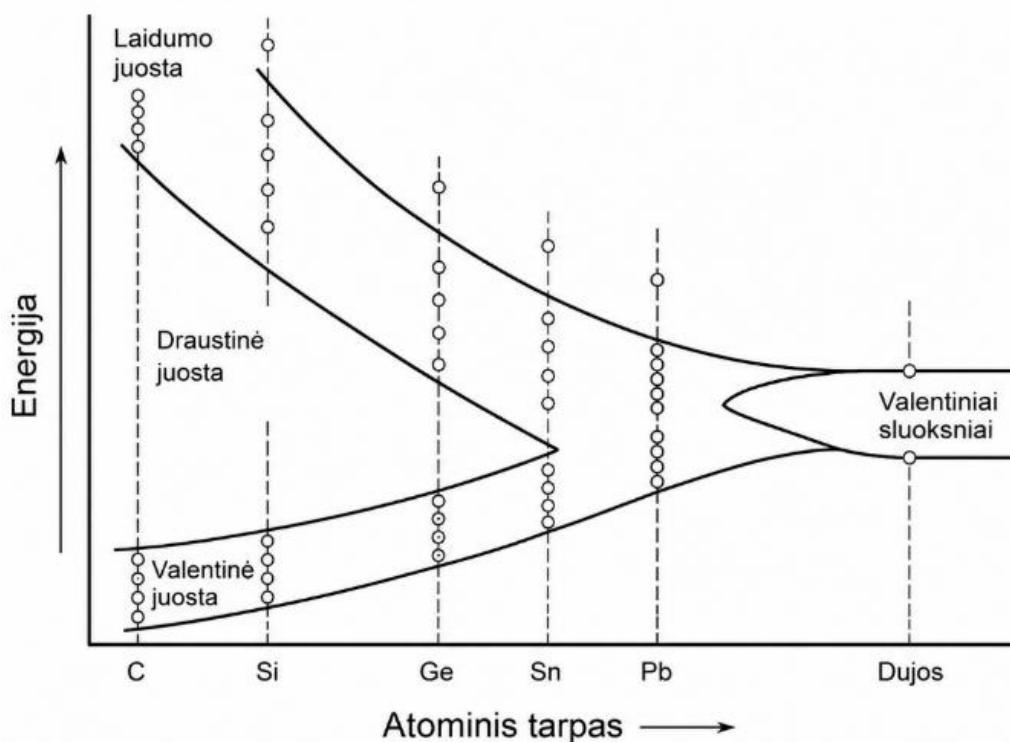
Pavienio atomo atveju elektronai gali užimti tik tam tikras leistinas energijos būsenas. Tokios būsenos yra diskrečios, todėl elektronas gali būti sužadintas į aukštesnį energijos lygmenį tik tada, kai sugeria fotoną, kurio energija atitinka skirtumą tarp dviejų leistinų būsenų. Fotono energija aprašoma lygtimi:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (25)$$

čia  $h$  - Planko konstanta;  $\nu$  - fotono dažnis;  $c$  - šviesos greitis vakuume. Iš šios lygties matyti, kad trumpesnio bangos ilgio spinduliuotė turi didesnę energiją, o ilgesnio bangos ilgio spinduliuotė - mažesnę.

Kietuosiuose kūnuose situacija yra sudėtingesnė, nes medžiagą sudaro labai didelis atomų skaičius, išsidėstęs arti vienas kito. Kai atomai priartėja, jų elektronų banginės funkcijos persidengia, todėl pavieniams atomams būdingi diskretūs energijos lygmenys išsiplečia į energijos juostas. Tokiu būdu susidaro:

- Valentinė juosta  $E_V$ , kurioje yra daug elektronų pagrindinėje būsenoje.
- Laidumo juosta  $E_L$ , kurioje elektronai yra išlaisvinti iš atomo ir gali laisvai judėti gardelėje.
- Draustinė juosta  $E_g$ , kurioje energijos būsenos neegzistuoja.



**5 pav.** Kietojo kūno energijos juostų schema. Elektronui pereiti iš valentinės juostos į laidumo juostą reikalinga energija turi būti ne mažesnė už draustinės juostos plotį. Adaptuota pagal [21].

Optinė sugertis kietajame kūne dažniausiai vyksta tada, kai fotono energija yra pakankama elektronui perkelti iš valentinės juostos į laidumo juostą. Supaprastintai ši sąlyga gali būti užrašoma:

$$h\nu \geq E_g, \quad (26)$$

čia  $E_g$  yra draustinės juostos plotis. Jeigu fotono energija mažesnė už draustinės juostos plotį, elektroninis perėjimas iš valentinės į laidumo juostą neįvyksta, todėl medžiaga gali būti optiškai skaidri tam tikroje spektro srityje. Jeigu fotono energija yra lygi arba didesnė už  $E_g$ , fotonas gali būti sugeriamas, o elektronas sužadinamas į laidumo juostą.

Tai leidžia paaiškinti, kodėl skirtingos medžiagos turi skirtingą spalvą ir skaidrumą. Plačios draustinės juostos dielektrikai dažniausiai yra skaidrūs regimojoje spektro srityje, nes regimosios

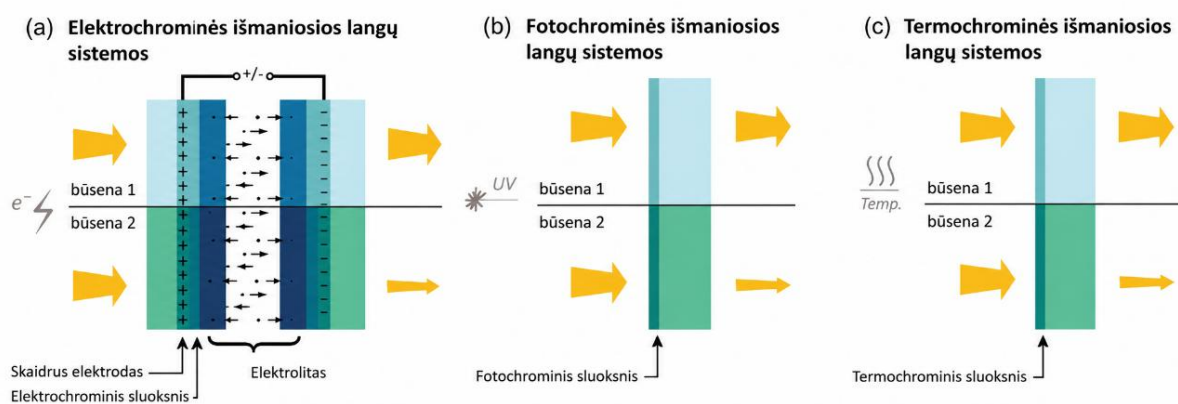
šviesos fotonų energijos nepakanka elektronams sužadinti. Puslaidininkiai gali sugerti dalį regimosios arba artimosios infraraudonosios spinduliuotės, priklausomai nuo jų draustinės juostos pločio. Metalų atveju valentinė ir laidumo juostos persidengia arba laidumo juosta yra dalinai užpildyta, todėl juose yra daug laisvųjų elektronų. Dėl šios priežasties metalai pasižymi dideliu elektriniu laidumu, bet kartu stipriai atspindi ir sugeria šviesą.

## 1.2. Išmaniųjų langų tipai ir veikimo principai

Išmanieji langai yra optiškai aktyvios sistemos, kurių šviesos pralaidumas, sugertis arba atspindys gali kisti priklausomai nuo išorinių sąlygų arba taikomo valdymo signalo. Tokios sistemos leidžia reguliuoti į patalpas patenkančios saulės spinduliuotės kiekį, sumažinti šilumos nuostolius žiemos metu ir riboti perteklinį patalpų išilimą vasarą [7, 22].

Išmanieji langai gali būti klasifikuojami pagal tai, koks išorinis poveikis sukelia jų optinių savybių pokytį. Dažniausiai išskiriami:

- **Termochrominiai langai** - reaguoja į temperatūros pokyčius.
- **Fotochrominiai langai** - reaguoja į elektromagnetinę spinduliuotę, dažniausiai ultravioletinę šviesą.
- **Elektrochrominiai langai** - reaguoja į išorinę elektrinę įtampą.



6 pav. Išmaniųjų langų tipai. Adaptuota pagal [23].

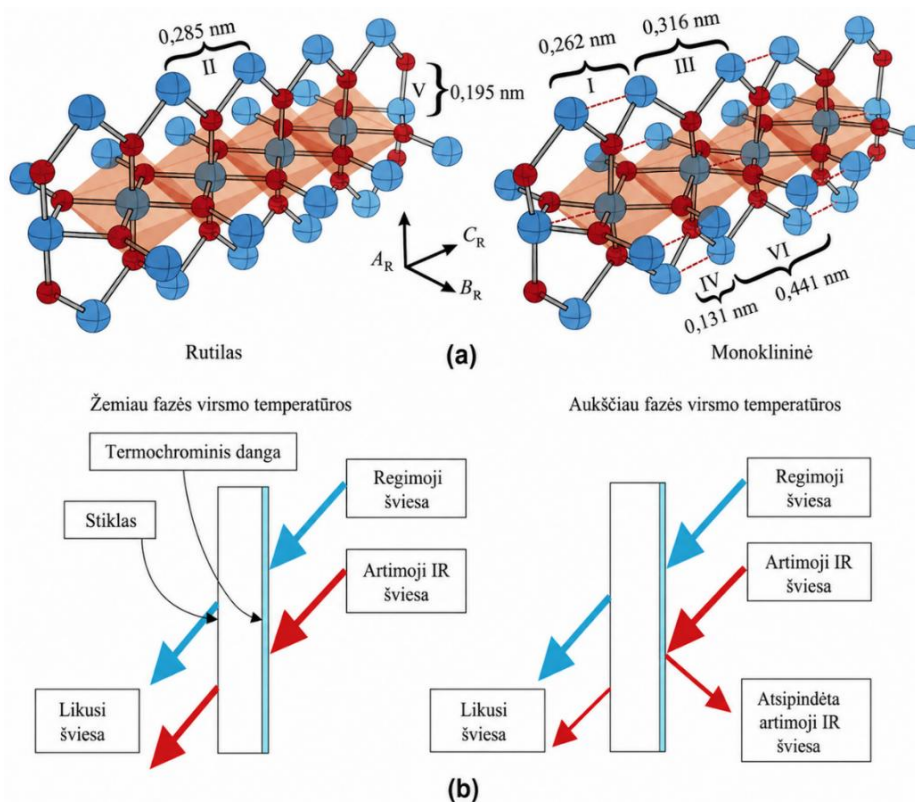
### 1.2.1. Termochrominiai langai

Tokiose sistemose naudojamos medžiagos, kurių struktūra arba elektroninės savybės pasikeičia pasiekus tam tikrą temperatūrą. Vienas dažnai minimas termochrominių medžiagų pavyzdys yra vanadžio oksidas ( $VO_2$ ), kuriam būdingas grįžtamas fazinis virsmas tarp puslaidininkinės ir metalinės būsenos [24]. Žemesnėje temperatūroje  $VO_2$  yra monoklininės struktūros, puslaidininkinės būsenos - vanadžio atomai sudaro poras ir yra šiek tiek pasislinkę gardelėje.

Kai pasiekama kritinė temperatūra (grynam  $\text{VO}_2$  yra apie  $68^\circ\text{C}$ ), gardelė pereina į simetriškesnę rutilo struktūrą, vanadžio atomų išsidėstymas pakinta, o elektronai tampa judresni. Dėl to  $\text{VO}_2$  įgauna metalinei būsenai būdingų savybių: padidėja elektrinis laidumas ir sustiprėja infraraudonosios spinduliuotės atspindys.

Skirtingose  $\text{VO}_2$  fazėse skirtingai sąveikaujama su regimąja ir infraraudonąja spinduliuote. Žemesnėje temperatūroje  $\text{VO}_2$  danga yra labiau pralaidi artimajai infraraudonajai spinduliuotei, todėl pro langą gali patekti daugiau saulės šiluminės energijos. Pakilus temperatūrai ir  $\text{VO}_2$  perėjus į metalinę fazę, infraraudonosios spinduliuotės pralaidumas sumažėja, nes ši spinduliuotė stipriau atspindima arba sugerama. Taip pat siekiama, kad regimosios šviesos pralaidumas išliktų kuo didesnis, nes langas turi išlikti optiškai laidas. Infraraudonosios spinduliuotės reguliavimas yra svarbiausia  $\text{VO}_2$  pagrindu veikiančių termochrominių langų savybė.

Šis procesas yra grįžtamasis. Kai temperatūra sumažėja,  $\text{VO}_2$  iš metalinės fazės vėl grįžta į monoklininę, puslaidininkinę fazę. Temperatūros sukeltas fazinis virsmas nepažeidžia medžiagos cheminės sudėties - keičiasi atomų išsidėstymas ir elektroninė struktūra, bet pati medžiaga išlieka  $\text{VO}_2$ . Tačiau realiose dangose šis perėjimas dažnai pasižymi histereze, todėl perėjimo temperatūra šildant ir vėsinant gali šiek tiek skirtis.



**7 pav.** Termochrominis efektas: (a) Dėl temperatūros pasikeičia  $\text{VO}_2$  gardelės struktūra; (b) Termochrominio lango veikimo principas žemiau ir aukščiau fazės virsmo temperatūros. Adaptuota pagal [25].

VO<sub>2</sub> dažnai naudojamas termochrominių langų tyrimuose, nes jo fazinis virsmas vyksta arti praktinio temperatūrų intervalo, o optinių savybių pokytis ypač ryškus artimojoje infraraudonojoje srityje [24, 25]. Tai leidžia reguliuoti saulės šiluminės spinduliuotės patekimą į patalpą automatiškai: karštomis sąlygomis langas sumažina infraraudonosios spinduliuotės pralaidumą, o vėsesnėmis sąlygomis vėl tampa jai pralaidesnis. Tačiau gryno VO<sub>2</sub> kritinė temperatūra yra per aukšta įprastų pastatų taikymui, todėl praktiniuose tyrimuose ji dažnai mažinama legiravimu arba keičiant dangos nanostruktūrą.

### 1.2.2. Fotochrominiai langai

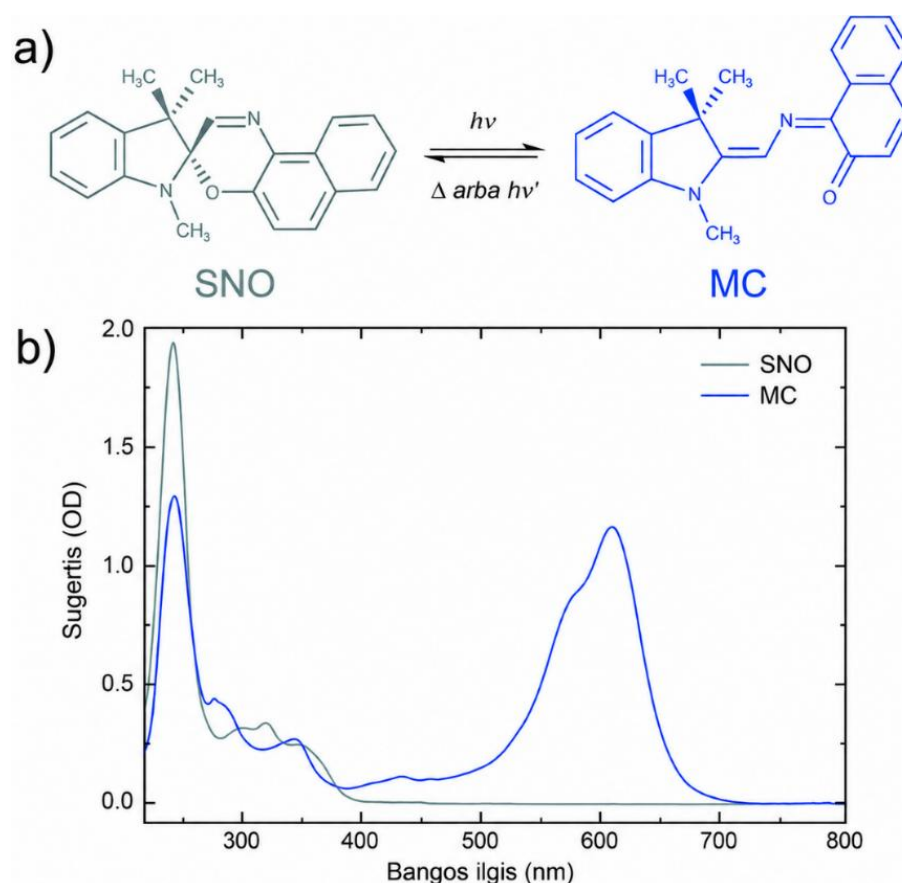
Tokiose sistemose naudojamos medžiagos, kurių molekulinė arba elektroninė struktūra pasikeičia sugėrus tam tikros energijos fotonus [26]. Dėl šio pokyčio pakinta medžiagos sugerties spektras, todėl danga arba stiklas gali patamsėti, o sumažėjus apšvietimui - vėl grįžti į pradinę, skaidresnę būseną.

Fotochrominis efektas dažnai susijęs su grįžtamaisiais molekulių izomerizacijos procesais arba elektronų persiskirstymu tarp skirtingų energinių būsenų. UV fotonas sužadina molekulę į aukštesnę elektroninę būseną, o po to molekulė persitvarko į kitą stabilesnę struktūrinę formą. Ši nauja forma jau yra kitoje pagrindinėje būsenoje ir turi kitokią elektroninę struktūrą. Dėl to pasikeičia energijos skirtumas tarp elektroninių būsenų - molekulė pradeda sugerti kitus bangos ilgius.

Fotochrominiam efektui gali būti naudojamos įvairios medžiagos. Istoriskai vienas svarbiausių neorganinių fotochrominių sistemų pavyzdžių yra sidabro halogenidais jautrinti silikatiniai stiklai [26]. Tokiuose stikluose veikiant UV spinduliuotei gali susidaryti metalinio sidabro dalelės, kurios keičia stiklo optinę sugertį ir lemia patamsėjimą. Sumažėjus apšvietimui procesas gali vykti priešinga kryptimi. Tačiau šiuolaikinėse fotochrominėse dangose ir polimerinėse sistemose dažnai naudojamos organinės fotochrominės molekulės: spiropiranai, spirooksazinai, naftopiranai, diariletanai ar fulgidai [27]. Šios molekulės yra patrauklios, kadangi jas lengviau chemiškai modifikuoti. Keičiant molekulės struktūrą galima reguliuoti, kokio bangos ilgio šviesa ją aktyvina, kokia spalva susidaro, kaip greitai ji patamsėja ir kaip greitai grįžta į pradinę būseną.

Vienas iš tipinių tokio molekulinio fotochromizmo pavyzdžių yra spirooksazino tipo junginio perėjimas iš uždaros, silpniau regimąją šviesą sugeriančios SNO formos į atvirą merocianino tipo MC formą [27, 28]. Šis virsmas schematiškai parodytas 8 pav. Veikiant UV spinduliuotei molekulėje įvyksta struktūrinis persitvarkymas, dėl kurio padidėja  $\pi$ -elektronų konjugacijos ilgis. Dėl to sumažėja energijos skirtumas tarp elektroninių būsenų ir atsiranda stipri sugertis regimojoje spektro srityje.





**8 pav.** (a) Fotochrominio spirooksazino tipo junginio perėjimas iš uždaros SNO formos į atvirą merocianino tipo MC formą; (b) Šių būsenų sugerties spektrai. Adaptuota pagal [29].

### 1.2.3. Elektrochrominiai langai

Elektrochrominiai langai yra išmaniųjų langų tipas, kurio optinės savybės keičiamos veikiant išorinei elektrinei įtampai [8, 30]. Skirtingai nuo termochrominių ir fotochrominių langų, kurių būseną keičiasi pasyviai dėl temperatūros arba šviesos poveikio, elektrochrominės sistemos leidžia aktyviai valdyti lango optinį pralaidumą. Pralaidžiamas šviesos kiekis gali būti keičiamas pagal vartotojo poreikį arba integruojamas į pastato automatinio valdymo sistemą. Dėl šios savybės elektrochrominiai langai laikomi viena perspektyviausių išmaniųjų langų technologijų.

Elektrochrominio lango veikimas pagrįstas elektrochromizmo reiškiniu. Elektrochromizmas - tai grįžtamas medžiagos optinių savybių pokytis, atsirandantis veikiant elektrinei įtampai ir vykstant elektrocheminiams procesams. Pritaikius įtampą, į elektrochrominę medžiagą įterpiami arba iš jos pašalinami jonai ir elektronai. Dėl šių procesų pasikeičia medžiagos oksidacijos būseną, elektroninė struktūra ir šviesos sugertis. Todėl danga gali patamsėti, pakeisti spalvą arba vėl tapti pralaidi šviesai.

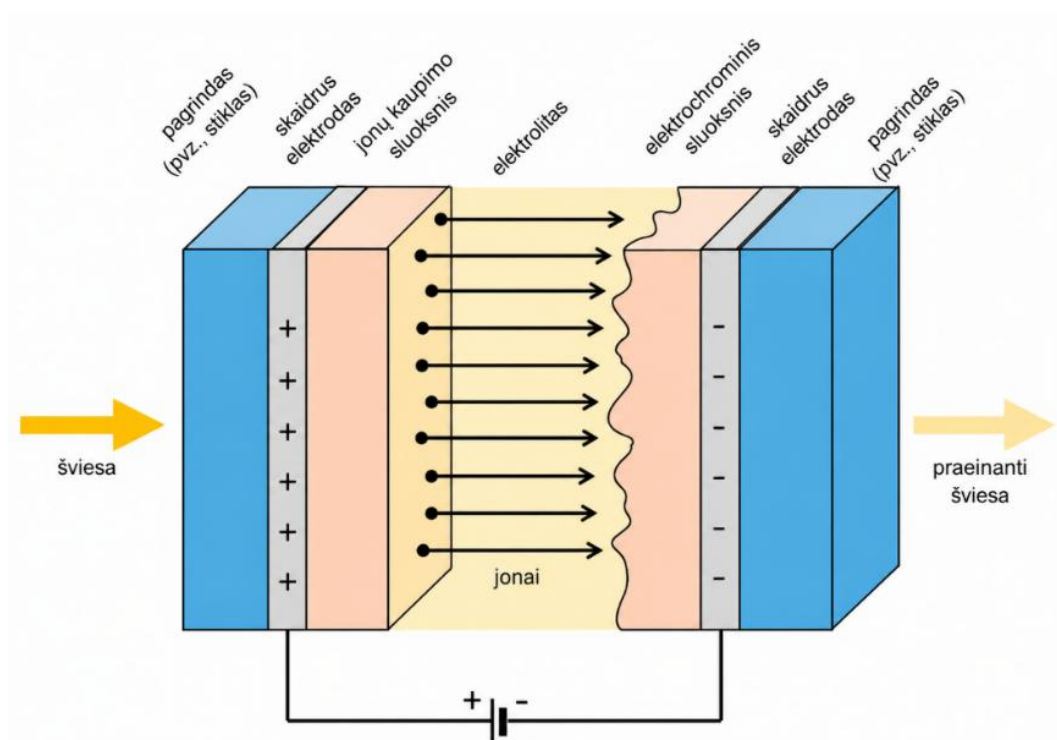
Bendruoju atveju elektrochrominį procesą galima aprašyti tokia reakcija:



čia EC - elektrochrominė danga,  $xM^+$  - teigiami jonai (dažniausiai  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ),  $e^-$  - elektronai.

Elektrochrominio lango spalvos pokytis atsiranda dėl to, kad į medžiagą įterpti jonai ir elektronai pakeičia elektroninių būsenų užpildymą. Medžiagoje atsiranda naujų lokalizuotų elektroninių būsenų arba pakinta esamų būsenų energija. Dėl to pakinta medžiagos sugeriamos šviesos bangų ilgiai. Tipinė tokio lango struktūra yra daugiasluoksnė [30]. Ją dažniausiai sudaro:

- Optinis pagrindas (padėklas). Skaidrus pagrindas, dažniausiai stiklas, suteikia mechaninį stabilumą.
- Skaidrūs elektrodai. Elektrodai užtikrina elektronų pernašą ir elektrinio lauko pasiskirstymą.
- Jonų saugykla. Papildomas įrenginio sluoksnis, iš kurio jonai keliauja elektrolitu į elektrochrominę dangą.
- Elektrolitas. Suteikia teigiamų jonų, kurie gali migruoti į elektrochrominį sluoksnį.
- Elektrochrominė danga. Pagrindinis sluoksnis, kuriame vyksta optinių savybių pokytis dėl jonų įterpimo ir redoksinų reakcijų.



9 pav. Principinė elektrochrominio lango struktūros schema. Adaptuota pagal [31].

### 1.3. Pagrindinės elektrochrominės dangos

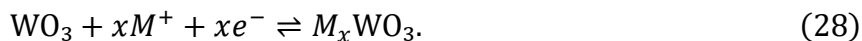
Elektrochrominio įrenginio veikimą daugiausia lemia elektrochrominė danga, nes būtent joje vyksta optinių savybių pokytis [30, 32]. Pritaikius elektrinę įtampą, elektrochrominėje medžiagoje vyksta jonų ir elektronų įsiterpimo arba pašalinimo procesai, keičiantys medžiagos elektroninę struktūrą ir šviesos sugertį. Dėl šios priežasties elektrochrominės dangos turi pasižymėti pakankamu optiniu kontrastu, geru grįžtamumu, maža darbine įtampa, tinkamu perjungimo greičiu ir ilgalaikiu stabilumu.

Elektrochrominės medžiagos gali būti skirstomos į neorganines ir organines [32]. Neorganinės medžiagos, tokios kaip volframo oksidas, dažniausiai pasižymi geru cheminiu ir mechaniniu stabilumu, tačiau jų atsakas gali būti ribojamas jonų difuzijos kietojoje struktūroje. Organinės elektrochrominės medžiagos, kaip laidieji polimerai, dažnai pasižymi greitesniu optiniu atsaku, lankstumu ir paprastesniu formavimu iš tirpalų, tačiau gali būti jautresnės aplinkos poveikiui ir ilgalaikiai degradacijai. Šiame darbe nagrinėjamos dvi populiariausios elektrochrominės dangos - neorganinis volframo oksidas ( $\text{WO}_3$ ) ir organinis laidusis polimeras PEDOT:PSS.

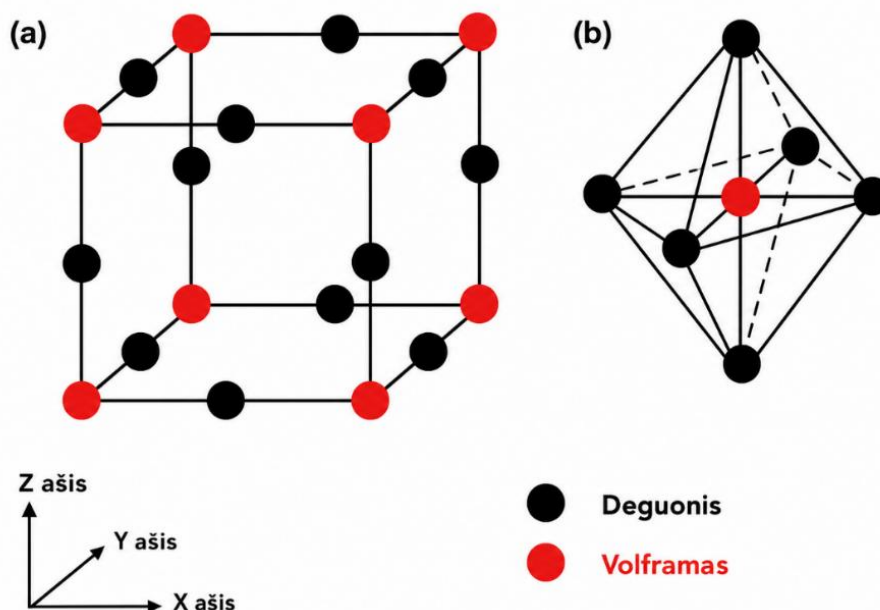
#### 1.3.1. Volframo oksidas ( $\text{WO}_3$ )

Volframo oksidas yra viena plačiausiai tiriamų neorganinių elektrochrominių medžiagų, naudojamų išmaniųjų langų, optinių moduliatorių ir mažos galios optoelektroninių įrenginių srityje [9, 32, 33]. Ši medžiaga yra patraukli dėl gero optinio kontrasto, santykinai didelio cheminio ir mechaninio stabilumo, galimybės formuoti plonas dangas vakuuminiais metodais bei grįžtamo jonų įsiterpimo ir pašalinimo iš kristalinės arba amorfinės struktūros.

Volframo oksido struktūra sudaryta iš  $\text{WO}_6$  oktaedrų, kuriuose volframo atomą supa šeši deguonies atomai [33]. Šie oktaedrai tarpusavyje jungiasi kampais ir sudaro trimatę gardelę, kurioje gali egzistuoti ertmės arba kanalai, tinkami mažų katijonų migracijai. Elektrochrominėse sistemose į šias sritis gali įsiterpti iš elektrolito atkeliavę jonai (šiuo darbe  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) [9, 30].  $\text{WO}_3$  elektrochrominės savybės glaudžiai susijusios su gardelės tvarkingumu, defektų koncentracija, porėtumu, dangos storio ir jos formavimo sąlygomis. Elektroninės struktūros požiūriu  $\text{WO}_3$  yra plataus draustinės juostos tarpo puslaidininkinis oksidas. Jo valentinę juostą daugiausia sudaro deguonies 2p orbitalės, o laidumo juostą - volframo 5d orbitalės. Kadangi draustinės juostos plotis siekia apie 2,6 - 3,0 eV [34], pradinėje būsenoje regimosios srities fotonų energijos dažniausiai nepakanka elektronams sužadinti, todėl plonos  $\text{WO}_3$  dangos paprastai yra skaidrios arba šiek tiek gelsvo atspalvio.  $\text{WO}_3$  elektrochrominis efektas atsiranda tada, kai į dangą įsiterpia katijonai ir kartu per išorinę grandinę patenka elektronai. Šį procesą galima aprašyti bendra reakcija:



Įsiterpus jonams ir elektronams, dalis volframo jonų redukuojama iš  $W^{6+}$  į  $W^{5+}$  arba  $W^{4+}$  būsenas [9, 35]. Dėl to draustinėje juostoje susidaro papildomos lokalizuotos elektroninės būsenos, kurios padidina šviesos sugertį regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje srityse. Makroskopiškai tai pasireiškia dangos spalvos pokyčiu: skaidri arba gelsva  $WO_3$  danga pereina į mėlyną nuspalvintą būseną. Darbinė įtampa spalvinimo procesams yra apie 1 - 3 V. Pašalinus potencialų skirtumą arba pakeitus įtampos poliškumą, jonai ir elektronai gali būti pašalinami iš dangos, todėl medžiaga grįžta į išbalintą būseną.



**10 pav.**  $WO_3$  kristalinė struktūra: a) ideali kubinė gardelė; b)  $WO_6$  gardelė. Adaptuota pagal [36].

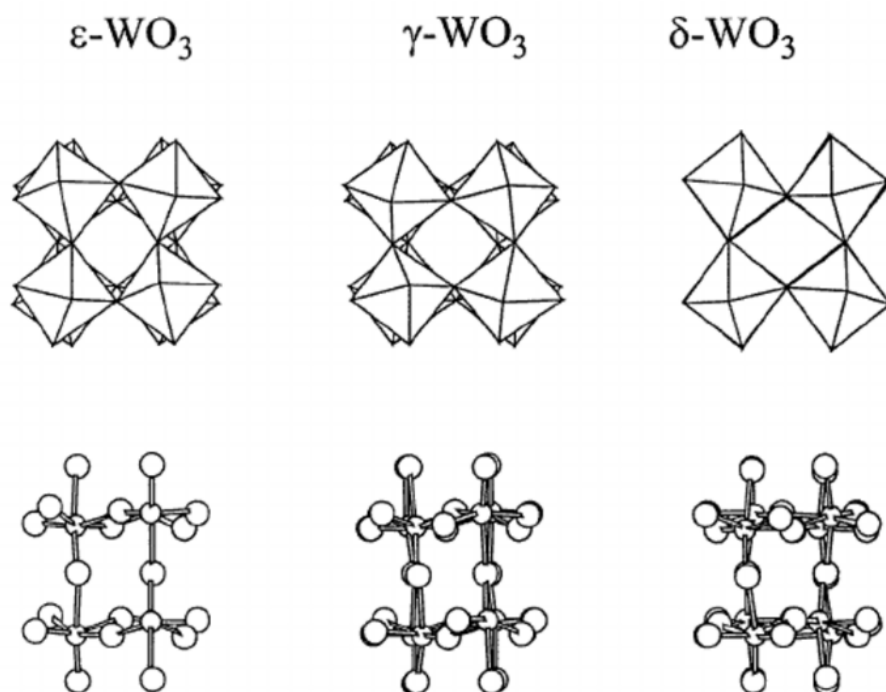
$WO_3$  priskiriamas katodinėms elektrochrominėms medžiagoms [30, 32]. Redukcijos metu danga keičia spalvą, nes į ją įsiterpia elektronai ir katijonai. Priešingai, anodinės elektrochrominės medžiagos dažniausiai nusidažo oksidacijos metu. Šis skirstymas yra svarbus projektuojant elektrochrominį įrenginį, nes katodinė elektrochrominė danga dažnai derinama su priešiniu elektrodu arba jonų saugykla, kurios elektrocheminis atsakas turi papildyti pagrindinės dangos veikimą. Jeigu sluoksnių reakcijos nėra gerai suderintos, įrenginyje gali mažėti optinis kontrastas, atsirasti negrįžtami procesai arba spartėti degradacija.

$WO_3$  elektrochrominiam veikimui svarbus ne tik pats jonų įsiterpimo mechanizmas, bet ir jonų difuzijos greitis dangos tūryje. Jei danga yra per tanki arba per stora, jonų judėjimas gali tapti ribojančiu veiksniu, todėl spalvinimo ir balinimo procesai vyksta lėčiau. Tačiau jei danga yra per daug porėta arba turi daug defektų, tai gali sumažinti optinį pralaidumą, mechaninį stabilumą ir ilgalaikį ciklinį patvarumą.

$WO_3$  elektrochrominės savybės taip pat priklauso nuo dangos fazinės struktūros, nes skirtingos fazės pasižymi nevienodomis savybėmis [37]. Žemoje temperatūroje magnetroniniu

dulkinimu formuojamos  $\text{WO}_3$  dangos dažniausiai būna amorfinės arba silpnai kristalinės ( $\gamma$ ). Tokios struktūros paprastai pasižymi dideliu optiniu kontrastu ( $\Delta T$  - pralaidumo skirtumu tarp skaidrios ir nuspalvintos būsenų). Vis dėlto dėl netvarkingos struktūros jonų migracijos keliai yra sudėtingesni, todėl jonų difuzija gali būti lėtesnė. Termiškai apdorojant dangą, ypač aukštesnėje nei maždaug  $300\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje,  $\text{WO}_3$  struktūra gali tapti labiau kristalinė. Priklausomai nuo nusodinimo sąlygų, atkaitinimo režimo ir deguonies stochiometrijos, gali susidaryti skirtingos kristalinės fazės, pavyzdžiui,  $\epsilon\text{-WO}_3$  arba  $\delta\text{-WO}_3$ . Tokiose struktūrose  $\text{WO}_6$  oktaedrai išsidėsto tvarkingiau, sumažėja jų pasisukimai, o jonų migracijai tinkami kanalai tampa tiesesni ir geriau apibrėžti. Dėl to  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  jonai gali judėti greičiau, pagerėja elektrochrominio atsako kinetika, o spalvinimo ir balinimo trukmės sutrumpėja. Tačiau didesnis struktūrinis tvarkingumas dažnai lemia šiek tiek mažesnę optinį kontrastą [37].

Amorfinėms  $\text{WO}_3$  dangoms būdingi trumpesni jonų difuzijos keliai, greitas elektrochrominis atsakas ir geras mechaninis lankstumas. Kita vertus, amorfinės struktūros gali turėti didesnę sugertį net ir išbalintoje būsenoje, kai išorinė įtampa nėra taikoma. Tai gali sumažinti maksimalų pasiekiamą dangos skaidrumą. Fazinės struktūros įtaka tampa ypač svarbi storesnėse  $\text{WO}_3$  dangose, nes didėjant sluoksnio storiui jonų difuzija vis labiau riboja elektrochrominio proceso greitį. Todėl praktiniuose išmaniųjų langų įrenginiuose dažnai naudojamos amorfinės arba silpnai kristalinės  $\text{WO}_3$  dangos, kurios leidžia suderinti pakankamai didelį optinį kontrastą, greitą atsaką ir mažas energijos sąnaudas.

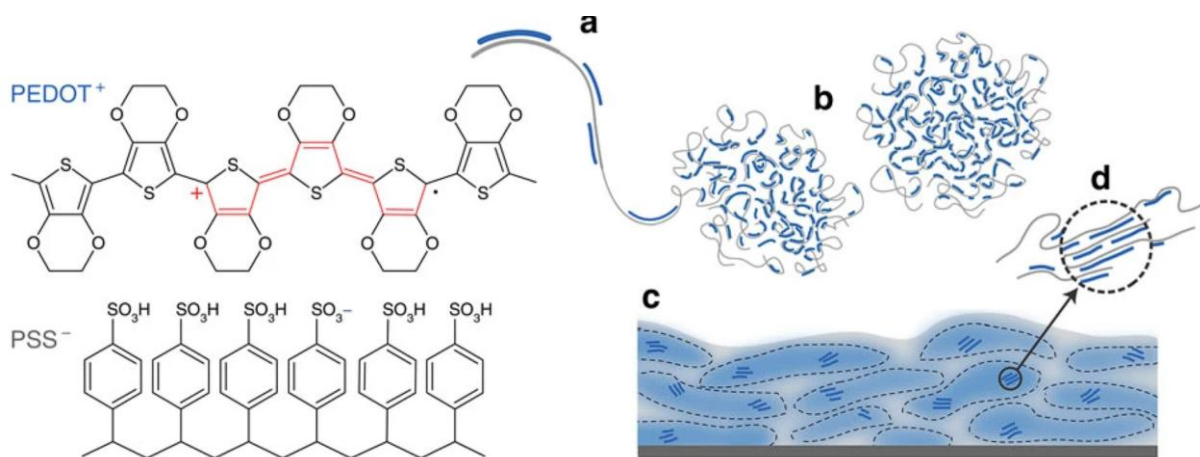


**11 pav.** Skirtingos  $\text{WO}_3$  fazės gardelių struktūros. Adaptuota pagal [38].

### 1.3.2. PEDOT:PSS

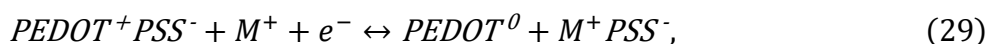
Poli(3,4-etilendioksitiofenas):polistirensulfonatas (PEDOT:PSS) yra vienas plačiausiai naudojamų laidžiųjų polimerų, taikomų organinėje elektronikoje, skaidriuosiuose elektroduose, jutikliuose ir elektrochrominiuose įrenginiuose [39]. Ši medžiaga sudaryta iš dviejų komponentų: laidžiojo PEDOT polimero ir PSS polielektrolito. PEDOT grandinėse esanti konjuguota  $\pi$ -elektronų sistema sudaro sąlygas krūvio pernašai, o PSS stabilizuoja teigiamai įkrautas PEDOT grandines ir leidžia gauti vandeningą dispersiją. PEDOT:PSS galima formuoti plonomis dangomis naudojant tirpalinius metodus, pavyzdžiui: sukimo centrifugoje, purškimo ar spausdinimo būdus. Tai yra svarbus privalumas, lyginant su vakuuminiais dangų formavimo metodais, nes dangas galima nusodinti žemesnėje temperatūroje ir ant didesnių ar net lanksčių paviršių.

Elektrinės PEDOT:PSS savybės stipriai priklauso nuo medžiagos sudėties, PEDOT ir PSS santykio, dangos formavimo sąlygų bei papildomo apdorojimo. Neapdorotų PEDOT:PSS dangų laidumas gali būti palyginti mažas, nes PSS fazė yra mažiau laidus ir gali riboti krūvio pernašą tarp PEDOT turtingų sričių. Tačiau įterpiant įvairius priedus, tokius kaip dimetilsulfoksidas (DMSO), etilenglikolis arba atliekant rūgštinį apdorojimą, PEDOT grandinės persitvarko taip, kad krūvininkai gali judėti efektyviau [39, 40]. Priklausomai nuo legiravimo nurodomas platus PEDOT:PSS laidumo intervalas - nuo maždaug  $10^{-2}$  iki  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ . PEDOT:PSS laidumas priklauso ne tik nuo cheminės sudėties, bet ir nuo to, kaip laidžios PEDOT sritys pasiskirsto mažiau laidžioje PSS matricioje. Ši struktūra schematiškai pavaizduota 12 pav.



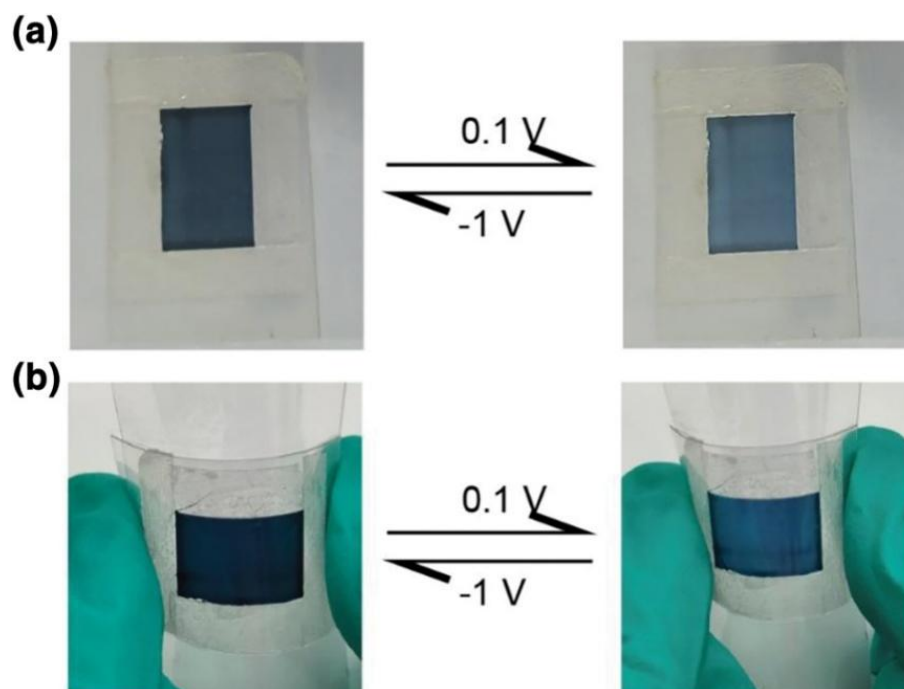
**12 pav.** PEDOT:PSS struktūra ir morfologija skirtingais masteliais: (a) cheminė PEDOT:PSS sandara; (b) koloidiniai PEDOT:PSS agregatai vandeningoje terpėje; (c) nusodintos dangos mikrostruktūra su PEDOT ir PSS fazėmis; (d) PEDOT kristalitai, sudarantys efektyvius elektroninės pernašos kelius [41].

Elektrochrominiu požūriu PEDOT:PSS yra organinė anodinio tipo medžiaga, kurios optinis atsakas susijęs su grįžtamais PEDOT grandinių oksidacijos ir redukcijos procesais [10, 42]. Oksiduotoje būsenoje PEDOT:PSS paprastai būna šviesiai mėlynas arba beveik skaidrus, o redukuojant PEDOT grandines, keičiasi krūvininkų koncentracija ir danga tampa tamsesnė, dažniausiai įgauna intensyvesnį mėlyną atspalvį. Šis pokytis siejamas su polaronų ir bipolaronų būsenomis, kurios keičia šviesos sugertį regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje spektro srityse [64]. Supaprastintai šį procesą galima užrašyti taip:



čia  $PEDOT^+PSS^-$  atitinka oksiduotą būseną,  $PEDOT^0$  - redukuotą PEDOT formą, o  $M^+$  žymi iš elektrolito atkeliaujantį katijoną, kompensuojantį krūvio pokytį. Realiam įrenginyje procesas priklauso nuo elektrolito sudėties, jonų judėjimo, dangos storio ir mikrostruktūros, tačiau ši reakcija gerai parodo pagrindinį principą: taikant įtampą keičiasi PEDOT oksidacijos būseną, todėl pakinta dangos sugertis ir optinis pralaidumas.

PEDOT:PSS dažnai išsiskiria greitesniu elektrochrominiu atsaku negu daugelis neorganinių oksidinių dangų, nes jo elektrochrominis virsmas vyksta minkštesnėje polimerinėje terpėje, o krūvio pernaša susijusi su laidžiomis PEDOT sritimis. Viena 3D spausdintų PEDOT:PSS elektrochrominių dangų tyrime [43] buvo pasiektas 47,9 % optinis kontrastas ties 635 nm, spalvinimo laikas  $t_c = 1,6$  s, balinimo laikas  $t_b = 0,6$  s ir spalvinimo efektyvumas  $352 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ . Tai rodo, kad PEDOT:PSS gali būti labai efektyvi greitai persijungianti elektrochrominė medžiaga, tačiau ilgalaikis stabilumas išlieka svarbus klausimas: tame pačiame tyrime po 100 ciklų optinis kontrastas sumažėjo 9,3 %, o po 1000 ciklų - 46 %. Todėl, vertinant PEDOT:PSS tinkamumą išmaniesiems langams, nepakanka įvertinti tik pradinio optinio kontrasto - būtina atsižvelgti ir į ciklinį stabilumą, ypač jei įrenginys turi veikti ilgą laiką.



**13 pav.** PEDOT:PSS elektrochrominis spalvos pokytis taikant skirtingas įtampas: (a) danga ant standaus pagrindo; (b) danga ant lankstaus pagrindo [43].

Šio darbo kontekste PEDOT:PSS yra svarbus kaip organinė alternatyva  $\text{WO}_3$  dangai, nes šios dvi medžiagos skiriasi tiek chemine prigimtimi, tiek elektrochrominio veikimo mechanizmu. PEDOT:PSS privalumai yra: geras pradinis skaidrumas, galimybė pasiekti šimtų  $\text{S cm}^{-1}$  eilės laidumą, greitas optinis atsakas ir paprastas dangų formavimas iš tirpalo. Vis dėlto ši medžiaga turi ir trūkumų: PSS komponentas yra higroskopiškas ir rūgštinis, todėl gali sugerti drėgmę ir neigiamai veikti kontaktą su metaliniais elektrodais.

#### 1.4. Elektrochrominių dangų formavimo metodai

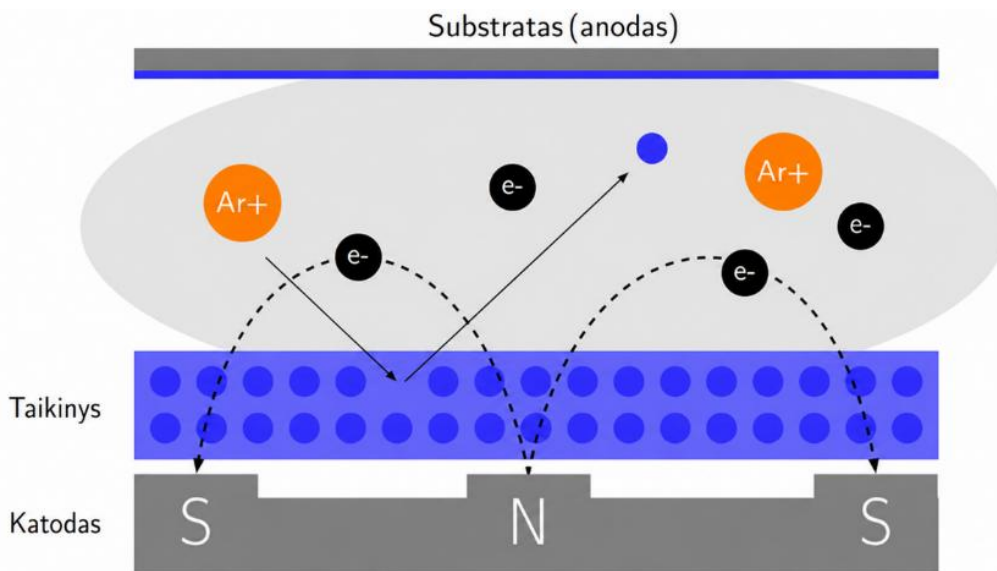
Elektrochrominių dangų savybės priklauso ne tik nuo pasirinktos medžiagos, bet ir nuo jos formavimo metodo. Dangos storis, tankis, porėtumas, paviršiaus šiurkštumas, adhezija prie pagrindo ir cheminė sudėtis tiesiogiai veikia optinį pralaidumą, spalvinimo bei balinimo greitį, optinį kontrastą ir ilgalaikį stabilumą. Elektrochrominėms dangoms formuoti gali būti naudojami keli metodai: fizikinis garų nusodinimas, cheminis garų nusodinimas, sol-gel procesai, elektrodepozicija ir įvairūs tirpaliniai dengimo būdai [44]. Šiame darbe aktualiausi yra du metodų tipai: vakuuminiai metodai, skirti  $\text{WO}_3$  dangoms formuoti, ir tirpaliniai metodai, naudojami PEDOT:PSS polimerinėms dangoms dengti.

##### 1.4.1. Fizikinio garinimo metodai $\text{WO}_3$ dangoms formuoti

Neorganinės elektrochrominės dangos, tokios kaip volframo oksidas, dažniausiai formuojamos vakuuminiais fizikinio garų nusodinimo metodais - PVD metodais (angl. *physical*



vapor deposition). Medžiaga iš kieto šaltinio perkeliama į garų fazę, o vėliau nusėda ant padėklo paviršiaus ir sudaro ploną dangą. PVD metodams galima priskirti: terminį garinimą, elektronų pluošto garinimą ir dulkinimą.  $\text{WO}_3$  dangoms ypač naudojamas magnetroninis dulkinimas, nes šiuo metodu galima gana tiksliai valdyti dangos storį, cheminę sudėtį, tankį ir optines savybes [44, 45]. Tai aktualu elektrochrominėms sistemoms, nes net nedideli dangos struktūros ar deguonies kiekio pokyčiai gali pakeisti jos optinį pralaidumą, spalvinimosi greitį ir jonų įsiterpimo efektyvumą.



**14 pav.** Magnetroninio dulkinimo schema. Adaptuota pagal [46].

Magnetroninio dulkinimo metu prie taikinio esantys magnetai suformuoja magnetinį lauką, kuris sulaiko elektronus arti taikinio paviršiaus ir prailgina jų judėjimo kelią plazmoje [45]. Dėl ilgesnės elektronų sąveikos su argono atomais padidėja jonizacijos tikimybė, susidaro tankesnė plazma, o dangos nusodinimą galima atlikti esant mažesniai darbiniam slėgiui ir mažesnėms energijos sąnaudoms. Kai procesas vykdomas reaktyviojo dulkinimo režimu, į kamerą leidžiamas argono ir deguonies dujų mišinys. Tokiu atveju iš volframo taikinio išmušti atomai oksiduojasi dar plazmoje arba, pasiekę padėklo paviršių, sureaguoja su deguonimi ir sudaro ploną  $\text{WO}_3$  sluoksnį. Susidarančios dangos savybės labai priklauso nuo Ar ir  $\text{O}_2$  srautų santykio. Kai deguonies kiekis mažas, vyrauja metalinis režimas, todėl gali formuotis metalinis volframas arba nestechiometriniai volframo oksidai [47], pasižymintys dideliu laisvųjų elektronų kiekiu ir mažu optiniu pralaidumu. Didinant deguonies dalį, procesas artėja prie stochiometrinio  $\text{WO}_3$  formavimo režimo: danga tampa skaidresnė, tačiau dėl taikinio paviršiaus oksidacijos sumažėja nusodinimo sparta. Tai puikiai iliustruoja 15 pav., kuriame matyti deguonies stochiometrinė priklausomybė. Didinant deguonies kiekį nuo 10 sccm iki 25 sccm bandinys optiškai skaidrėja.



**15 pav.** Volframo oksido bandiniai po magnetroninio dulkinimo su skirtinga deguonies koncentracija.

Be deguonies koncentracijos,  $\text{WO}_3$  dangų savybėms svarbūs ir kiti magnetroninio dulkinimo parametrai [45, 47]:

- Išlydžio galia. Nuo šio parametro priklauso jonų srauto intensyvumas ir energija, su kuria  $\text{Ar}^+$  jonai bombarduoja taikinį. Didėjant galiai, paprastai didėja nusodinimo greitis, tačiau kartu gali keistis dangos tankis, paviršiaus šiurkštumas ir defektų kiekis. Per didelė galia gali lemti intensyvesnį dalelių srautą, dėl kurio danga tampa tankesnė, bet gali pablogėti jos optinis pralaidumas arba keistis stochiometrija.
- Darbinis slėgis. Nusako iš taikinio išmuštų atomų laisvojo kelio ilgį iki padėklo. Esant mažesniai slėgiui, dalelės patiria mažiau susidūrimų su dujų atomais, todėl padėklą pasiekia didesnės energijos ir gali formuoti tankesnę bei lygesnę dangą. Didesnis slėgis padidina susidūrimų skaičių, todėl dalelės praranda energiją, o susidariusi danga gali būti porėtesnė arba šiurkštesnė.
- Padėklo temperatūra. Veikia nusėdusių atomų judrumą paviršiuje. Žemesnėje temperatūroje dažniausiai formuojasi amorfinės arba silpnai kristalinės  $\text{WO}_3$  dangos. Aukštesnėje temperatūroje atomai gali persitvarkyti į tvarkingesnę kristalinę struktūrą.

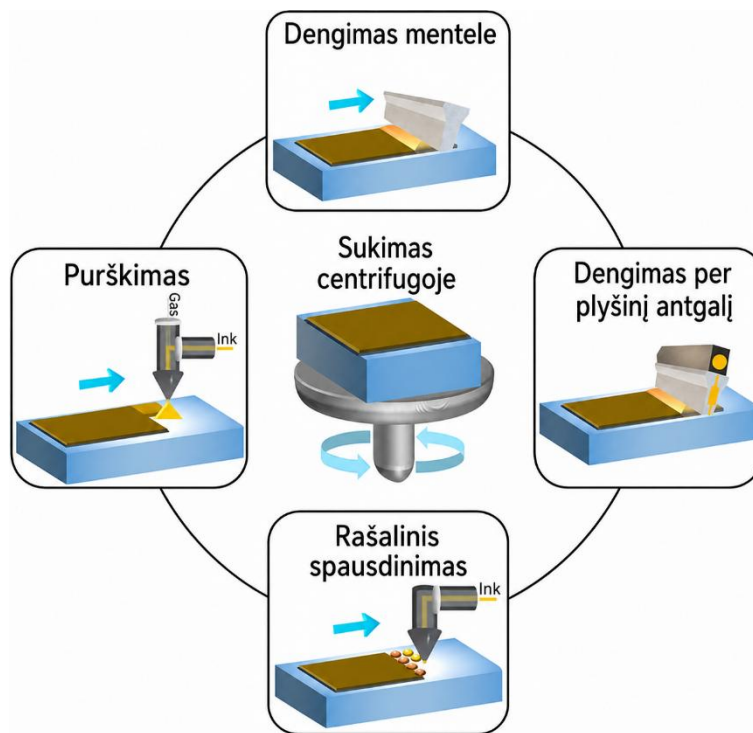
#### **1.4.2. Tirpaliniai metodai PEDOT:PSS dangoms formuoti**

PEDOT:PSS dangos formuojamos tirpaliniais metodais, kurie leidžia dengti PEDOT:PSS ant įvairių pagrindų: stiklo, skaidrių laidžiųjų oksidų, metalinių elektrodų arba lanksčių polimerinių padėklų [48, 49]. Dažniausiai naudojami dengimo būdai:

- Purškimas
- Liejimas
- Spausdinimas
- Sukimas centrifugoje (angl. spin-coating)

Purškimo metodas leidžia PEDOT:PSS dispersiją paskirstyti ant didesnio ploto paviršių naudojant aerozolio arba purkštuko sistemą. Šis metodas yra patogus dengiant netaisyklingos formos ar didesnius pagrindus, tačiau dangos tolygumas priklauso nuo lašelių dydžio, purškimo atstumo, tirpalo koncentracijos ir džiūvimo sąlygų. Liejimo metodas yra paprastesnis: PEDOT:PSS tirpalas paskleidžiamas ant pagrindo paviršiaus ir paliekamas išdžiūti. Taip galima suformuoti dangą be sudėtingos įrangos, tačiau sunkiau tiksliai kontroliuoti sluoksnio storį ir vienodumą. Spausdinimo metodai, pavyzdžiui, rašalinis ar šilkografinis spausdinimas, leidžia formuoti PEDOT:PSS dangas tik pasirinktose vietose arba pagal norimą geometriją. Tai naudinga kuriant struktūrizuotus organinės elektronikos elementus, tačiau procesas reikalauja tinkamos tirpalo klampos, paviršiaus įtempio ir džiūvimo kontrolės. Šiame darbe svarbiausias yra sukimo centrifugoje metodas, nes jis leidžia greitai ir pakartojamai suformuoti ploną PEDOT:PSS dangą ant stiklo padėklų su mikrostruktūriniais elektrodais.

Sukimo centrifugoje metodo metu ant padėklo paviršiaus užlašinamas nedidelis PEDOT:PSS tirpalo kiekis, o padėklas sukamas dideliu greičiu. Sukimosi metu išcentrinės jėgos paskirsto skystį per paviršių, perteklinė dispersijos dalis pašalinama nuo kraštų, o tirpiklis palaipsniui garuoja. Po šio proceso ant pagrindo lieka plona polimerinė danga. Dangos storis priklauso nuo kelių pagrindinių parametrų: PEDOT:PSS dispersijos koncentracijos, klampos, sukimo greičio, sukimo trukmės, pagreičio ir džiovinimo sąlygų [49]. Paprastai didesnis sukimo greitis lemia plonesnę dangą, o didesnė tirpalo klampa arba kietųjų medžiagų koncentracija - storesnį sluoksnį. Laboratoriniuose darbuose dažnai naudojami kelių šimtų iki kelių tūkstančių aps./min. sukimo greičiai, o dengimo trukmė dažniausiai siekia keliasdešimt sekundžių. Po dengimo PEDOT:PSS danga paprastai džiovinama, pavyzdžiui, 100 - 150 °C temperatūroje, kad pasišalintų vanduo ir pagerėtų dangos mechaninis bei elektrinis stabilumas [49, 50].



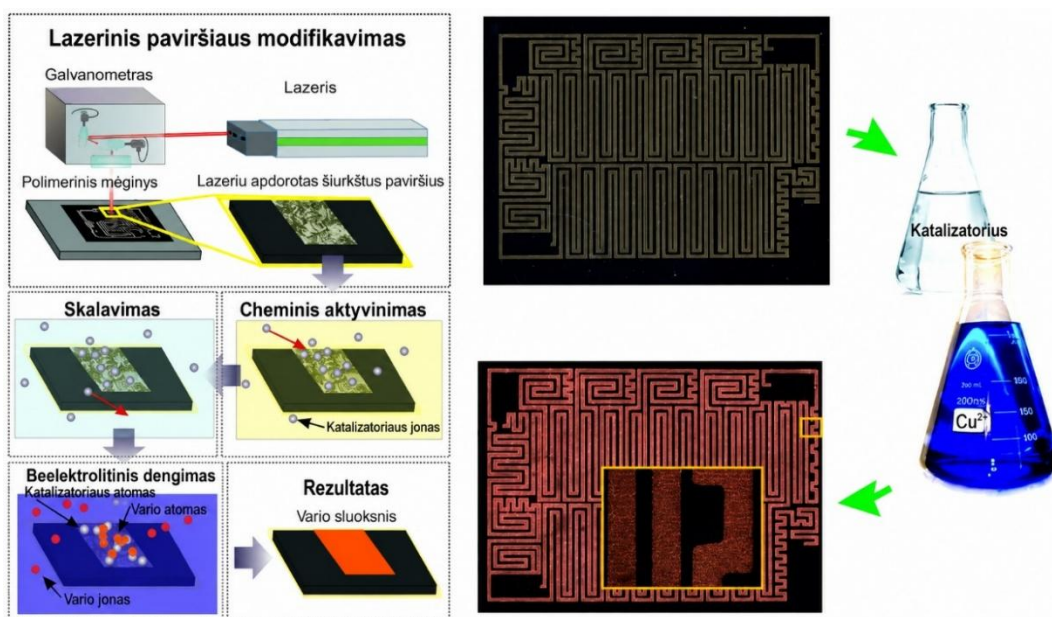
**16 pav.** Pagrindiniai tirpaliniai PEDOT:PSS dangų formavimo metodai: sukimas centrifugoje, purškimas, spausdinimas, liejimas (dengimas mentele/per plyšinį antgalį). Adaptuota pagal [51].

### 1.5. Mikrostruktūrinių elektrodų gamyba

Elektrodai yra vieni svarbiausių išmaniųjų elektrochrominių langų elementų, kadangi jie lemia elektrinio lauko pasiskirstymą, sudaro sąlygas krūvio pernašai į elektrochrominius sluoksnius ir kartu turi išlaikyti pakankamą optinį pralaidumą [8, 30]. Praktiniam tokių įrenginių taikymui elektrodams keliami keli pagrindiniai reikalavimai: aukštas elektrinis laidumas, didelis šviesos pralaidumas matomojoje spektro srityje, cheminis bei elektrocheminis stabilumas ir technologiškai nesudėtinga gamyba. Šiuo metu pramonėje plačiausiai naudojamas indžio alavo oksidas (ITO), taip pat fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO), rečiau taikomos - sidabro nanovielos ar grafenas [12, 52]. ITO ilgą laiką buvo laikomas industriniu standartu, nes pasižymi palankiu elektrinio bei optinio pralaidumo balansu. Tačiau vis dažniau akcentuojami šios medžiagos trūkumai. Indis yra reta ir brangi žaliava, kurios kaina ir tiekimo stabilumas kelia riziką didelio masto taikymams. ITO dangos yra mechanškai trapios [12, 53] ir gali skilti veikiamos mechaninių įtempių, o jų formavimui dažnai reikalingos aukštos temperatūros bei vakuuminės technologijos, todėl didėja energijos sąnaudos ir ekologinis pėdsakas. Taip pat indžio junginiai laikomi potencialiai toksiškais gamtai. Alternatyvūs sprendimai - sidabro nanovielių tinklai ar grafeno sluoksniai, pasižymi didesniu lankstumu, tačiau jų praktinį pritaikymą riboja dangų adhezijos bei tolygaus dengimo problemos.

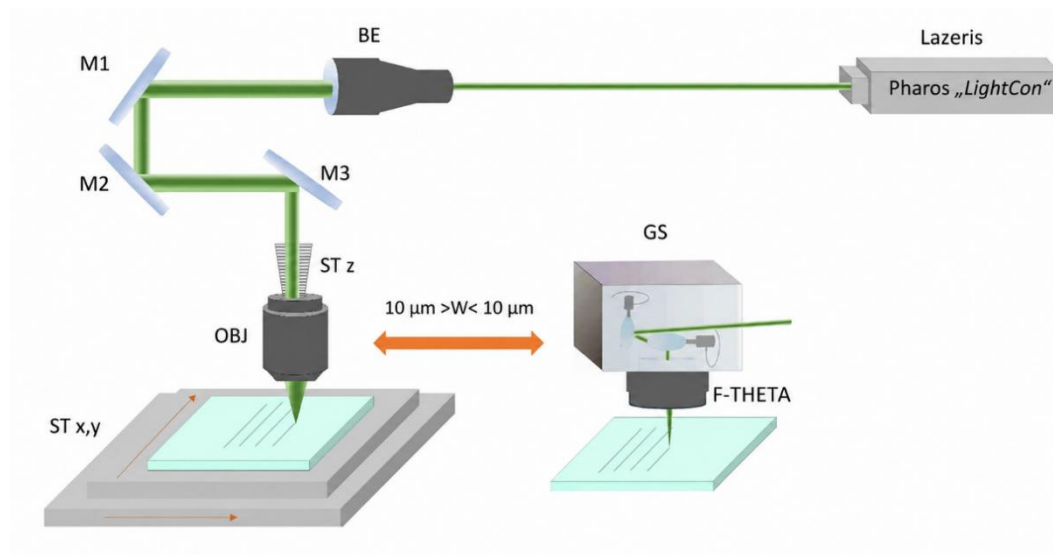
Šiuos trūkumus galima spręsti naudojant mikrostruktūrinius metalinius elektrodus, kuriuose elektrinis laidumas užtikrinamas metaliniais keliais, o optinis pralaidumas išlaikomas dėl tarp jų

esančių skaidrių sričių [12, 54]. Viena tokių technologijų yra SSAIL (angl. Selective Surface Activation Induced by Laser) - selektyvus paviršiaus aktyvavimas lazeriu, leidžiantis formuoti metalinius tinklelius tiesiogiai ant dielektrinių pagrindų: stiklo, polimerų ar keramikos [11]. Naudojant ultratrumpųjų impulsų lazerį (ps arba fs) pažeidžiamas dielektriko paviršius, lokaliai suformuojamos reaktyvios duobės, kuriose vėliau vyksta savaiminė teigiamų sidabro jonų sugertis ir cheminis (be elektros) vario augimas [11, 55]. Šis gamybos metodas turi tris pagrindinius etapus: lazerinio paviršiaus modifikavimo, cheminio aktyvavimo bei metalo dengimo.



**17 pav.** SSAIL elektrodų gamybos metodo etapai. Adaptuota pagal [55].

Pirmasis proceso etapas yra lazerinis paviršiaus modifikavimas. Stiklo ( $\text{SiO}_2$ ) paviršius aktyvuojamas 515 nm bangos ilgio ultratrumpais impulsais, naudojant Yb:KGW femtosekundinį arba pikosekundinį „Pharos“ lazerį („Light Conversion“). Impulso trukmė šiame procese keičiama nuo 340 fs iki 4 ps, pasikartojimo dažnis siekia 10 - 100 kHz, o lazerio pluoštas fokusuojamas  $100\times$  objektyvu ( $\text{NA} = 0,5$ ) iki maždaug  $3,4 \mu\text{m}$  skersmens dydžio [56]. Skenuojant  $0,1 - 300 \text{ mm s}^{-1}$  greičiu palaikoma pastovi impulsų persidengimo žingsnio vertė, todėl kiekviena formuojama linija gauna tolygų energijos tankį, kuris kinta nuo  $5,9 \text{ J cm}^{-2}$ , esant  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$  skenavimo greičiui, iki  $4,9 \text{ kJ cm}^{-2}$ , esant  $300 \text{ mm s}^{-1}$  greičiui. Lazerio ir medžiagos sąveikos zonoje susiformavusi karšta plazma per kelias pikosekundes suardo stiklo Si-O ryšius ir sukuria įvairius redukuojančio pobūdžio defektus. Staigiai atvėsus plazmai, paviršiuje susidaro šiurkščios, išgraviruotos mikrodubos, pasižyminčios padidėjusiu aktyviu paviršiaus plotu.



**18 pav.** SSAIL elektrodų lazerio modifikacijos schema [56].

Efektyviam metalo nusodinimui būtina chemiškai aktyvuoti lazeriu modifikuotas paviršiaus mikroįdubas. Bandiniai panardinami į silpną sidabro nitrato ( $\text{AgNO}_3$ ) tirpalą, kurio koncentracija yra  $50 \mu\text{M}$ , esant  $20^\circ\text{C}$  temperatūrai. Cheminio aktyvavimo metu  $\text{Ag}^+$  jonai sąveikauja su lazerio paveiktose srityse susiformavusiais, neigiamą krūvį turinčiais,  $\text{Si} - \text{O}^-$  ir redukuojančio pobūdžio E centrais. Šios sąveikos metu inicijuojasi sidabro branduolių formavimasis, o reakcijai įvykus sidabras pasikeičia į neutralią būseną. Tokios sidabro „sėklos“ susidaro tik lazeriu pažeistose paviršiaus vietose, todėl aplinkinis nemodifikuotas stiklas išlieka chemiškai inertiškas.

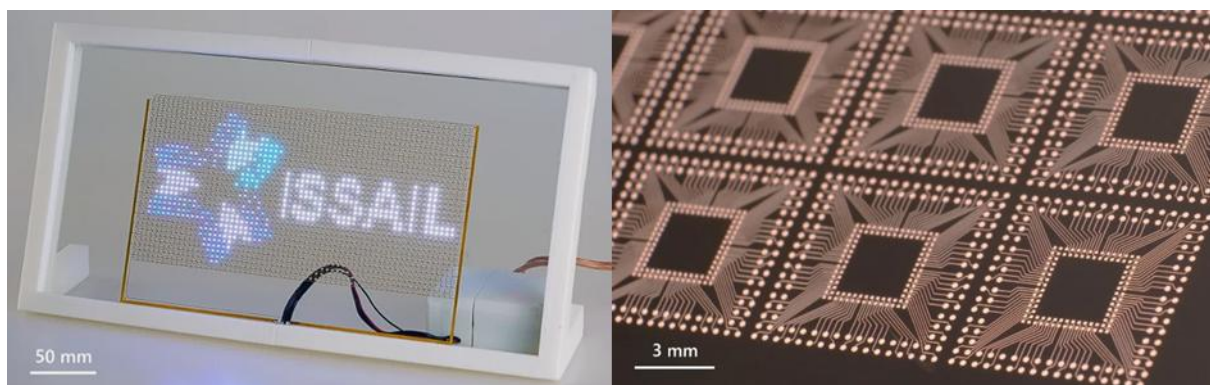
Paskutinis SSAIL proceso etapas yra metalo nusodinimas, vykstantis be išorinio elektros srovės šaltinio [55]. Šiame etape bandinys perkeliamas į šarminį vario nusodinimo tirpalą, kurio sudėtis yra:  $0,12 \text{ M CuSO}_4$ ;  $0,35 \text{ M}$  kalio - natrio tartrato;  $1,25 \text{ M NaOH}$ ;  $0,30 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$  ir  $3,41 \text{ M}$  formaldehido. Nusodinimas atliekamas  $50^\circ\text{C}$  temperatūroje, o proceso trukmė siekia apie 30 min. Kiekvienas šio tirpalo komponentas turi savąją funkciją:  $\text{CuSO}_4$  - vario sulfatas yra vario jonų šaltinis. Tirpale jis suteikia  $\text{Cu}^{2+}$  jonus, kurie vėliau redukuojami iki metalinio vario  $\text{Cu}^0$ . Tačiau vien tik vario sulfato neužtektų, nes šarminėje terpėje vario jonai lengvai sudarytų netirpius hidroksidus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Todėl į tirpalą įdedama kalio natrio tartrato, kuris padeda išlaikyti varį tirpale kontroliuojamos cheminės formos, iš kurios jis gali tolygiai redukuotis ant katalitinio paviršiaus.  $\text{NaOH}$  ir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  naudojami šarminei terpei sudaryti ir palaikyti. Šarminė aplinka yra svarbi, nes formaldehidas kaip reduktorius efektyviai veikia būtent aukštesnio pH tirpaluose.  $\text{NaOH}$  padidina pH, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  padeda stabilizuoti tirpalo šarmingumą ir reakcijos sąlygas. Formaldehidas šiame procese yra reduktorius - jis atiduoda elektronus, reikalingus  $\text{Cu}^{2+}$  jonams paversti metaliniu variu:





Šarminėje terpėje formaldehidas oksiduojasi, o vario jonai redukuojasi iki metalinio vario. Reakcija prasideda ant katalitiškai aktyvių sidabro branduolių, kurie susidarė ankstesniame aktyvavimo etape. Kai ant sidabro branduolių susidaro pirmasis plonas vario sluoksnis, pats varis taip pat pradeda veikti kaip katalitinis paviršius. Dėl to procesas tampa autokatalitinis: kuo daugiau vario nusėda, tuo daugiau aktyvaus paviršiaus atsiranda tolesniam vario augimui.

Paprastas, nemodifikuotas stiklas nėra aktyvus tokiam vario nusodinimui, todėl varis ant jo neauga. Vario sluoksnis formuojasi tik tose srityse, kur lazeris sukūrė paviršiaus defektus ir kur vėliau buvo suformuoti sidabro katalitiniai centrai. Dėl šios priežasties varis atkartoja lazeriu „nupieštą“ geometriją. Tai leidžia kurti mikroelektrodus be fotolitografijos, kaukių ar vakuuminio metalo dengimo.



**19 pav.** SSAIL metodu suformuoti elektrodai [57].

## 2. Tyrimo metodika

Šiame skyriuje aprašoma eksperimentinė įranga, naudotos medžiagos ir tyrimo metodai, taikyti mikrostruktūrinių vario elektrodų, elektrochrominių dangų ir išmaniųjų langų struktūrų paruošimui bei charakterizavimui. Tyrimo metu buvo formuojami stiklo bandiniai su mikrostruktūriniais vario elektrodais, ant kurių vėliau buvo dengiamos elektrochrominės WO<sub>3</sub> ir PEDOT:PSS dangos. Suformuotos struktūros buvo tiriamos optiniais ir elektrocheminiais metodais, siekiant įvertinti jų pralaidumą, spalvinimo ir balinimo savybes bei skirtingų elektrolitų įtaką elektrochrominiam atsakui.

### 2.1. Naudota įranga

Tyrime naudota Kurt J. Lesker kompanijos „PVD225“ magnetrono sistema. Aukštam vakuumui pasiekti naudojama dviejų siurblių sistema: iš pradžių slėgis mažinamas naudojant „scroll“ tipo siurblį (XDS 35i iš „Edwards“; 11 L/s oro), o vėliau - kriogeninį siurblį (Cryo-Torr 8F serija iš „Helix Technology Corporation“; 1500 L/s oro), kol buvo pasiektas darbinis vakuuminis slėgis (10<sup>-7</sup> mbar).

PEDOT:PSS dengimui ant padėklo su SSAIL elektrodais naudotas Spin Coater WS-4006NPP. Taip pat kai kurie bandiniai buvo atkaitinami SNOL 8,2/1100 LHM01 krosnelėje.

Optinei analizei naudotas „Photon RT“ automatinis spektrofotometras, skirtas plonųjų dangų analizei, galintis vienu matavimu registruoti absoliutų pralaidumą ir atspindį plačiame 185 - 3500 nm UV-MWIR diapazone.

Voltamperinėms kreivėms registruoti buvo naudojamas BioLogic VMP-3e daugiakanalis potenciostatas. Prietaisas leidžia atlikti elektrocheminius matavimus standartiniame ±10 V įtampos intervale, registruoti sroves iki ±1 A kiekvienam kanalui ir yra valdomas EC-Lab programine įranga.

Taip pat elektrodų linijų parametrai buvo stebimi konfokaliniu-interferometriniu profilometru „Sensofar S neo“ 5x ir 20x artinimu.

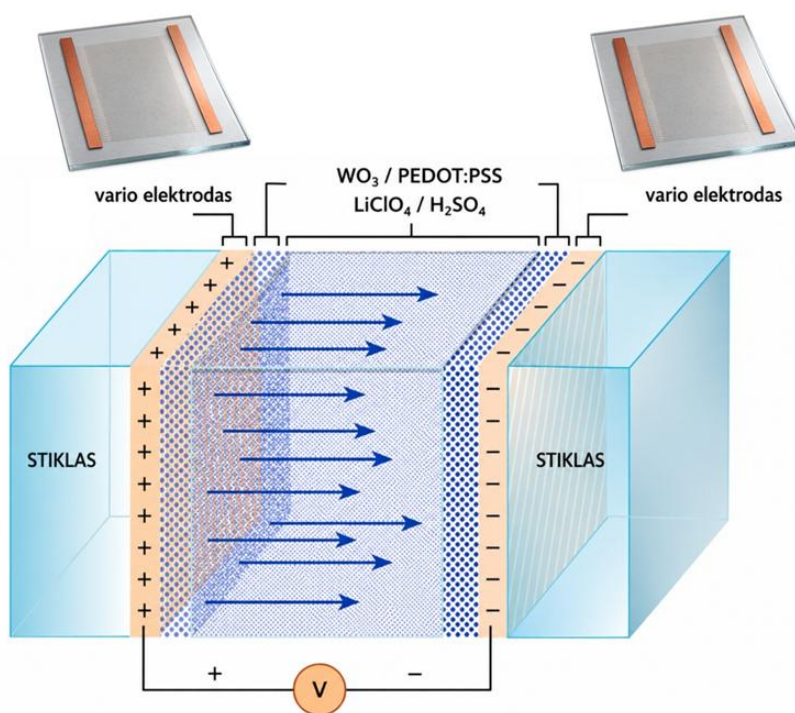




**20 pav.** Naudotų įrenginių nuotraukos: (a) magnetrono sistema; (b) išcentrinis dengiklis (spin coater); (c) spektrofotometras; (d) atkaitinimo krosnelė; (e) daugiakanalis potenciostatas; (f) profilometras.

## 2.2. Eksperimento parametrai

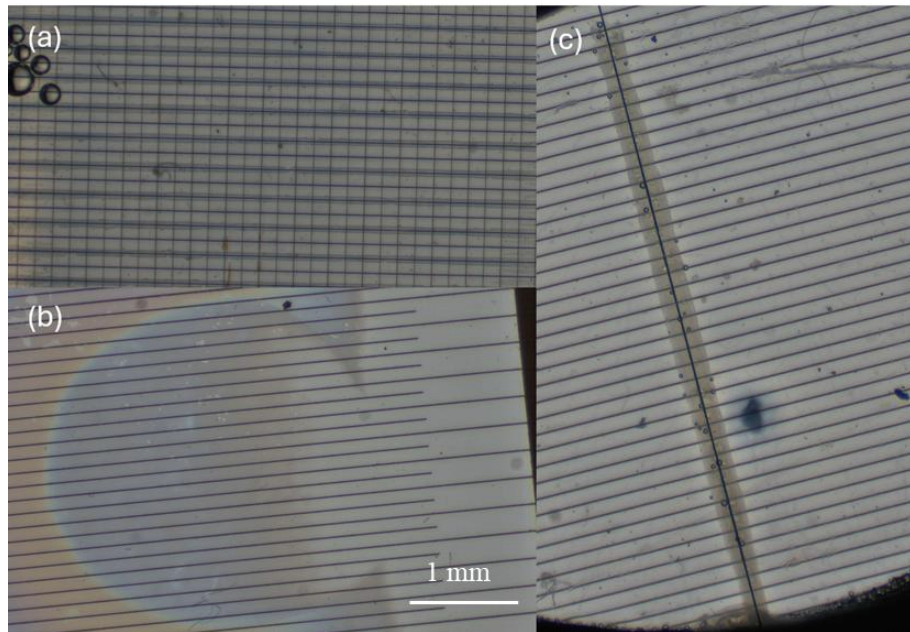
Šiame darbe buvo tiriamos skirtingos elektrochrominių dangų ( $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS), suformuotų ant SSAIL elektrodų ir veikiančių skirtinguose elektrolituose ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), įrenginių konfigūracijos. Tyrimo metu buvo siekiama įvertinti, kurie dizaino sprendimai gali užtikrinti efektyvesnį išmaniojo lango veikimą. Ieškoma kompromiso tarp didelio optinio bei elektrinio laidumo.



**21 pav.** Pagrindinė darbe naudota išmaniojo lango schema.

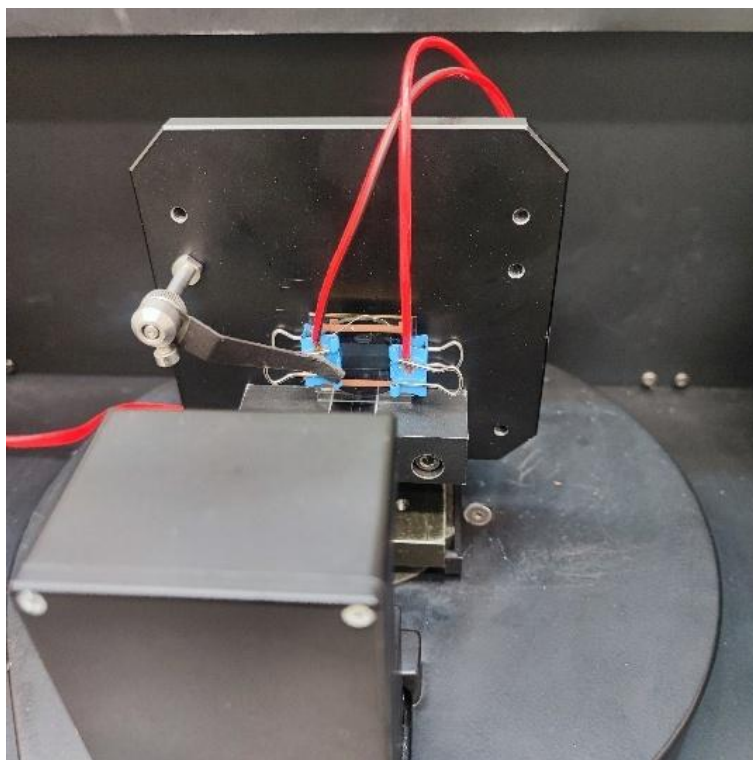
Analizuotos kelios struktūros:

- „Sumuštinio“ (dviejų elektrochrominių sluoksnių) tipo konfigūracijos:
  - Tinklelio (elektrodai uždėti statmenai)
  - Pavienis linijinis elektrodas - orientuotas statmenai linijinių elektrodų sistemai
- Vieno sluoksnio konfigūracijos (vienas elektrochrominis sluoksnis)



**22 pav.** Skirtingų dizainų išmanieji langai: (a) tinklelio formos; (b) vieno sluoksnio -  $\text{WO}_3$  dangos degradacija elektrolite; (c) pavienis elektrodas orientuotas statmenai juostiniams.

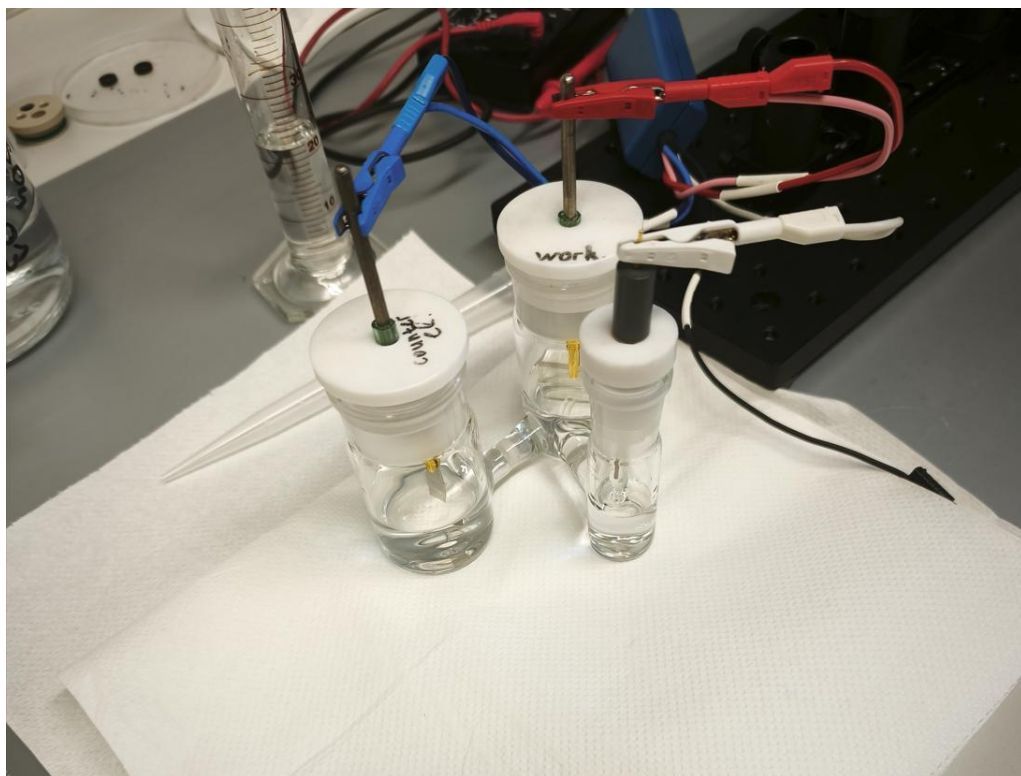
Bandiniai buvo prijungiami prie įtampos šaltinio, o jų elektrochrominis atsakas vertintas tiek vizualiai, tiek atliekant optinius matavimus spektrometru. Taikoma įtampa buvo parenkama atsižvelgiant į konkrečią įrenginio konfigūraciją ir naudojamo elektrolito elektrocheminio stabilumo intervalą, įvertinus galimą elektrolizės ribą [58]. Remiantis gautais optiniais spektrais, buvo vertinama, ar elektrochrominė danga veikia pagal teorines prielaidas - ar nepasireiškia dangos degradacijos požymių ir ar nėra viršijama elektrolito stabilumo riba.



**23 pav.** „Sumuštinio“ tipo išmanusis elektrochrominis langas ir jo matavimo schema. Laidai pritvirtinami prie šoninėse stikliuko dalyse esančių metalinių elektrodų kontaktų. Keičiant įtampą, elektrochrominis atsakas registruojamas matuojant optinius spektrus spektrofotometru.

Voltamperinės kreivės buvo matuojamos kaip papildomas metodas optinių spektrų rezultatams paaiškinti. Optiniai matavimai parodė, kaip keičiasi dangų pralaidumas taikant skirtingas įtampas, tačiau vien iš jų sunku įvertinti, ar pokyčiai susiję su grįžtamu elektrochrominiu procesu, ar su negrįžtamais dangos pažeidimais. Todėl ciklinė voltamperometrija leidžia susieti optinius pralaidumo pokyčius su konkrečiais elektrocheminiais procesais. Padidėjusi katodinė srovė gali būti siejama su redukcijos procesais ir jonų įsiterpimu į dangą, o anodinės srovės sritis - su priešingu oksidacijos procesu ir dangos atsistatymu. Matavimai atlikti naudojant elektrocheminę celę 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolite. Tiriamas bandinys buvo prijungiamas kaip darbinis elektrodas, o įtampa buvo keičiama nustatytame intervale, registruojant srovės atsaką. Matavimo metu potencialas buvo skenuojamas cikliška: pasiekus vieną potencialo ribą, skenavimo kryptis buvo pakeičiama ir potencialas grąžinamas priešinga kryptimi. Tokiu būdu gaunama ciklinė voltamperinė kreivė, kuri leidžia palyginti redukcijos ir oksidacijos šakas bei įvertinti proceso grįžtamumą. Matavimai atlikti 20 mV/s skenavimo greičiu, o kiekvienam bandiniui buvo registruojami keli ciklai, siekiant įvertinti, ar elektrocheminis atsakas išlieka stabilus kartojant potencialo skenavimą. Schema parodyta 24 pav. Joje matyti elektrocheminė celė su prijungtais elektrodais ir potencio stato kontaktais.





**24 pav.** Voltamperinių matavimų elektrocheminės celės schema.

Volframo oksido sluoksnis buvo formuojamas reaktyviojo magnetroninio dulkinimo metodu. Dulkinimo proceso metu taikyta 300 W katodo galia, užtikrinanti pakankamą jonų tankį, kad per 15 min nusodinimo trukmę, esant 7 cm atstumui tarp taikinio ir pagrindo, teoriškai susiformuotų apie 350 nm storio  $\text{WO}_3$  sluoksnis. Naudoto bandinio matmenys buvo  $25 \times 25$  mm.



**25 pav.** Magnetrono kamera - ruošiamasi garinti volframo oksidą.

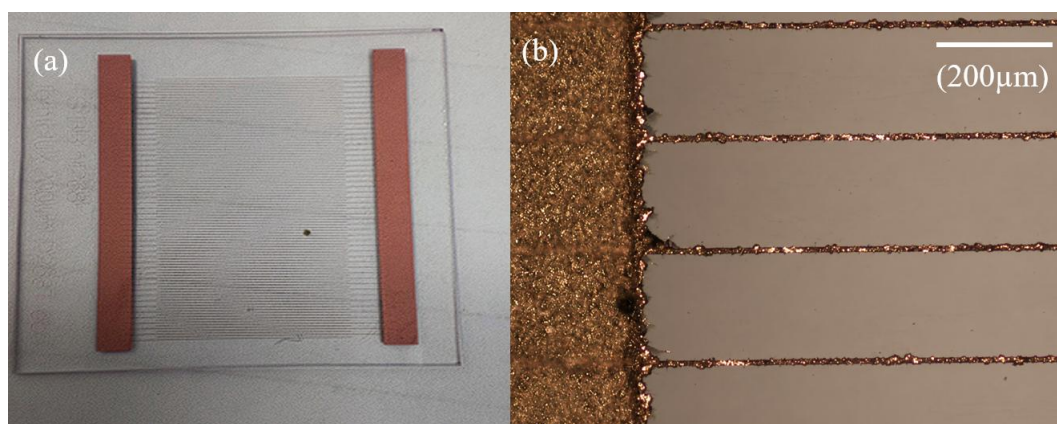
PEDOT:PSS danga buvo formuojama sukamojo dengimo (spin-coating) metodu, siekiant užtikrinti tolygų sluoksnio pasiskirstymą bandinio paviršiuje. Ant bandinio buvo užlašinama 50  $\mu$ L PEDOT:PSS tirpalo, po to bandinys sukamas 750 arba 1500 aps./min. greičiu 90 s. Suformavus dangą, bandinys buvo atkaitinamas krosnelėje žemoje, 100 °C temperatūroje, 10 min., siekiant pagerinti dangos sukibimą su padėklu ir pašalinti tirpiklio likučius.

### 3. Rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Elektrodo palyginimas

##### 3.1.1. Skirtingų atstumų tarp linijų spektrai

Pirmiausia buvo įvertintas SSAIL elektrodo optinis pralaidumas, keičiant atstumą tarp mikrostruktūrinių vario linijų. Buvo tiriami keturi elektrodo variantai, kuriuose atstumai tarp linijų buvo 200, 250, 300 ir 350  $\mu\text{m}$ . Tokie atstumai pasirinkti siekiant įvertinti kompromisą tarp optinio pralaidumo ir galimo elektrinio lauko pasiskirstymo elektrochrominėje sistemoje. Didėjant atstumui tarp vario takelių, neuždengto stiklo plotas padidėja, todėl galima tikėtis didesnio optinio pralaidumo [59]. Tačiau per didelis atstumas tarp laidžių linijų gali lemti netolygesnį elektrinio potencialo pasiskirstymą ir silpnesnį krūvio tiekimą į elektrochrominę dangą.

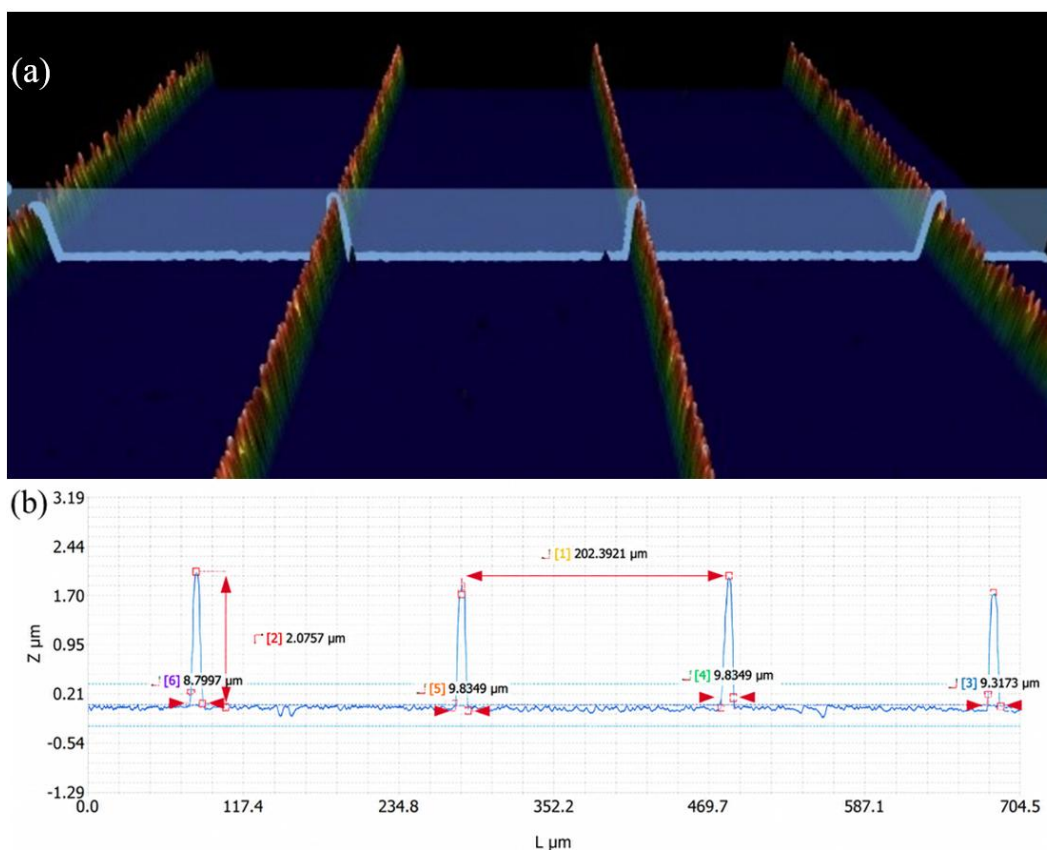


**26 pav.** SSAIL elektrodo struktūra: (a) bendras vaizdas; (b) vario linijų mikroskopinis vaizdas.

Vario linijų profilis buvo papildomai ištirtas konfokalinio-interferometrinio profilometru. Profilometrinis vaizdas leidžia nustatyti tikslų atstumą tarp gretimų vario takelių, jų plotį ir aukštį virš stiklo paviršiaus. Kaip matyti iš 27 pav. (a), vario linijos yra aiškiai iškilusios virš stiklo pagrindo, o tarp jų išlieka skaidrios neuždengtos sritys, per kurias gali prasiskverbti šviesa. Iš 27 pav. (b) profilometrinių matavimų taip pat matyti, kad tirtų SSAIL elektrodo vario linijų plotis siekia apie 9 - 10  $\mu\text{m}$ , o linijų aukštis yra apie 2  $\mu\text{m}$ . Kadangi vario linijos yra periodiškai išdėstytos ant stiklo paviršiaus, galima apytiksliai įvertinti, kokią aktyvios elektrodo zonos dalį užima metalas. Ši dalis apskaičiuojama kaip vario linijos pločio ir atstumo tarp gretimų linijų santykis:

$$S_{Cu} = \frac{w}{p} \cdot 100, \quad (31)$$

čia  $S_{Cu}$  - vario paviršiaus plotas;  $w$  - vario linijos plotis;  $p$  - atstumas tarp gretimų linijų. Gaunama, kad 200  $\mu\text{m}$  atveju vario linijos užima apie 4,75 % paviršiaus ploto, o likusi dalis, apie 95,25 %, išlieka nepakitusi. Kitais atvejais: 250  $\mu\text{m}$  - 3,8 %; 300  $\mu\text{m}$  - 3,17 %; 350  $\mu\text{m}$  - 2,71 %.



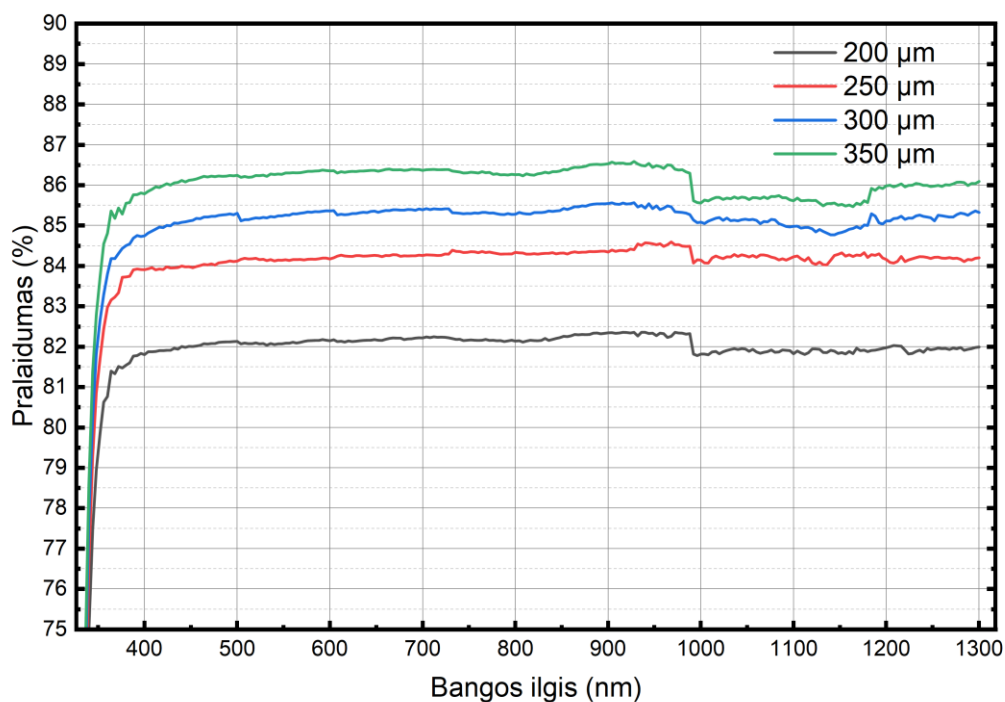
**27 pav.** Elektrodo geometrinių parametrų įvertinimas: (a) profilometro mikrostruktūrinių vario linijų vaizdas; (b) aukščio, pločio ir atstumo tarp gretimų linijų profilis.

Skirtingų mikrostruktūrinių elektrodo optinio pralaidumo spektrai pateikti 28 pav. Iš spektrų matyti, kad visų bandinių pralaidumas regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje srityse išlieka aukštas. 200  $\mu\text{m}$  atstumo elektrodas pasižymi mažiausiu pralaidumu - apie 82 %. Didinant atstumą tarp linijų iki 250, 300 ir 350  $\mu\text{m}$ , pralaidumas palaipsniui didėja ir atitinkamai siekia apie 84 %, 85 % ir 86 %. Toks rezultatas atitinka geometrinę elektrodo struktūrą: kuo didesnis atstumas tarp vario takelių, tuo mažesnė paviršiaus dalis už dengiama metalu, todėl didesnė šviesos dalis praeina pro neuždengtas stiklo sritis.

Spektruose ties maždaug 1000 nm bangos ilgiu matoma nedidelė pralaidumo įduba. Kadangi ši įduba pasikartoja visuose spektruose, panašioje vietoje, ji nėra siejama su SSAIL elektrodo struktūra ar vario linijų optinėmis savybėmis. Šis pokytis laikomas spektrofotometro artefaktu, atsirandančiu dėl prietaiso optinės sistemos persijungimo, pavyzdžiui, šviesos šaltinio pasikeitimo arba vidinio veidrodžio padėties korekcijos.

Remiantis šiais rezultatais tolesniems tyrimams buvo pasirinkti 250  $\mu\text{m}$  ir 350  $\mu\text{m}$  atstumų SSAIL elektrodai. 250  $\mu\text{m}$  elektrodas pasirinktas kaip tankesnė struktūra, kuri turėtų užtikrinti geresnį elektrinio lauko pasiskirstymą ir efektyvesnį krūvio perdavimą elektrochrominei dangai. 350  $\mu\text{m}$

elektrodas pasirinktas kaip optiškai laidus variantas, leidžiantis įvertinti, ar didesnis optinis laidumas gali būti išlaikytas neprarandant elektrochrominio atsako. Tokiu būdu tolesniuose matavimuose galima palyginti du skirtingus kompromisus tarp elektrodų optinio pralaidumo ir jų geometrijos.



**28 pav.** Mikrostruktūrinių vario elektrodų optinio pralaidumo spektrai, esant skirtingiems atstumams tarp linijų.

### 3.1.2. Populiariausių elektrodų palyginimas

SSAIL elektrodai buvo palyginti su įprastais elektrochrominėse sistemose naudojamais laidžiais oksidais - ITO ir FTO [60]. Toks palyginimas reikalingas, kad būtų galima įvertinti, ar mikrostruktūriniai vario elektrodai pagal optines savybes gali būti artimi rinkoje naudojamoms alternatyvoms. Papildomai buvo išmatuotas ir paprasto natrio-kalcio silikatinio stikliuko (soda-lime) spektras, kuris naudojamas kaip pagrindas likusiems sluoksniams dengti.

Matavimai buvo atlikti plačiame 185 - 3500 nm bangos ilgių intervale, kad būtų galima įvertinti ne tik elektrodų pralaidumą regimojoje srityje, bet ir jų kitimą tolimojoje infraraudonojoje spektro dalyje [22].

Iš 29 pav. matyti, kad regimojoje spektro srityje didžiausiu pralaidumu pasižymi soda-lime stiklas. Jo pralaidumas siekia apie 92 %, artimas teorinei nepadengto stiklo pralaidumo ribai. Paprastas stiklas negali praleisti 100 % krintančios šviesos, nes dalis jos atsispindi nuo oro - stiklo ir stiklo - oro ribų [13, 14]. SSAIL elektrodo pralaidumo kreivė yra artima soda-lime stiklui: regimojoje srityje SSAIL elektrodo pralaidumas išlieka apie 87 %. Nors mikrostruktūriniai vario takeliai patys

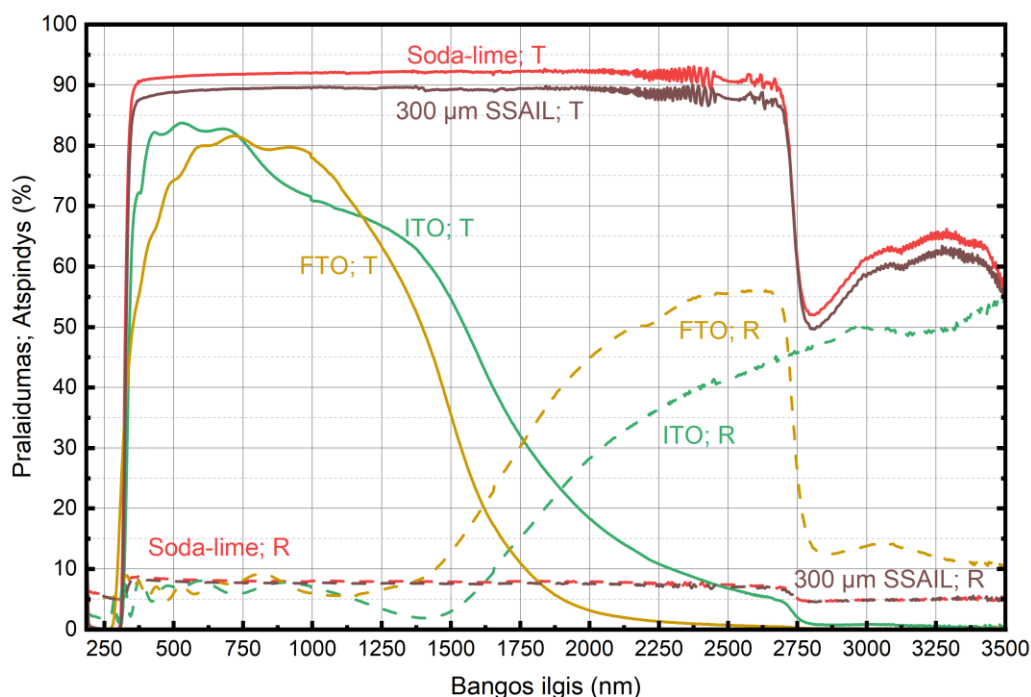


nėra laidūs šviesai, bet, kadangi užima tik nedidelę paviršiaus dalį, bendras pralaidumas sumažėja nedaug [59].

ITO ir FTO oksidai regimojoje srityje taip pat pasižymi geru optiniu pralaidumu, tačiau jų absoliutus pralaidumas yra mažesnis negu SSAIL elektrodų. ITO pralaidumas regimojoje srityje siekia apie 82 %, o FTO atveju jis labiau kinta priklausomai nuo bangos ilgio ir regimosios srities dalyse yra mažesnis - apie 70 %. Tai reiškia, kad net prieš formuojant elektrochrominę dangą standartiniai laidieji oksidai sukelia papildomų optinių nuostolių.

Ryškiausias skirtumas tarp elektrodų atsiranda nagrinėjant IR diapazoną. ITO ir FTO pralaidumas didėjant bangos ilgiui smarkiai mažėja, o jų atspindys tuo pačiu didėja. Tai ypač aiškiai matyti ITO atveju: ties 750 nm pralaidumas pradeda kristi, o ilgesnių bangų srityje sumažėja beveik iki nulio, kol atspindys padidėja daugiau nei 50 % [61]. FTO situacija panaši, nors jo pralaidumo mažėjimas prasideda šiek tiek vėliau (ties 1  $\mu\text{m}$ ), tačiau nuostoliai dėl sugerties atsiranda anksčiau nei ITO. Toks standartinių skaidriųjų elektrodų elgesys infraraudonojoje srityje yra svarbus išmaniųjų langų taikymams, nes viena iš tokių langų funkcijų yra ne tik matomos šviesos, bet ir šiluminės spinduliuotės valdymas. Jeigu pats elektrodas stipriai sumažina infraraudonosios spinduliuotės pralaidumą, elektrochrominė danga turi mažesnę galimybę efektyviai reguliuoti šią spektro dalį. SSAIL elektrodo atveju tokio ryškaus pralaidumo kritimo infraraudonojoje srityje nepastebima. Jo spektras plačiame bangos ilgių intervale išlieka artimas soda-lime stiklo spektrui, tik su įneštais sklaidos nuostoliais.

Ties maždaug 2700 - 2800 nm matomas staigus pralaidumo sumažėjimas soda-lime ir mikrostruktūrinių vario elektrodų kreivėse. Ši sritis atitinka O-H ryšių virpesių sugerties juostą, kuri gali atsirasti dėl hidroksilo grupių, drėgmės arba vandens molekulių, esančių stiklo paviršiuje ar jo tūryje. Panašus pralaidumo kritimas abiejose kreivėse leidžia manyti, kad sugertis šiame bangos ilgių intervale daugiausia lemia soda-lime stiklo pagrindas.



**29 pav.** Skirtingų elektrodų: ITO, FTO, SSAIL bei soda-lime stikliuko pralaidumo (T) ir atspindžio (R) spektrų palyginimas.

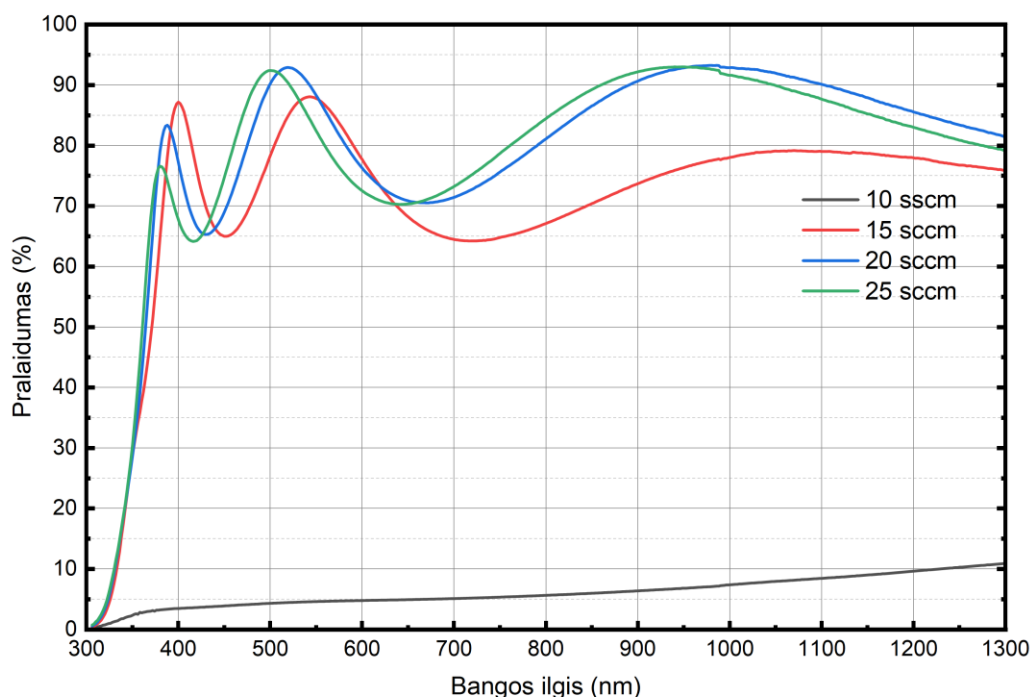
### 3.2. Volframo oksido spektrai

#### 3.2.1. Volframo oksido stochiometrija

Palyginti  $\text{WO}_3$  sluoksniai, suformuoti naudojant skirtingą deguonies srautą magnetroninio dulkinimo metu. Deguonies kiekis yra labai svarbus parametras, nes jis lemia, ar formuojama danga bus artima skaidriam  $\text{WO}_3$ , ar turės daugiau deguonies trūkumo defektų ir suboksidų [47, 62]. Iš 30 pav. matyti, kad naudojant 10 sccm (angl. standard cubic centimetre per minute) deguonies srautą gauta danga yra beveik nepralaidi šviesai - pralaidumas visame tirtame diapazone išlieka labai mažas ir siekia tik kelis procentus. Šiomis sąlygomis tikėtina, kad susiformuoja nestochiometrinis, labiau metalinis, volframo oksidas, turintis daug deguonies vakansijų arba volframo suboksidų fazių [63].

Didinant deguonies srautą iki 15, 20 ir 25 sccm,  $\text{WO}_3$  dangos tampa labiau permatomos. 15 sccm bandinio pralaidumas jau pasiekia aukštesnes vertes, tačiau jo spektras vis dar rodo didesnius optinius nuostolius, ypač IR srityje. Tuo tarpu 20 ir 25 sccm deguonies srautais suformuotos dangos pasižymi didžiausiu pralaidumu: kai kuriose spektro vietose jis siekia daugiau nei 90 %. Tai rodo, kad didesnis deguonies kiekis magnetroninio dulkinimo metu leidžia gauti skaidresnę, labiau oksiduotą  $\text{WO}_x$  dangą, kuri yra tinkamesnė elektrochrominių langų tyrimams [47, 62].

Be to, galima pastebėti sinusoidinio pobūdžio moduliacijas  $T(\lambda)$  ir  $R(\lambda)$  kreivėse. Tokie periodiniai optinių savybių svyravimai gali būti aiškinami plonųjų sluoksnių interferencija [13, 14].



**30 pav.** WO<sub>3</sub> dangų optinio pralaidumo spektrai, kai magnetroninio dulkinimo metu naudoti skirtingi deguonies srautai: 10, 15, 20 ir 25 sccm.

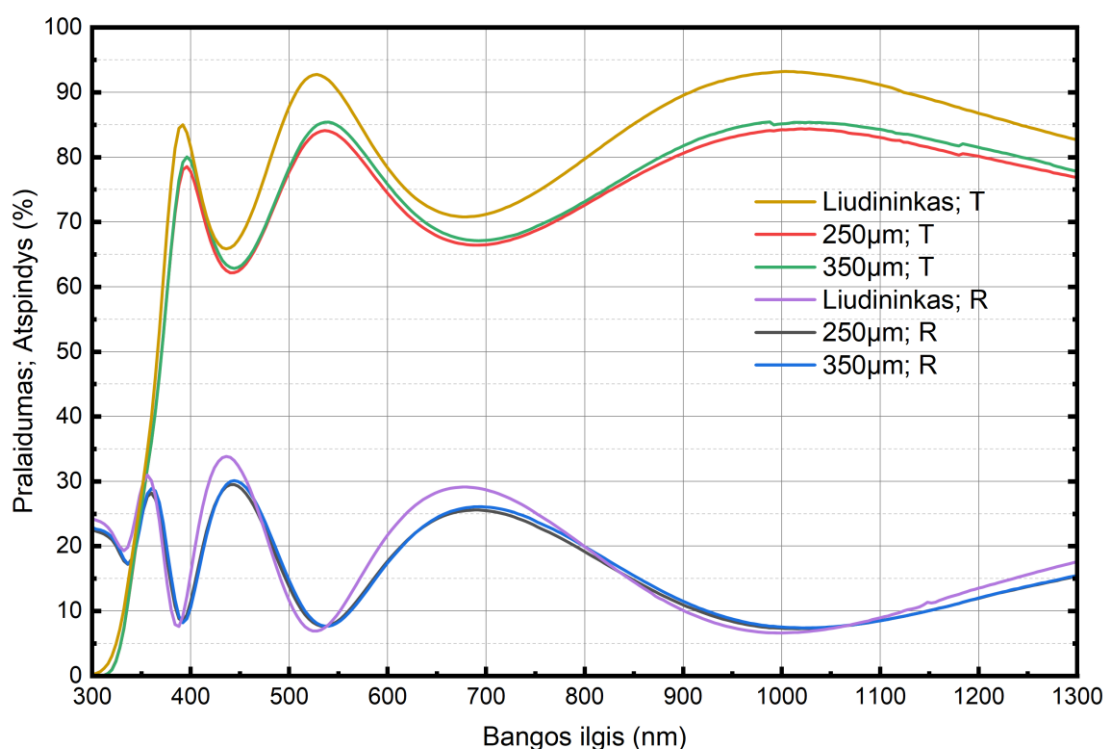
### 3.2.2. Volframo oksido dangų su SSAIL elektrodais spektrai

Toliau buvo įvertinti WO<sub>3</sub> dangų, suformuotų ant SSAIL mikrostruktūrinių vario elektrodų, optiniai spektrai. Buvo lyginami bandiniai su 250 μm ir 350 μm atstumais tarp vario linijų bei kontrolinis bandinys (liudininkas; angl. reference), kuriame WO<sub>3</sub> danga buvo suformuota ant stiklo be SSAIL elektrodų. Gauti pralaidumo ir atspindžio spektrai pateikti 31 pav.

Visiems WO<sub>3</sub> dangomis padengtiems bandiniams būdingas mažas pralaidumas ultravioletinėje spektro srityje ir staigus jo padidėjimas pereinant į regimosios šviesos sritį. Trumpųjų bangų srityje, maždaug iki 380 - 400 nm, pralaidumas yra mažas, nes UV fotonai turi didesnę energiją ir gali efektyviau sužadinti elektroninius perėjimus WO<sub>3</sub> sluoksnyje. Kadangi WO<sub>3</sub> draustinės juostos plotis paprastai yra apie 2,6 - 3,0 eV, trumpabangė regimosios ir ultravioletinės srities spinduliuotė yra sugerama intensyviau, todėl šioje spektro dalyje bandinių pralaidumas išlieka mažas [34].

Liudininko bandinio, be SSAIL elektrodų, pralaidumas daugelyje spektro sričių yra didesnis ir vietomis siekia daugiau nei 90 %. Bandinių su SSAIL elektrodais pralaidumas yra mažesnis ir svyruoja apie 65 - 85 % intervale. Absolūtus pralaidumas skiriasi mažiau nei 5 %. Lyginant 250 μm ir 350 μm SSAIL elektrodų bandinius, ryškaus spektrų skirtumo nepastebima. 350 μm bandinys kai kuriose spektro srityse pasižymi nežymiai didesniu pralaidumu, tačiau bendras spektrų pobūdis išlieka labai panašus. Tai rodo, kad tirtame geometrijos intervale SSAIL elektrodų linijų tankis neturi

didelės įtakos  $\text{WO}_3$  dangos optiniam atsakui. Panašiai kaip ir 30 pav., pralaidumo bei atspindžio spektruose taip pat matomi periodiniai svyravimai, kurių maksimumų ir minimumų padėtys yra panašios tiek liudininko, tiek SSAIL elektrodų bandiniuose. Kadangi panašus interferencinis pobūdis išlieka visuose bandiniuose, galima teigti, kad spektrų formą daugiausia lemia  $\text{WO}_3$  sluoksnio storis ir optinės savybės. SSAIL elektrodai reikšmingai nekeičia interferencinių efektų, tačiau sumažina bendrą pralaidumo lygį dėl papildomų optinių nuostolių metalinėse mikrostruktūrose.



31 pav.  $\text{WO}_3$  dangos ant SSAIL vario mikroelektrodų optiniai spektrai.

### 3.3. PEDOT:PSS dangų su SSAIL elektrodais spektrai

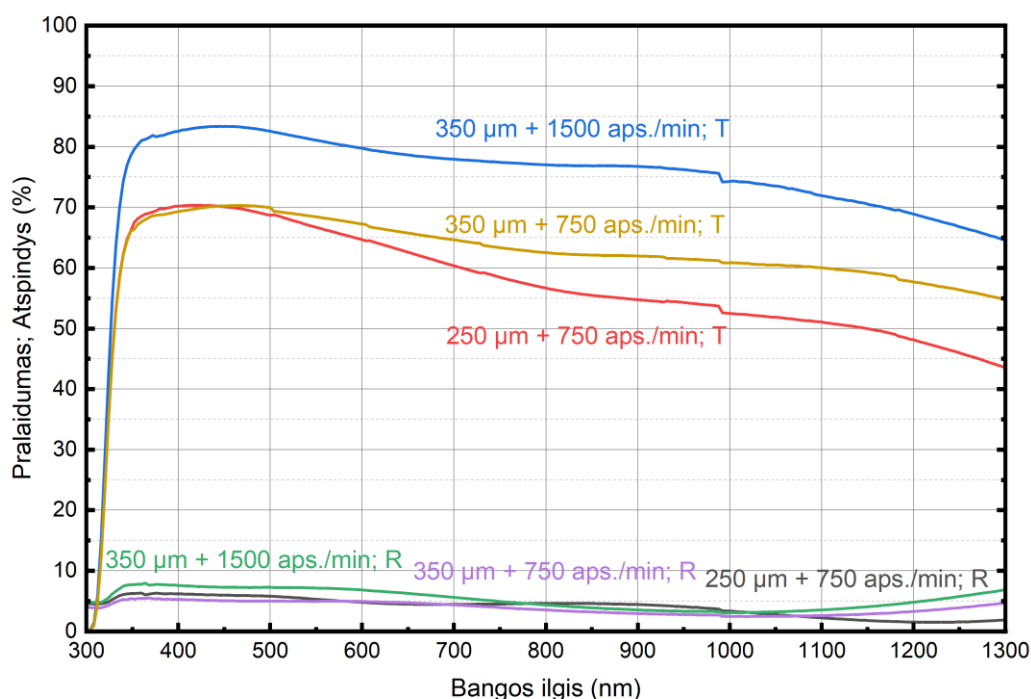
Įvertintos PEDOT:PSS dangos, suformuotos ant SSAIL mikrostruktūrinių vario elektrodų. Buvo lyginami bandiniai su 250  $\mu\text{m}$  ir 350  $\mu\text{m}$  atstumais tarp vario linijų, o PEDOT:PSS danga formuota sukimo centrifugoje metodu, naudojant 750 aps./min. ir 1500 aps./min. sukimo greičius. Gauti pralaidumo ir atspindžio spektrai pateikti 32 pav.

Visiems bandiniams taip pat būdingas staigus pralaidumo padidėjimas pereinant iš ultravioletinės į regimąją spektro sritį. Maždaug nuo 350 - 400 nm pralaidumas pasiekia 65 - 80 % intervalą, priklausomai nuo bandinio struktūros ir PEDOT:PSS dengimo sąlygų. Regimojoje spektro srityje didžiausias pralaidumas gautas 350  $\mu\text{m}$  SSAIL elektrodų bandinyje, kai PEDOT:PSS danga buvo formuota 1500 aps./min. sukimo greičiu. Šio bandinio pralaidumas regimojoje srityje siekia apie 80 %, o artimojoje infraraudonojoje srityje palaipsniui mažėja iki maždaug 65 %. Bandiniai,

dengti 750 aps./min. sukimo greičiu, pasižymi mažesniu pralaidumu [48, 49]. Esant mažesniai sukimosi greičiui, daugiau dangos išlieka ant bandinio, todėl susidariusios dangos storis yra didesnis. Storesnė danga padidina optinę sugertį, todėl sumažėja praleidžiamos šviesos intensyvumas.

Lyginant 250  $\mu\text{m}$  ir 350  $\mu\text{m}$  SSAIL elektrodų bandinius, padengtus tuo pačiu 750 aps./min. režimu, matyti, kad 350  $\mu\text{m}$  struktūra pasižymi šiek tiek didesniu pralaidumu, ypač artimojoje IR spektro srityje. Atspindžio spektruose matyti, kad visų bandinių atspindys yra mažas ir daugumoje spektro sričių neviršija 5 - 7 %.

Skirtingai nei  $\text{WO}_3$  dangų atveju, PEDOT:PSS spektruose nėra ryškių periodinių interferencinių maksimumų ir minimumų. Šioje struktūroje optinį atsaką daugiausia lemia laidžiojo polimero sugertis ir sluoksnio storis, o ne interferenciniai efektai plonoje dangoje. Taigi PEDOT:PSS dangų optinėms savybėms ypač svarbios formavimo sąlygos, nes keičiant sukimo greitį galima reguliuoti sluoksnio storį ir taip optimizuoti pralaidumą išmaniųjų langų taikymui [49].



**32 pav.** PEDOT:PSS dangų, suformuotų esant skirtingiems centrifugavimo (sukimo) greičiams ant vario mikroelektrodų (250  $\mu\text{m}$  ir 350  $\mu\text{m}$  tarpais tarp linijų), optiniai pralaidumo ir atspindžio spektrai.

### 3.4. Elektrochrominiai spektrai

#### 3.4.1. „Sumuštinio“ konfigūracija su PEDOT:PSS

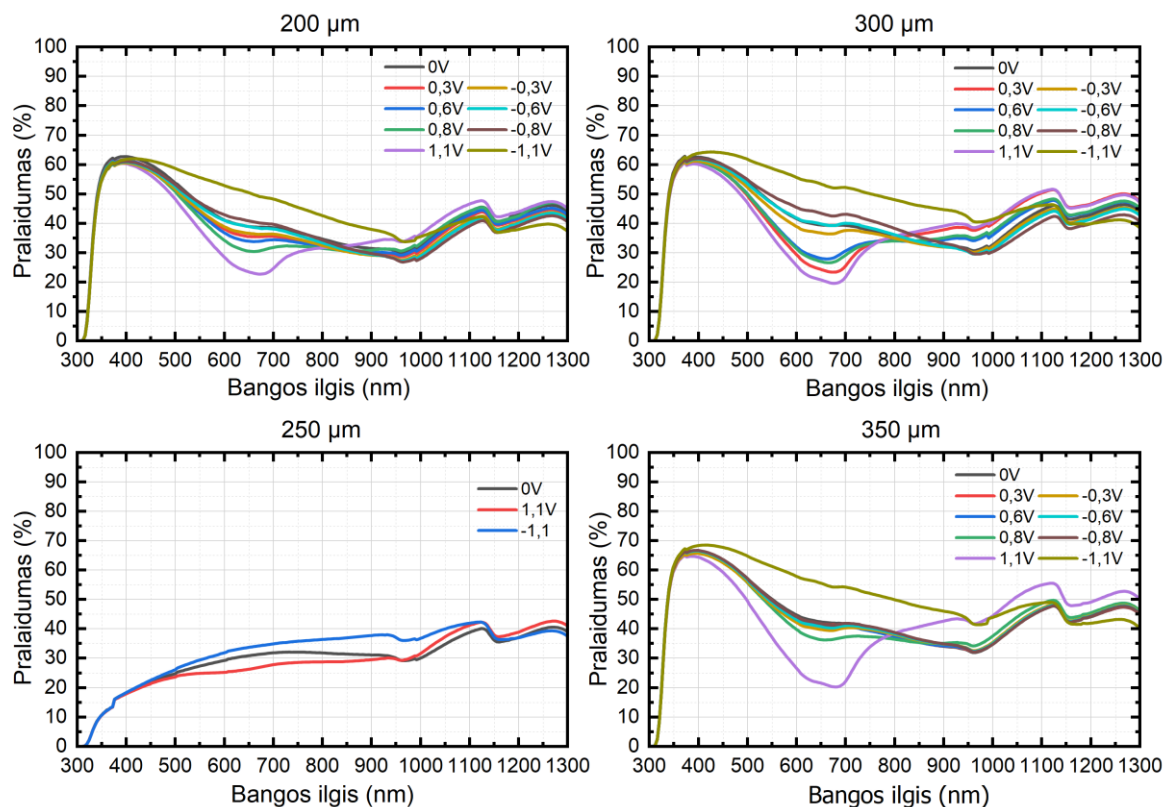
Taip pat tirtos PEDOT:PSS dangos elektrochrominės savybės, matuojant optinio pralaidumo pokyčius priklausomai nuo taikomos įtampos. Matavimai atlikti „sumuštinio“ tipo konfigūracijoje su SSAIL mikrostruktūriniais vario elektrodais bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolitu. Šiuo atveju stebimi atstumai tarp

vario linijų buvo 200  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  ir 350  $\mu\text{m}$ , siekiant įvertinti, kaip atstumai (bei elektrinis laukas) daro įtaką elektrochrominio reiškinių spalvinimo/balinimo būsenoms.

Iš 33 pav. spektrų matyti, kad PEDOT:PSS dangos pasižymi aiškiu elektrochrominiu atsaku. Keičiant įtampą, kinta optinis pralaidumas regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje spektro srityse, kurios yra jautrios PEDOT:PSS krūvio būsenos pokyčiams [10, 42]. Didinant teigiamą įtampą nuo 0 V iki 1,1 V, daugumoje bandinių pralaidumas mažėja, ypač 550 - 750 nm bangos ilgių intervale. 200  $\mu\text{m}$  ir 300  $\mu\text{m}$  elektrodų atvejais stebimas gana tolygus elektrochrominis reiškinys. Didinant įtampą, pralaidumo kreivės nuosekliai slenka žemyn, o didžiausias pralaidumo sumažėjimas pasiekiamas esant 1,1 V įtampai. 350  $\mu\text{m}$  bandinys pasižymi kiek kitokiu atsaku. Didinant įtampą iki tarpinių verčių, pralaidumas sumažėja tik keliais procentais, tačiau pasiekus 1,1 V įtampą įvyksta ryškesnis elektrochrominis pokytis. Šiuo atveju pralaidumas 650 - 700 nm srityje sumažėja iki maždaug 20 %, panašiai kaip ir kituose bandiniuose. Toks staigus šuolis galimai atsiranda dėl mažiau tolygaus elektrinio lauko pasiskirstymo PEDOT:PSS sluoksnyje esant mažesnėms įtampoms.

Išskirtinis atvejis yra 250  $\mu\text{m}$  bandinys. Prieš atliekant spektrometrinius matavimus bandiniai buvo tikrinami taikant elektrinę įtampą. Šio bandinio atveju, dėl įtampos šaltinio moduliavimo, įtampa atsitiktinai pakilo virš 3 V, todėl PEDOT:PSS danga buvo negrįžtamai pažeista. Gautas 250  $\mu\text{m}$  bandinio elektrochrominis atsakas buvo nestabilus, o tolesni matavimai nebuvo tęsiami.

Apkeitus poliškumą, matomas visiškas pralaidumo atsistatymas, kuris net viršija pradinę 0 V vertę. Tai rodo, kad PEDOT:PSS danga grįžta į šviesesnę optinę būseną, o elektrochrominis procesas yra grįžtamas.



**33 pav.** „Sumuštinio“ konfigūracija: PEDOT:PSS dangos optinio pralaidumo spektrai, esant skirtingoms įtampoms ir vario mikroelektrodų linijų atstumams.

### 3.4.2. Pavienio elektrodo su PEDOT:PSS konfigūracija

Toliau buvo įvertintos PEDOT:PSS dangos elektrochrominės savybės pavienio elektrodo konfigūracijoje. Tokia konfigūracija buvo pasirinkta siekiant patikrinti, ar elektrochrominis atsakas gali būti pasiekiamas naudojant tik vieną ploną elektrodą, išdėstytą statmenai SSAIL juostiniams mikroelektrodams. Kadangi tokiu atveju elektrinio lauko ir krūvio pernašos pasiskirstymas [59] gali priklausyti nuo mikroelektrodų geometrijos, buvo tirti bandiniai su skirtingais SSAIL elektrodų tarpais: nuo 200 iki 350  $\mu\text{m}$ . Šioje konfigūracijoje taikytos didesnės įtampos vertės negu „sumuštinio“ tipo struktūroje, nes dėl mažesnio elektrodų tankio ir didesnių atstumų tarp laidžių sričių, reikalingas didesnis potencialų skirtumas, kad PEDOT:PSS sluoksnyje būtų sukeltas pastebimas elektrochrominis efektas.

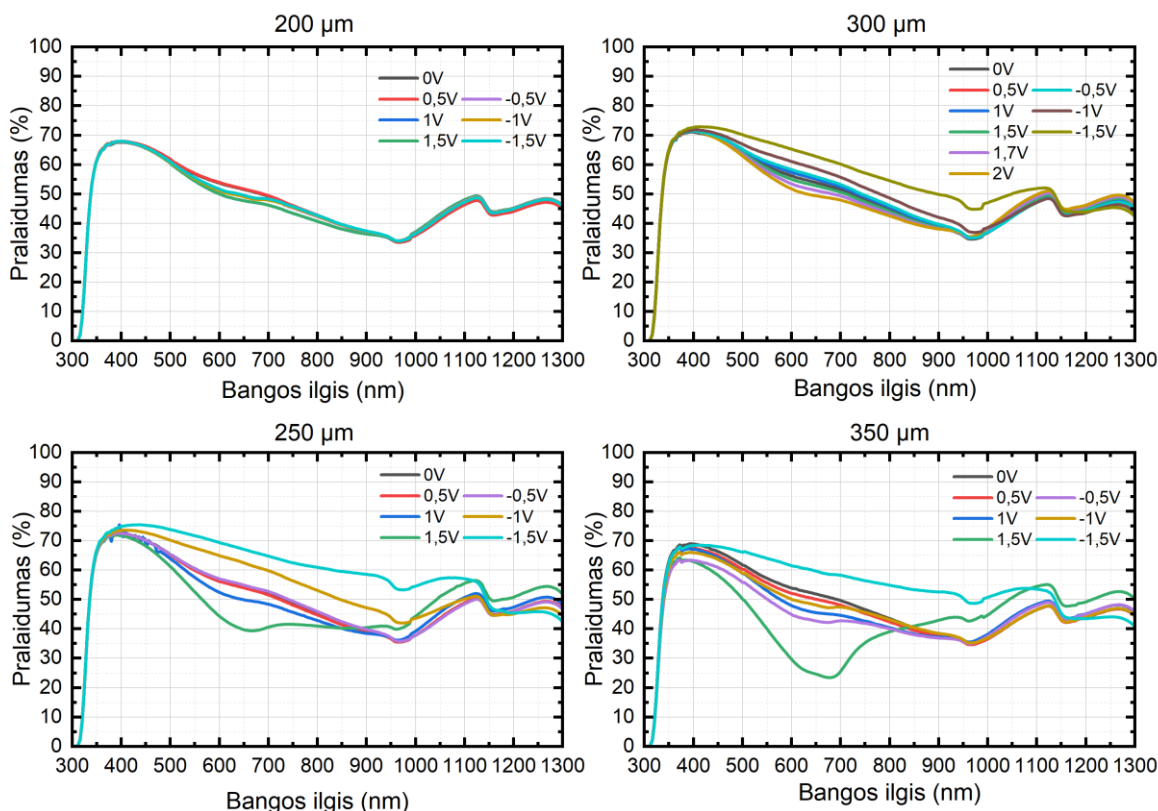
Pavienio elektrodo konfigūracijoje PEDOT:PSS elektrochrominis atsakas nėra vienodas visoms SSAIL elektrodų geometrijoms. 200  $\mu\text{m}$  bandinio atveju skirtingomis įtampomis išmatuotos pralaidumo kreivės beveik sutampa. Pralaidumas regimojoje srityje išlieka apie 60 - 70 %, o ilgesnių bangų srityje palaipsniui mažėja iki maždaug 35 - 50 %, bet aiškaus elektrochrominio efekto nesimato.



300  $\mu\text{m}$  bandinio atveju pradinėse įtampos ribose taip pat nebuvo stebimas ryškus elektrochrominis efektas, todėl įtampos vertės buvo papildomai didinamos iki 1,7 V ir 2 V. Didinant įtampą pralaidumas pradėjo mažėti, ypač ties 500 - 1000 nm, tačiau pasiekus 2 V įtampą struktūroje buvo pastebėtas burbuliukų išsiskyrimas. Tai rodo, kad sistemoje prasidėjo elektrolizės procesai, susiję su elektrolito skilimu. Pavienio elektrodo konfigūracijoje elektrochrominiam efektui išgauti reikalingas didesnis potencialų skirtumas, tačiau jo didinimą riboja elektrolizės pradžia [58].

Ryškesnis elektrochrominis atsakas stebimas 250  $\mu\text{m}$  ir 350  $\mu\text{m}$  bandiniuose. 250  $\mu\text{m}$  struktūroje, didinant įtampą, pralaidumas sumažėja plačiame 500 - 1000 nm intervale. Esant 1,5 V įtampai, pralaidumas ties 650 - 700 nm sumažėja iki maždaug 40 %, o pakeitus poliškumą vėl padidėja ir kai kuriose spektro srityse viršija pradinę 0 V vertę. 350  $\mu\text{m}$  bandinys pasižymi ryškiausiu optinio pralaidumo pokyčiu. Taikant 1,5 V įtampą, pralaidumas sumažėja iki maždaug 25 - 30 %, o pakeitus poliškumą padidėja iki 50 - 65 %.

Lyginant pavienio elektrodo ir tinklelio tipo konfigūracijas matyti, kad sudėjus du elektrodus statmenai PEDOT:PSS elektrochrominis atsakas yra aiškesnis ir pasiekiamas esant mažesnei įtampai. Tokiu atveju elektrinis laukas pasiskirsto tolygiau per visą aktyvų plotą, todėl pralaidumo pokytis yra ryškesnis ir labiau kontroliuojamas. Pavienio elektrodo konfigūracijoje elektrochrominis efektas yra labiau priklausomas nuo SSAIL elektrodų žingsnio ir kontakto geometrijos. Dėl mažesnio elektrodų tankio bei netolygesnio potencialo pasiskirstymo reikalingos didesnės įtampos, o kai kuriais atvejais įtampos didinimą riboja elektrolizės pradžia. Taigi, nors pavienio elektrodo konfigūracija parodo, kad elektrochrominis efektas gali būti pasiekiamas ir paprastesnėje elektrodų scheme, bet tinklelio tipo struktūra yra tinkamesnė stabilesniam ir tolygesniam PEDOT:PSS optinių savybių valdymui.



**34 pav.** „Pavienio“ elektrodo konfigūracija: PEDOT:PSS dangos optinio pralaidumo spektrai, esant skirtingoms įtampoms ir vario mikroelektrodų linijų atstumams.

### 3.4.3. PEDOT:PSS ant FTO spektrai

Šiame etape buvo tiriama „sumuštinio“ tipo struktūra, sudaryta iš dviejų skirtingų elektrodų ir dviejų elektrochrominių PEDOT:PSS sluoksnių. Vienoje pusėje naudotas SSAIL mikrostruktūrinis vario elektrodas su 350 μm atstumu tarp linijų, padengtas PEDOT:PSS danga, suformuota 1500 aps./min. sukimo greičiu. Kitoje pusėje naudotas FTO elektrodas, padengtas PEDOT:PSS danga, suformuota 750 aps./min. sukimo greičiu. Tarp elektrodų buvo naudojamas 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitas.

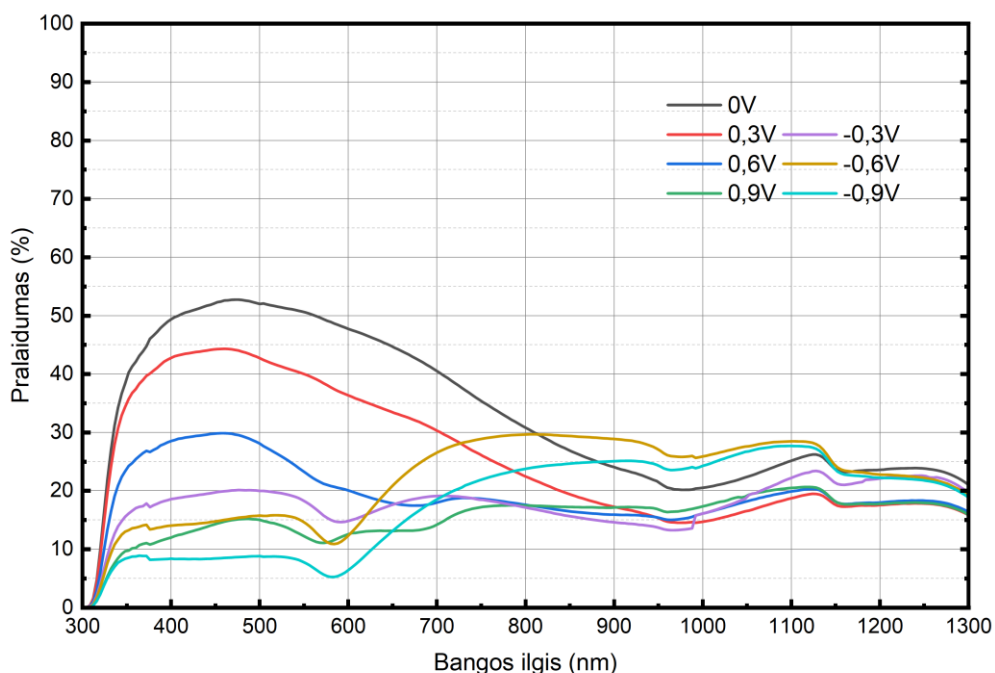
Iš 35 pav. spektro matyti, kad pradinėje būsenoje, esant 0 V įtampai, bandinio pralaidumas yra daug mažesnis nei ankstesnėse struktūrose (33 ir 34 pav.). Didžiausias pralaidumas stebėtas ties 400 - 500 nm bangos ilgiu: 50 %. Ilgesnių bangų srityje pralaidumas palaipsniui mažėja ir ties 900 - 1000 nm sumažėja iki maždaug 25 %. Mažesnis pradinis pralaidumas atsiranda dėl to, kad šviesa šioje struktūroje praeina per du PEDOT:PSS sluoksnius, FTO elektrodą, SSAIL mikroelektrodus ir elektrolitą, todėl bendri optiniai nuostoliai yra didesni.

Taikant įtampą, stebimas elektrochrominis efektas. Ties 0,3 V įtampa, pralaidumas regimojoje srityje sumažėja iki maždaug 35 - 40 %, o didinant įtampą iki 0,6 V ir 0,9 V pralaidumas krenta dar labiau. Esant 0,9 V įtampai, pralaidumas sumažėja iki maždaug 10 - 20 %. Dviejų PEDOT:PSS

sluoksnių sistema aktyviai reaguoja į taikomą potencialų skirtumą, o elektrochrominis pokytis yra stipresnis nei ankstesnėse konfigūracijose.

Vis dėlto šio bandinio stabilumas buvo prastesnis. Elektrochrominis efektas pasireiškė net esant mažesnėms įtampoms, tačiau kartu buvo stebimi degradacijos požymiai. Tai galėjo lemti plonesnis PEDOT:PSS sluoksnis ant SSAIL elektrodo, suformuotas 1500 aps./min. sukimo greičiu. Plonesnė danga gali būti jautresnė lokaliems elektrinio lauko netolygumams, jonų įsiterpimui ir sąveikai su elektrolitu, todėl esant taikomai įtampai ji gali greičiau prarasti pradinį optinį atsaką arba patirti negrįžtamus struktūrinius pokyčius. Taip pat degradacijai įtakos galėjo turėti dviejų PEDOT:PSS sluoksnių sąveika su rūgštiniu  $H_2SO_4$  elektrolitu.

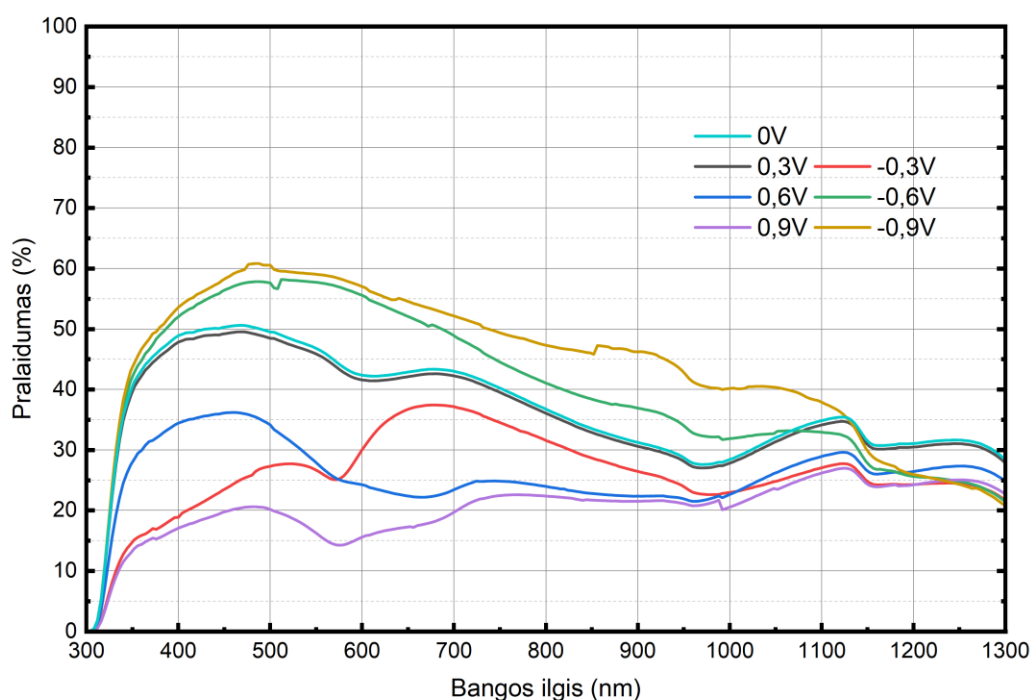
Apkeitus įtampos poliškumą, matomas dalinis pralaidumo atsistatymas. Neigiamų įtampų kreivės yra aukščiau negu labiausiai nuspalvintos teigiamos įtampos būsenoje, todėl PEDOT:PSS sluoksniuose vyksta grįžtami oksidacijos ir redukcijos procesai. Tačiau pralaidumas negrįžta iki pradinės 0 V vertės: net po poliškumo pakeitimo spektrai išlieka žemesni už pradinę kreivę. Elektrochrominis procesas šioje struktūroje yra tik iš dalies grįžtamas. Nepilnas atsistatymas gali būti susijęs su PEDOT:PSS degradacija, lėtesniu jonų persiskirstymu elektrolite, krūvio kaupimusi polimero sluoksniuose arba negrįžtamais pokyčiais PEDOT:PSS ir elektrodų sąsajose.



**35 pav.** „Sumuštinio“ konfigūracija: PEDOT:PSS dangų ant FTO stiklo, optinio pralaidumo spektrų priklausomybė nuo įtampos.

Taip pat išbandyta vieno sluoksnio konfigūracija, kurioje buvo naudotas tik vienas PEDOT:PSS sluoksnis, suformuotas 1500 aps./min. sukimo greičiu. Kadangi yra tik vienas EC

dangos sluoksnis, matomas didesnis pradinis pralaidumas esant  $-0,9\text{ V}$  - šviesa sklinda per mažesnę elektrochrominės medžiagos kiekį ir patiria mažesnius sugerties nuostolius. Lyginant su ankstesne dviejų PEDOT:PSS sluoksnių konfigūracija, vieno sluoksnio bandinyje elektrochrominis efektas yra šiek tiek silpnesnis. Taikant įtampą pralaidumas sumažėja, tačiau pokytis nėra toks ryškus kaip struktūroje su dviem aktyviais sluoksniais, kur pralaidumas krito iki mažesnių verčių. Apkeitus poliškumą, pralaidumas atsistato ir pasiekia didesnes vertes nei  $0\text{ V}$  atveju. Taigi ši struktūra pasižymi geresniu skaidrumu, bet mažesniu elektrochrominiu kontrastu negu dviejų PEDOT:PSS sluoksnių sistema.



**36 pav.** Vieno sluoksnio konfigūracija: PEDOT:PSS dangos ant FTO stiklo, optinio pralaidumo spektrų priklausomybė nuo įtampos.

#### 3.4.4. Volframo oksido vieno sluoksnio struktūrų spektrai

Po PEDOT:PSS struktūrų elektrochrominių matavimų taip pat buvo įvertintos  $\text{WO}_3$  dangos su SSAIL mikrostruktūriniais vario elektrodais. Matavimai atlikti su  $250\text{ }\mu\text{m}$  ir  $350\text{ }\mu\text{m}$  atstumais tarp vario linijų, naudojant  $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  elektrolitą. Šis elektrolitas pasirinktas todėl, kad  $\text{WO}_3$  elektrochrominis spalvinimas gali vykti į dangą įsiterpiant mažiems  $\text{H}^+$  jonams. Mažesnė,  $0,1\text{ M}$ , koncentracija pasirinkta siekiant sumažinti rūgštinės terpės agresyvumą vario elektrodams ir  $\text{WO}_3$  sluoksniui, tačiau kartu išlaikyti pakankamą protonų kiekį elektrochrominiam procesui sukelti.

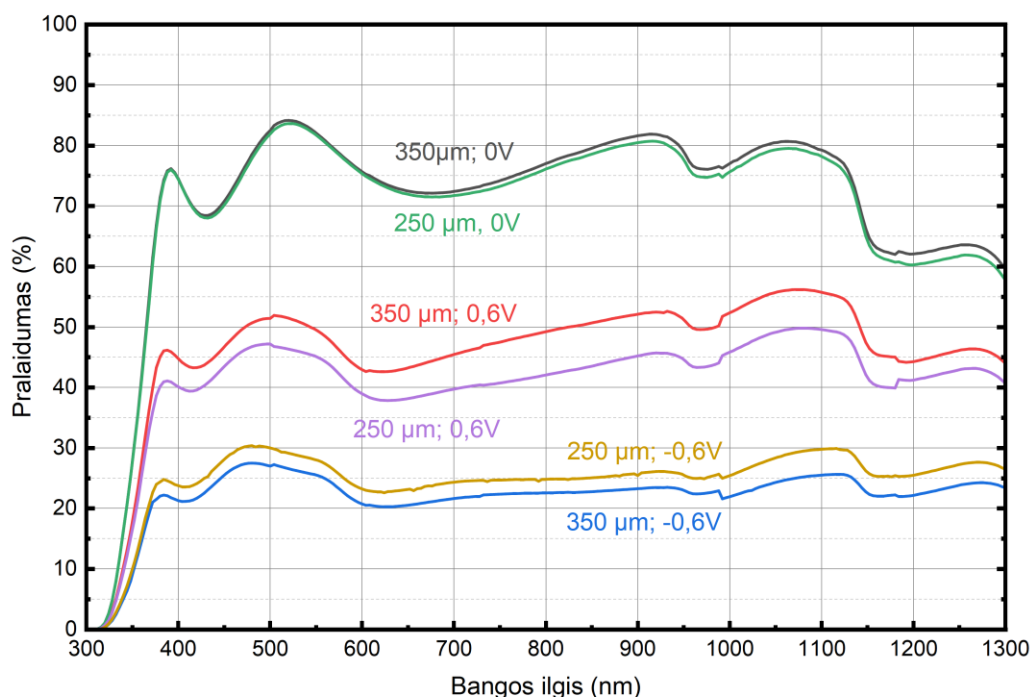
Iš pradinių  $0\text{ V}$  spektrų matyti, kad  $250\text{ }\mu\text{m}$  ir  $350\text{ }\mu\text{m}$  SSAIL elektrodų bandinių pralaidumo kreivės praktiškai sutampa. Regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje srityje abiejų bandinių

pralaidumas siekia apie 70 - 85 %, o spektrų forma išlieka labai panaši. Tai rodo, kad prieš įtampos taikymą skirtingas atstumas tarp vario linijų neturėjo reikšmingos įtakos WO<sub>3</sub> dangos optiniam atsakui. Pritaikius 0,6 V įtampą, abiejų bandinių pralaidumas sumažėjo: 350 μm bandinyje regimosios srities pralaidumas pakito iki 45 - 55 %, o 250 μm bandinyje: iki 40 - 50 %.

Šį pokytį vienareikšmiškai interpretuoti sudėtinga. Viena vertus, pralaidumo sumažėjimas gali būti siejamas su WO<sub>3</sub> elektrochrominiu spalvinimu, kai į dangą įsiterpia H<sup>+</sup> jonai ir elektronai, o dalis W<sup>6+</sup> jonų redukuojama iki W<sup>5+</sup> būsenos. Dėl to padidėja optinė sugertis ir danga patamsėja. Vizualiai įvertinus buvo matomas lango pamėlynavimas. Kita vertus, pralaidumo sumažėjimą galėjo lemti ir negrįžtami WO<sub>3</sub> dangos arba jos sąsajos su vario elektrodais pokyčiai rūgštinėje terpėje. Šią prielaidą sustiprina tai, kad pakeitus poliškumą pralaidumas neatsistatė, o priešingai - dar labiau sumažėjo.

WO<sub>3</sub> elektrochrominis atsakas yra lėtesnis negu PEDOT:PSS dangų atveju. PEDOT:PSS sluoksnyje optinis pokytis vyksta dėl krūvio būsenos kitimo laidžiojo polimero grandinėse, todėl pralaidumo pokytis pasireiškia gana greitai. WO<sub>3</sub> atveju spalvinimas priklauso nuo jonų difuzijos į oksido gardelę, todėl procesas yra lėtesnis ir labiau priklauso nuo dangos struktūros, tankio bei defektų. Dėl šios priežasties nebuvo galima ilgai išlaikyti pastovios įtampos matavimo metu. Įtampa taikoma maždaug 10 s, siekiant užfiksuoti pradinį lango tamsėjimą. Vis dėlto net ir toks trumpas įtampos taikymas rūgštinėje terpėje sukėlė negrįžtamą pralaidumo sumažėjimą.

Gauti rezultatai rodo, kad WO<sub>3</sub> vienasluoksnės struktūros su SSAIL vario elektrodais 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite nėra pakankamai stabilios. Nors pradinėje būsenoje abiem atvejais optinės savybės buvo labai panašios, po įtampos taikymo pralaidumas neatsistatė. Todėl tolimesniems WO<sub>3</sub> elektrochrominių struktūrų tyrimams reikėtų naudoti mažiau agresyvų elektrolitą, tiksliau kontroliuoti įtampos taikymo trukmę arba papildomai apsaugoti vario elektrodus nuo tiesioginio kontakto su rūgštine terpe.

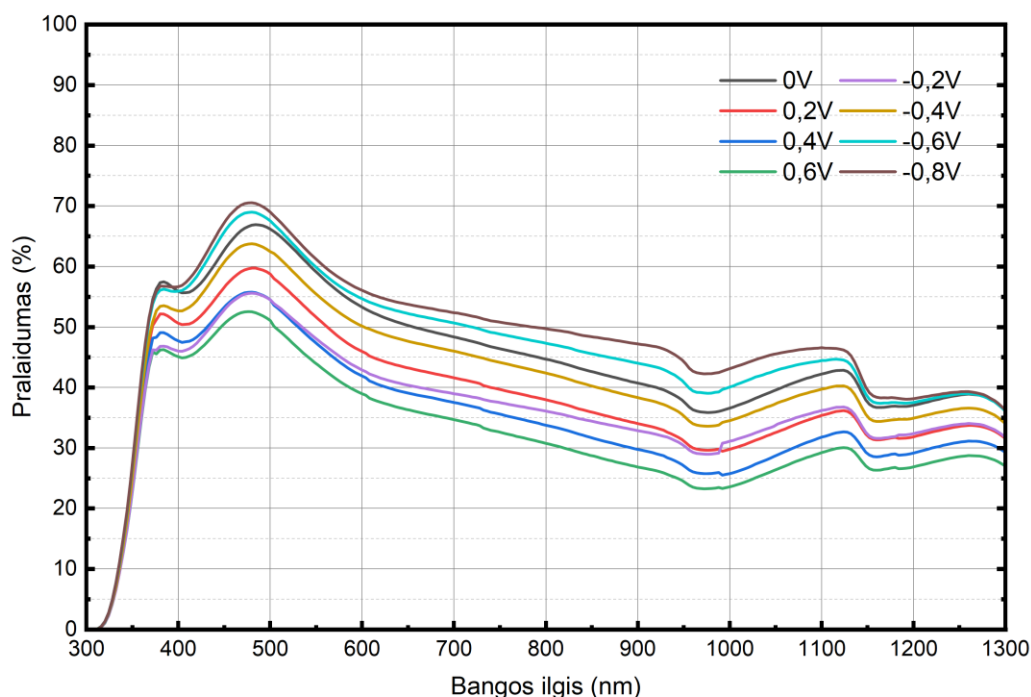


**37 pav.** Vieno sluoksnio konfigūracija: WO<sub>3</sub> dangos, optinio pralaidumo spektrai, esant skirtingoms įtampoms ir vario mikroelektrodų linijų atstumams.

### 3.4.5. WO<sub>3</sub> ir PEDOT:PSS kombinacija

Galiausiai buvo įvertinta kombinuota struktūra, kurioje ant WO<sub>3</sub> dangos papildomai buvo suformuotas PEDOT:PSS sluoksnis (1500 aps./min.). Tokia konfigūracija pasirinkta siekiant patikrinti, ar laidusis polimeras gali pagerinti elektrochrominį atsaką ir stabilumą, lyginant su vieno sluoksnio WO<sub>3</sub> struktūra. PEDOT:PSS sluoksnis gali atlikti papildomą krūvio pernašos ir jonų kompensavimo vaidmenį, todėl tikėtina, kad jis gali palengvinti optinio pralaidumo moduliaciją [65].

Iš pradinių 0 V spektrų matyti, kad kombinuotos WO<sub>3</sub>/PEDOT:PSS struktūros pralaidumas yra mažesnis negu vien WO<sub>3</sub> dangos atveju. Matomajame diapazone pralaidumas siekia 60 - 70 %. Ilgesnių bangų srityje pralaidumas palaipsniui mažėja ir artimojoje infraraudonojoje srityje siekia apie 35 - 45 %. Taikant teigiamą įtampą, pralaidumas mažėja. Didžiausias pralaidumo sumažėjimas stebimas esant 0,6 V įtampai: regimojoje srityje pralaidumas sumažėja iki maždaug 50 %, o IR - iki maždaug 25 - 35 %. Pakeitus poliškumą į neigiamą pusę, pralaidumas padidėja ir kai kuriose spektro srityse net viršija pradinę 0 V vertę. Esant -0,8 V įtampai, didžiausias pralaidumas regimojoje srityje pasiekia apie 70 %, o ties 700 - 1000 nm matomas aiškus pralaidumo atsistatymas. Tai rodo, kad, skirtingai nei vieno sluoksnio WO<sub>3</sub> struktūros atveju, kombinuota WO<sub>3</sub>/PEDOT:PSS danga pasižymi geresniu grįžtamumu.



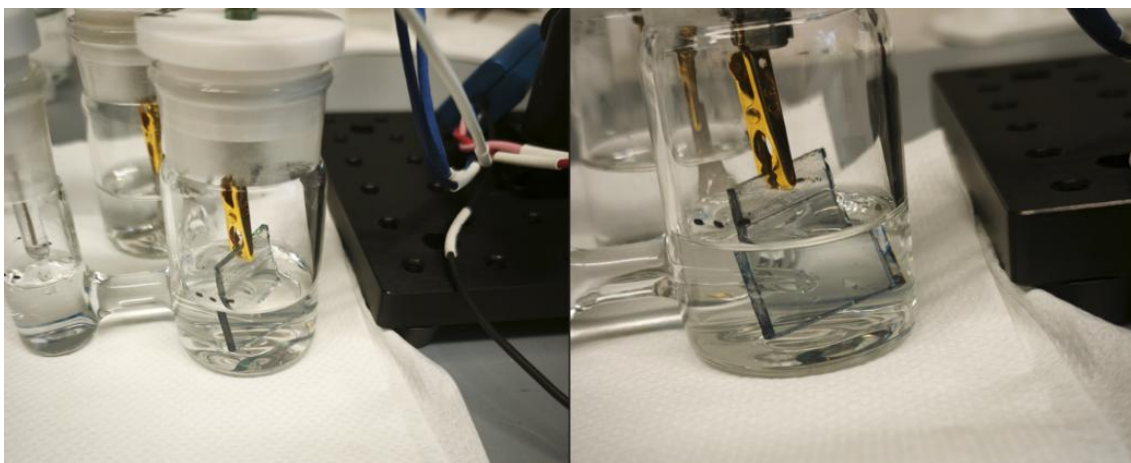
**38 pav.** Kombinuota konfigūracija: PEDOT:PSS danga su WO<sub>3</sub> ant vario mikroelektrodų, optinio pralaidumo spektrų priklausomybė nuo įtampos.

### 3.5. Voltamperiniai matavimai

Voltamperiniai matavimai buvo atlikti siekiant įvertinti tirtų elektrodų ir elektrochrominių dangų elektrocheminį atsaką. Kadangi elektrochrominis efektas yra susijęs su jonų ir elektronų pernaša, tokie matavimai leidžia nustatyti, kokiose potencialų srityse vyksta oksidacijos ir redukcijos procesai, kaip stipriai į juos įsitraukia aktyvioji danga ir ar šie procesai yra grįžtami. Ciklinės voltamperometrijos metu registruojama srovės priklausomybė nuo taikomo potencialo, todėl galima įvertinti ne tik elektrochrominės medžiagos aktyvumą, bet ir galimus šalutinius procesus: elektrolito skilimą, elektrodų koroziją ar dangos degradaciją [58].

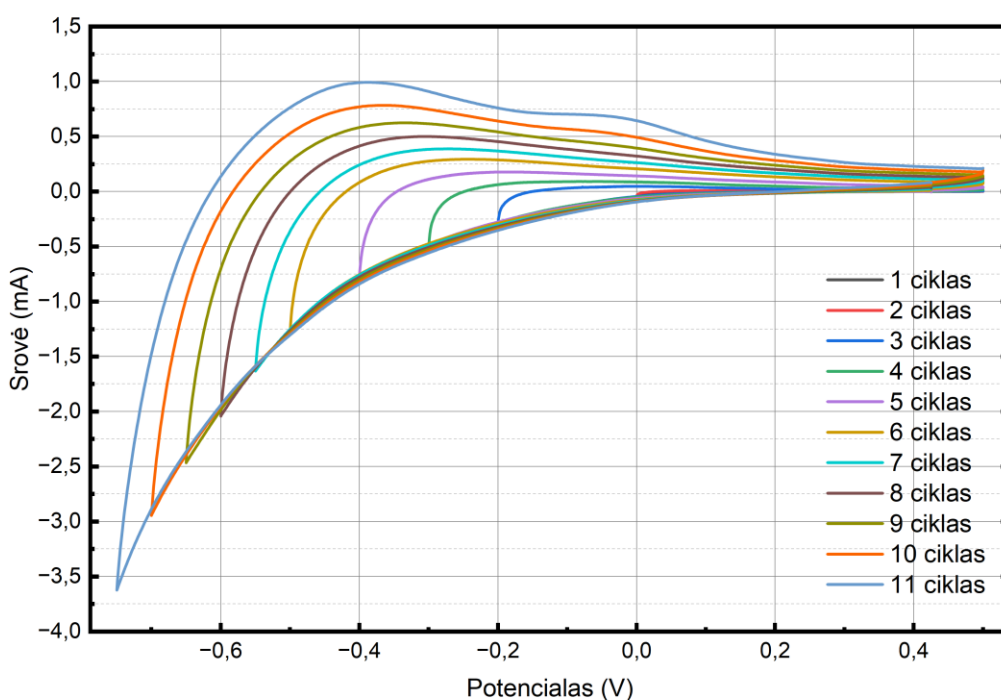
Pirmiausia voltamperiniai matavimai buvo atlikti FTO/WO<sub>3</sub> bandiniui, siekiant įvertinti, ar šiame potencialų intervale WO<sub>3</sub> sluoksnyje vyksta elektrocheminiai procesai, galintys lemti elektrochrominį atsaką. Ciklinės voltamperometrijos metu tiesiogiai nėra matuojamas dangos spalvos pokytis - registruojama srovė, atsirandanti keičiant potencialą. Vis dėlto WO<sub>3</sub> elektrochrominis spalvinimas yra susijęs su elektronų ir H<sup>+</sup> jonų įsiterpimu į oksido sluoksnį, todėl srovės pokyčiai leidžia spręsti apie galimą elektrochrominę reakciją.





**39 pav.** Ant FTO stiklo suformuotos  $\text{WO}_3$  dangos spalvos kitimas voltamperinio matavimo metu. Stikliuko dydis  $25 \times 25$  mm.

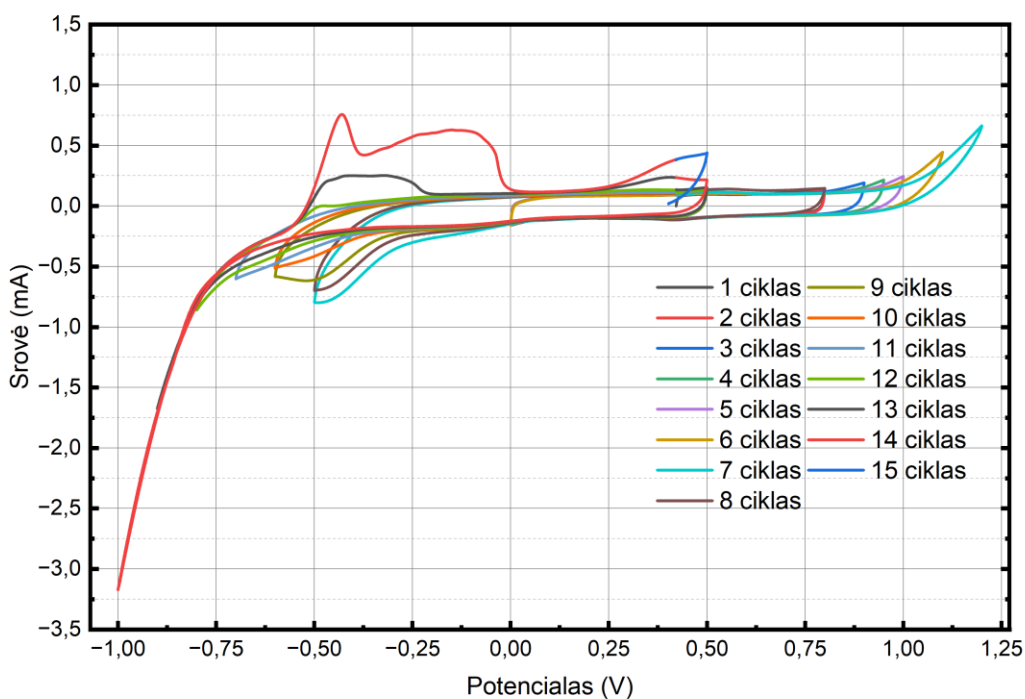
Iš 40 pav. matyti, kad neigiamų potencialų srityje srovė tampa katodinė ir didėja iki kelių miliamperų. Ši sritis gali būti siejama su  $\text{WO}_3$  redukcija, kai į sluoksnį įsiterpia  $\text{H}^+$  jonai ir elektronai, o dalis  $\text{W}^{6+}$  jonų redukuojama iki  $\text{W}^{5+}$  būsenos. Tokiu atveju formuojasi  $\text{H}_x\text{WO}_3$  būseną, kuriai būdingas  $\text{WO}_3$  dangos patamsėjimas [9, 26]. Grįžtant potencialui į teigiamą pusę, kreivė pereina į anodinės srovės sritį. Tai rodo priešingos krypties procesą - dalinį jonų pašalinimą iš  $\text{WO}_3$  sluoksnio ir  $\text{W}^{5+}$  oksidaciją atgal į  $\text{W}^{6+}$  būseną, kuris turėtų būti susijęs su dangos balinimusi. Didinant įtampą vizualiai buvo matomas (39 pav.) elektrochrominis efektas. Katodinė srovė didėja, o kreivės atsikartoja didinant ciklų skaičių - nepastebėta reikšmingų degradacijos požymių.



**40 pav.** Ant FTO stiklo suformuotos  $\text{WO}_3$  dangos ciklinės voltamperinės kreivės.

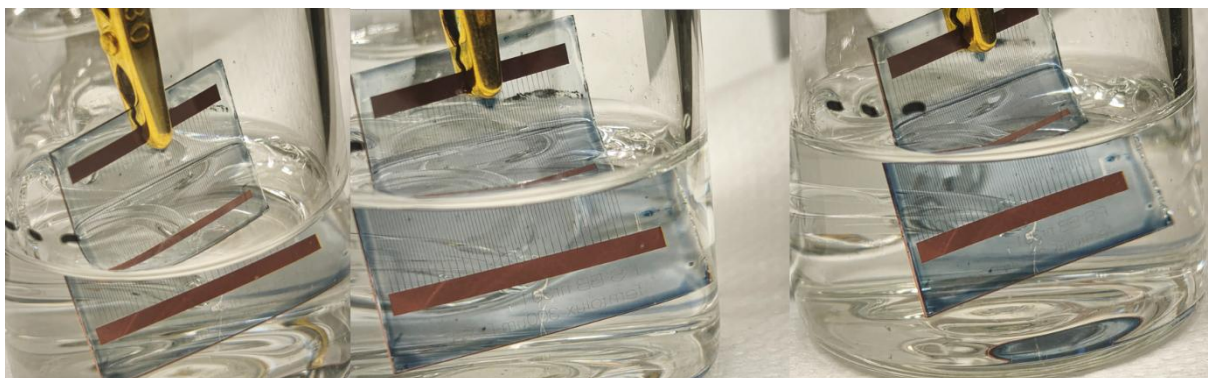
Toliau buvo matuojamos FTO/PEDOT:PSS bandinio voltamperinės kreivės. Iš 41 pav. matyti, kad pradinuose cikluose kreivės kinta gana nuosekliai ir iš esmės atsikartoja didinant taikomą potencialų intervalą. Tai rodo, kad mažesnių potencialų srityje PEDOT:PSS sluoksnis išlaiko elektrocheminį aktyvumą, o srovės pokyčiai gali būti siejami su grįžtamais PEDOT:PSS oksidacijos ir redukcijos procesais.

Pasiekus didesnius potencialus kreivių pobūdis pradeda keistis. Iki maždaug  $-0,8$  V potencialo atsakas dar išlieka gana stabilus, tačiau ties 13 ciklu, peržengus šią ribą, matomi degradacijos požymiai: kreivės forma pakinta, o katodinėje srityje pradeda ryškiai didėti srovė. Tai rodo, kad bandinyje prasideda ne tik PEDOT:PSS krūvio būsenos kitimas, bet ir negrįžtami elektrocheminiai procesai, galintys pažeisti polimero sluoksnį. Pasiekus apie  $-1$  V potencialą, bandinio degradacija tampa dar ryškesnė. Katodinė srovė padidėja iki maždaug  $3$  mA, o voltamperinės kreivės struktūra stipriai pasikeičia. Toks staigus srovės padidėjimas rodo, kad potencialų intervalas tampa per platus stabiliai FTO/PEDOT:PSS struktūrai, todėl gali vykti elektrolito skilimas, polimero peroksidacija arba kiti negrįžtami procesai.



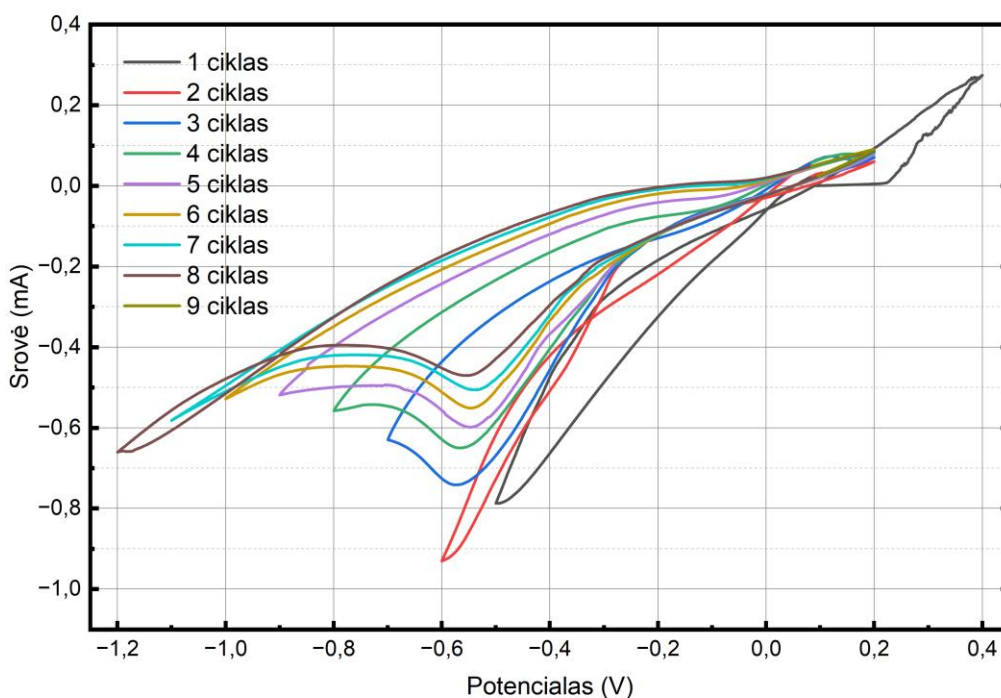
**41 pav.** Ant FTO stiklo suformuotos PEDOT:PSS dangos ciklinės voltamperinės kreivės.

Galiausiai buvo tirtos  $\text{WO}_3$  dangos, suformuotos ant vario mikroelektrodų. Gautos voltamperinės kreivės pateiktos 43 pav. Pradinuose cikluose kreivių forma išlieka panaši: didėjant neigiamam potencialui, srovė tampa katodinė, o grįžtant potencialui į teigiamą pusę ji palaipsniui artėja prie nulio.



**42 pav.** Ant mikrostruktūrinių vario elektrodų suformuoto  $\text{WO}_3$  bandinio spalvos kitimas voltamperinio matavimo metu. Stikliuko dydis  $25 \times 25$  mm.

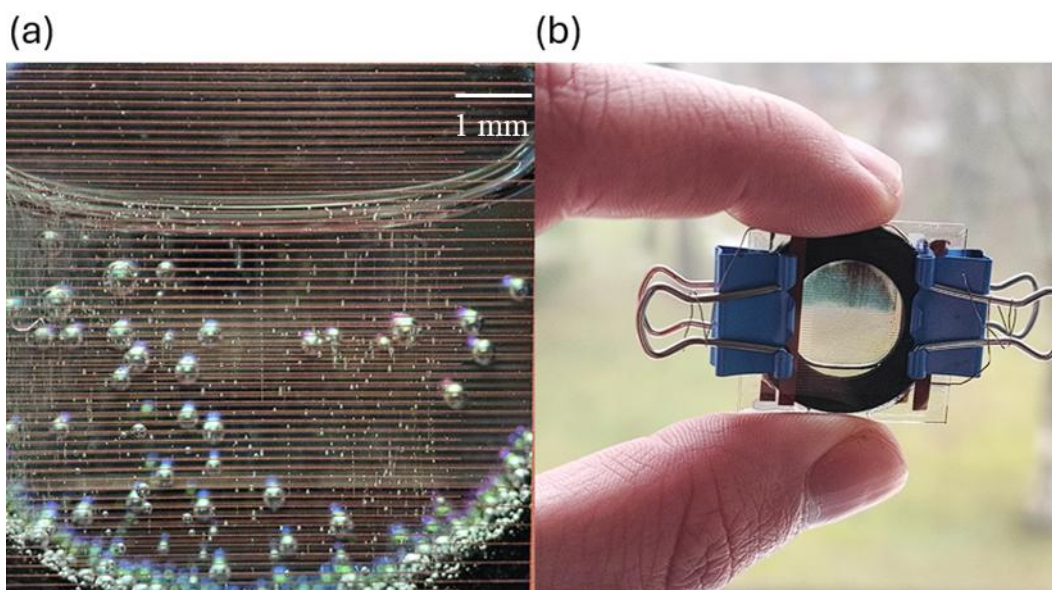
Tačiau pasiekus apie -1,2 V potencialą (8 ciklas), kreivės forma pastebimai pakinta: katodinė šaka tampa labiau išsitiesusi, o grįžtamoji kreivės dalis nebesutampa su ankstesniais ciklais. Vizualiai buvo galima įžvelgti burbuliukų formavimąsi elektrolite, todėl tai leidžia manyti, kad šiame potencialų intervale pasiekiamas įtampos slenkstis, nuo kurio prasideda papildomi elektrocheminiai arba negrįžtami procesai [58].



**43 pav.** Ant mikrostruktūrinių vario elektrodų suformuoto  $\text{WO}_3$  bandinio ciklinės voltamperinės kreivės.

### 3.6. Elektrolito įtaka

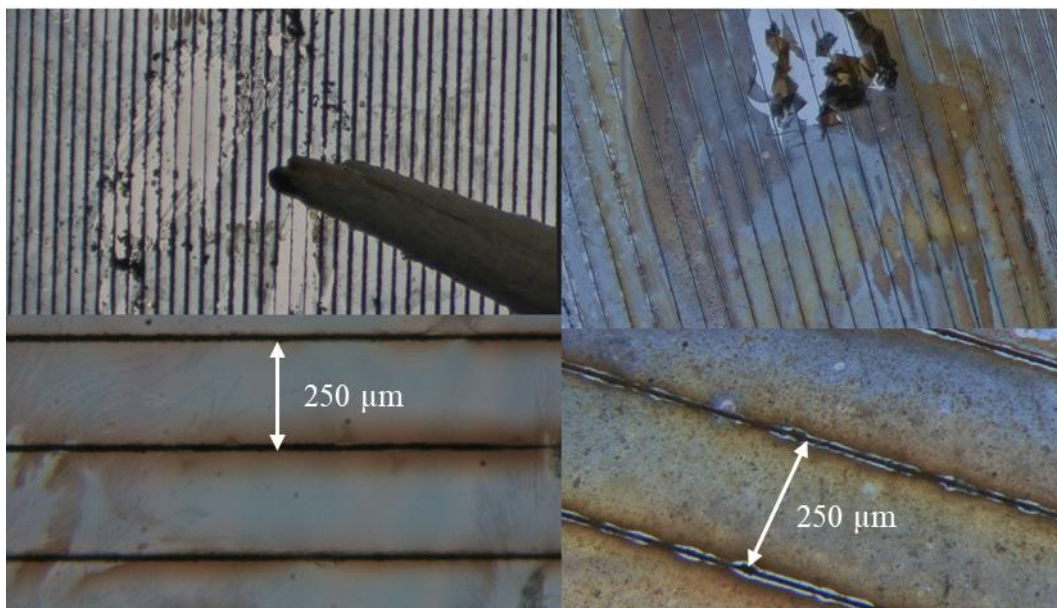
Tinkamo elektrolito parinkimas buvo aktualus viso tyrimo metu. Darbo metu daugiausia naudotas protoninis elektrolitas turi pakankamai žemą elektrolizės slenkstį [49]. Norint pasiekti ryškesnį elektrochrominį efektą reikia didinti įtampą, bet tokiu atveju greitai pasiekiamą elektrolizės riba, skysčio garavimas bei viso lango degradacija. Kai kuriais atvejais pilnas spalvinimo ir balinimo atsakas nebuvo pasiektas, tačiau potencialo toliau didinti nebuvo galima dėl prasidedančių šalutinių elektrocheminių procesų. Skystieji elektrolitai elektrochrominėse sistemose gali pasižymėti geru joniniu laidumu, tačiau jų praktinį taikymą riboja nuotėkio, garavimo, sandarinimo ir ilgalaikio stabilumo problemos [66].



**44 pav.** Matavimo metu įvykusi bandinio degradacija: (a) elektrolito virimas pasiekus elektrolizę; (b) degradavusi danga, kurioje susidarė burbulas.

Taip pat buvo mėginta volframo oksido bei  $\text{LiClO}_4$  kombinacija su SSAIL elektroda. Tačiau vizualiai įvertintos spalvinimo ir balinimo reakcijos vykdavo labai lėtai [9, 22]. Įtampą reikėjo laikyti net keletą minučių, kad būtų galima pamatyti pralaidumo pokytį. Mikroskopinė analizė parodė vario jonų migraciją (45 pav.). Tipinės volframo oksido elektrochrominės reakcijos yra tamsiai mėlynos, bet nuotraukoje matomas variui būdingas rausvai oranžinis atspalvis. Įdomu tai, kad ši reakcija buvo grįžtama - apkeitus įtampos poliškumą ir taip pat palaukus gana ilgai, bandinys balinosi. Taip pat buvo galima gana lengvai  $\text{WO}_3$  dangą nutrinti mediniu krapštuku - kas nėra būdinga šiai dangai.





**45 pav.** Volframo oksido su  $\text{LiClO}_4$  bandinio nuotraukos per mikroskopą: danga sureagavo su elektrolitu ir degradavo.

Net ir kokybiškiausiai pagaminti prototipiniai išmanieji langai, pasižymėję aiškiu elektrochrominiu atsaku ir minimaliu burbuliukų kiekiu „sumuštinio“ tipo struktūros sandūroje, demonstravo ribotą ilgalaikį stabilumą. Kai kuriais atvejais, nepavykus visų matavimų atlikti tą pačią dieną ir bandinį palikus laboratorijoje per naktį, kitą dieną jis jau nebereagavo į taikomą įtampą, o elektrochrominė danga buvo degradavusi. Taip pat pastebėta, kad įrenginio veikimui neigiamą poveikį gali turėti net ir trumpalaikės, momentinės įtampos fluktuacijos (žr. 33 pav., 250  $\mu\text{m}$  atvejį). Pavyzdžiui, įjungiant įtampos generatorių, jo išėjime trumpam gali susidaryti padidėjusios įtampos impulsas, siekiantis iki 3 V. Nors toks impulsas trunka labai trumpai, jo gali pakakti elektrochrominio lango degradacijai sukelti. Tokiais atvejais bandinys vizualiai gali atrodyti nepažeistas, tačiau funkcionaliai tampa neaktyvus ir nebereaguoja į toliau taikomą įtampą.

## Išvados

1. Keičiant mikrostruktūrinių vario elektrodų linijų atstumą nuo 200 iki 350  $\mu\text{m}$ , optinis pralaidumas padidėjo iki 86 %. PEDOT:PSS pralaidumas priklausė nuo dengimo greičio: 1500 aps./min. bandinys siekė ~80 % regimojoje ir ~65 % IR diapazone.  $\text{WO}_3$  dangų pralaidumas dėl interferencijos kito nuo 65 % ties 650 nm iki 92 % ties 1000 nm.
2. Visi tirti bandiniai su mikrostruktūriniais vario elektrodais keitė optinį pralaidumą veikiant įtampai. Optimaliausias atsakas gautas PEDOT:PSS „sumuštinio“ struktūroje: pritaikius 1,1 V, ties 650 nm pralaidumas sumažėjo iki 25 %, o pakeitus poliškumą atsistatė iki 55 %.
3. Elektrolito sudėtis reikšmingai veikė elektrochrominį atsaką ir stabilumą.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolite  $\text{WO}_3$  spalvos pokytis vyko per ~60 s, o PEDOT:PSS reagavo per kelias sekundes, tačiau ties 1,5 V pasireiškė elektrolizė ir dangos degradacija.  $\text{LiClO}_4$  elektrolite atsakas buvo lėtesnis ir stebėta vario jonų migracija.
4. Voltamperiniai matavimai parodė, kad dangų stabilumą riboja taikomas potencialų intervalas.  $\text{WO}_3/\text{SSAIL}$  optimizuota struktūra išliko stabili iki -1,2 V, o PEDOT:PSS iki -0,8 V; priartėjus prie -1 V išryškėjo degradacijos požymiai.

## Literatūros sąrašas

- [1] IEA, Energy Efficiency 2024, International Energy Agency, Paris, 2024. <https://www.iea.org/reports/energy-efficiency-2024>
- [2] World Meteorological Organization, State of the Global Climate 2024, WMO, 2025.
- [3] Hamlington, B. D., Bellas-Manley, A., Willis, J. K., Fournier, S., Vinogradova, N., Nerem, R. S., Piecuch, C. G., Thompson, P. R., Kopp, R. E. “The rate of global sea level rise doubled during the past three decades.” *Communications Earth & Environment*, vol. 5, 601, 2024. DOI: 10.1038/s43247-024-01761-5.
- [4] IPCC, Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers. Cambridge University Press, 2021. DOI: 10.1017/9781009157896.
- [5] UNEP and GlobalABC, Global Status Report for Buildings and Construction 2024/2025, United Nations Environment Programme, 2025.
- [6] Australian Government, YourHome: Glazing, Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water.
- [7] Wu, S., Sun, H., Duan, M., Mao, H., et al. “Applications of thermochromic and electrochromic smart windows: Materials to buildings.” *Cell Reports Physical Science*, vol. 4, 101370, 2023. DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101370.
- [8] Granqvist, C. G., Arvizu, M. A., Bayrak Pehlivan, İ., Qu, H.-Y., Wen, R.-T., Niklasson, G. A. “Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review.” *Electrochimica Acta*, vol. 259, pp. 1170–1182, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.169.
- [9] Niklasson, G. A., Granqvist, C. G. “Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these.” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 127–156, 2007. DOI: 10.1039/B612174H.
- [10] Wang, Z., Liu, R. “PEDOT:PSS-based electrochromic materials for flexible and stretchable devices.” *Materials Today Electronics*, vol. 4, 100036, 2023. DOI: 10.1016/j.mtelec.2023.100036.
- [11] Ratautas, K., Jagminienė, A., Stankevičienė, I., Sadauskas, M., Norkus, E., Račiukaitis, G. “Evaluation and optimisation of the SSAIL method for laser-assisted selective electroless copper deposition on dielectrics.” *Results in Physics*, vol. 16, 102943, 2020. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.102943.
- [12] Sharma, S., Shriwastava, S., Kumar, S., Bhatt, K., Tripathi, C. C. “Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices.” *Opto-Electronics Review*, vol. 26, no. 3, pp. 223–235, 2018. DOI: 10.1016/j.opelre.2018.06.004.

- [13] Hecht, E. Optics, 5th ed. Pearson Education, 2017.
- [14] Fox, M. Optical Properties of Solids, 2nd ed. Oxford University Press, 2010.
- [15] Byonoy. “Understanding OD, Absorbance & Transmittance in Spectrophotometry.”  
<https://byonoy.com/journal/understanding-od-absorbance-transmittance-spectrophotometry/>
- [16] Dressel, M., Grüner, G. Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. Cambridge University Press, 2002. DOI: 10.1017/CBO9780511606168.
- [17] Rumpf, R. C. “Lecture 2 — Lorentz and Drude Models.” ECE 5322, 21st Century Electromagnetics, 2016.  
<https://empossible.net/wp-content/uploads/2018/03/Lecture-2-Lorentz-and-Drude-models.pdf>
- [18] Massachusetts Institute of Technology. The Lorentz Oscillator and its Applications. MIT OpenCourseWare, 6.007 Electromagnetic Energy: From Motors to Lasers, Spring 2011.
- [19] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 8th ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [20] Physics Stack Exchange. “Understanding the collisions of electrons and ion cores in the Drude model.”  
<https://physics.stackexchange.com/questions/410821/understanding-the-collisions-of-electrons-and-ion-cores-in-the-drude-model>
- [21] EE Power. “Semiconductor Basics: Energy Band Structures in Solids.”  
<https://eepower.com/technical-articles/semiconductor-basics-energy-band-structures-in-solids/>
- [22] Baetens, R., Jelle, B. P., Gustavsen, A. “Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review.” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, no. 2, pp. 87-105, 2010. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.08.021.
- [23] Ke, Y., Chen, J., Lin, G., Wang, S., Zhou, Y., Yin, J., Lee, P. S., Long, Y. “Smart Windows: Electro-, Thermo-, Mechano-, Photochromics, and Beyond.” Advanced Energy Materials, vol. 9, no. 39, 1902066, 2019. DOI: 10.1002/aenm.201902066.
- [24] Jiang, C., He, L., Xuan, Q., Liao, Y., Dai, J.-G., Lei, D. “Phase-change VO<sub>2</sub>-based thermochromic smart windows.” Light: Science & Applications, vol. 13, Article 255, 2024. DOI: 10.1038/s41377-024-01560-9.
- [25] Chang, T., Cao, X., Bao, S., Ji, S., Luo, H., Jin, P. “Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application.” Advances in Manufacturing, vol. 6, pp. 1–19, 2018. DOI: 10.1007/s40436-017-0209-2.
- [26] Dürr, H., Bouas-Laurent, H. (eds.). Photochromism: Molecules and Systems. Elsevier, 2003.
- [27] Crano, J. C., Guglielmetti, R. J. (eds.). Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Volume 1: Main Photochromic Families. Plenum Press, New York, 1999.



- [28] Rad, J. K., Balzade, Z., Mahdavian, A. R. "Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices." *Progress in Organic Coatings*, vol. 163, 106634, 2022. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106634.
- [29] Siddiqui, K. M., Corthey, G., Hayes, S. A., Rossos, A., Badali, D. S., Xian, R., Murphy, R. S., Whitaker, B. J., Miller, R. J. D. "Synchronised photoreversion of spirooxazine ring opening in thin crystals to uncover ultrafast dynamics." *CrystEngComm*, vol. 18, no. 38, pp. 7212–7216, 2016. DOI: 10.1039/C6CE01049K.
- [30] Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007. DOI: 10.1017/CBO9780511550959.
- [31] Brzezicki, M. "A Systematic Review of the Most Recent Concepts in Smart Windows Technologies with a Focus on Electrochromics." *Sustainability*, vol. 13, no. 17, 9604, 2021. DOI: 10.3390/su13179604.
- [32] Mortimer, R. J. "Electrochromic Materials." *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 241–268, 2011. DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100344.
- [33] Yao, Y., Sang, D., Zou, L., Wang, Q., Liu, C. "A Review on the Properties and Applications of WO<sub>3</sub> Nanostructure-Based Optical and Electronic Devices." *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, 2136, 2021. DOI: 10.3390/nano11082136.
- [34] Olejníček, J., et al. "WO<sub>3</sub> and WO<sub>3-x</sub> thin films prepared by DC hollow cathode plasma jet sputtering." *Vacuum*, vol. 198, 110861, 2022. DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110861.
- [35] Rojas-González, E. A., Niklasson, G. A. "Differential coloration efficiency of electrochromic amorphous tungsten oxide as a function of intercalation level: Comparison between theory and experiment." *Journal of Applied Physics*, vol. 127, 205101, 2020. DOI: 10.1063/5.0010044.
- [36] Gu, X., Lin, S., Qi, K., Yan, Y., Li, R., Popkov, V., Almjashveva, O. "Application of tungsten oxide and its composites in photocatalysis." *Separation and Purification Technology*, vol. 345, Article 127299, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127299.
- [37] Zhang, Y., Liang, X., Jiang, T., Liu, H., Fu, Y., Zhang, D., Geng, Z. "Amorphous/crystalline WO<sub>3</sub> dual phase laminated films: Fabrication, characterization and evaluation of their electrochromic performance for smart window applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 244, 111820, 2022. DOI: 10.1016/j.solmat.2022.111820.
- [38] Ramana, C. V., Utsunomiya, S., Ewing, R. C., Julien, C. M., Becker, U. "Structural Stability and Phase Transitions in WO<sub>3</sub> Thin Films." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 21, pp. 10430–10435, 2006. DOI: 10.1021/jp056664i.

- [39] Fan, X., et al. “PEDOT:PSS materials for optoelectronics, thermoelectrics and energy storage.” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 11, pp. 19413–19464, 2023. DOI: 10.1039/D3TA03213B.
- [40] Modarresi, M., et al. “Why does solvent treatment increase the conductivity of PEDOT:PSS?” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, pp. 21379–21387, 2022. DOI: 10.1039/D2CP02655D.
- [41] Shahrim, N. A. A., Ahmad, Z., Azman, A., et al. “Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement.” *Materials Advances*, vol. 2, pp. 7118–7138, 2021. DOI: 10.1039/D1MA00290B.
- [42] Kalagi, S. S., Patil, P. S. “Secondary electrochemical doping level effects on polaron and bipolaron bands evolution in PEDOT:PSS films.” *Synthetic Metals*, vol. 220, pp. 661–666, 2016. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.08.009.
- [43] Song, M., Gong, C., Liu, X. “3D Printed PEDOT:PSS Flexible Electrochromic Devices for Patterned Displays.” *Journal of Polymer Materials*, vol. 42, no. 1, pp. 111–123, 2025. DOI: 10.32604/jpm.2024.057957.
- [44] Buch, V. R., Chawla, A. K., Rawal, S. K. “Review on electrochromic property for WO<sub>3</sub> thin films using different deposition techniques.” *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 6, pp. 1429–1437, 2016. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.04.025.
- [45] Kelly, P. J., Arnell, R. D. “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [46] Denton Vacuum. “See all the cathode options for magnetron sputtering.” 2024. <https://www.dentonvacuum.com/blog/cathode-options-for-magnetron-sputtering/>
- [47] N'Djoré, K. B. J. I., et al. “Tuning the Electrical Properties of Tungsten Oxide Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering.” *Coatings*, vol. 12, no. 2, 274, 2022. DOI: 10.3390/coatings12020274.
- [48] Butt, M. A. “Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration.” *Coatings*, vol. 12, no. 8, 1115, 2022. DOI: 10.3390/coatings12081115.
- [49] Zabihi, F., Xie, Y., Gao, S., Eslamian, M. “Morphology, conductivity, and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films deposited by spin and spray coating.” *Applied Surface Science*, vol. 338, pp. 163–177, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.128.

- [50] Gogoi, B., et al. “Ultrafast and Large-Scale Fabrication of PEDOT:PSS Nanofilms Using Electrical-Field-Assisted Direct Ink Deposition.” *Molecules*, vol. 28, no. 16, 5989, 2023. DOI: 10.3390/molecules28165989.
- [51] Academia.edu. “Figure 17: Schematic illustration of spin coating, blade coating, slot-die coating, inkjet printing, and spray coating techniques for perovskite film deposition.” <https://www.academia.edu/figures/12941181/figure-17-schematic-illustration-of-spin-coating-blade>
- [52] Patel, J., Sharme, R. K., Quijada, M. A., Rana, M. M. “A Review of Transparent Conducting Films (TCFs): Prospective ITO and AZO Deposition Methods and Applications.” *Nanomaterials*, vol. 14, no. 24, Article 2013, 2024. DOI: 10.3390/nano14242013.
- [53] Wen, H., et al. “Advancements in Transparent Conductive Oxides for Optoelectronic Applications.” *Materials*, vol. 17, no. 8, 1963, 2024. DOI: 10.3390/ma17081963.
- [54] van de Groep, J., Spinelli, P., Polman, A. “Transparent conducting silver nanowire networks.” *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, pp. 3138–3144, 2012. DOI: 10.1021/nl301045a.
- [55] Ratautas, K. Laser-assisted formation of electro-conductive circuit traces on dielectrics. Doctoral dissertation, Vilnius University, 2019.
- [56] Sadauskas, M., Vrubliauskaitė, V., Kvietkauskas, E., Stankevičienė, I., Balkauskas, D., Trusovas, R., Belosludtsev, A., Ratautas, K. “Laser-induced microscale copper trace deposition on glass and PET substrates.” *Optics & Laser Technology*, vol. 181, 111879, 2025. DOI: 10.1016/j.optlastec.2024.111879.
- [57] EKSPLA. “Selective Surface Activation Induced by Laser - SSAIL.” Prieiga internete: <https://ekspla.com/applications/material-processing-femtosecond-lasers/other-materials/selective-surface-activation-induced-by-laser-ssail/>
- [58] Bard, A. J., Faulkner, L. R., White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 3rd ed. Wiley, 2022.
- [59] Wang, Y., et al. “Fabrication of metal mesh flexible transparent electrodes and heaters by a cost-effective method based on ultrafast laser direct writing.” *Optics & Laser Technology*, vol. 138, 106872, 2021. DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106872.
- [60] Calnan, S., Tiwari, A. N. “High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells.” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 7, pp. 1839–1849, 2010. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.044.
- [61] Joseph, S., et al. “Infrared transparency and electrical conductivity of non-stoichiometric indium tin oxide thin films.” *Materials Science and Engineering B*, vol. 177, no. 15, pp. 1112–1117, 2012. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.05.020

- [62] Chananonwathorn, C., Pudwat, S., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limnontakul, P., Salawan, C., Aiempnanakit, K. “Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO<sub>3</sub> Films.” *Procedia Engineering*, vol. 32, pp. 752–758, 2012. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.02.008.
- [63] Gillet, M., Lemire, C., Gillet, E., Aguir, K. “The role of surface oxygen vacancies upon WO<sub>3</sub> conductivity.” *Surface Science*, vol. 532–535, pp. 519–525, 2003. DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00477-1.
- [64] Li, J., Unal, E., Pelton, M., Nia, B. A., D’Urso, B. “Study of conductive polymer PEDOT:PSS for infrared plasmonics.” *Optical Materials Express*, vol. 9, no. 11, pp. 4474–4482, 2019. DOI: 10.1364/OME.9.004474.
- [65] Ling, H., Liu, L., Lee, P. S., Mandler, D., Lu, X. “Layer-by-Layer Assembly of PEDOT:PSS and WO<sub>3</sub> Nanoparticles: Enhanced Electrochromic Coloration Efficiency and Mechanism Studies by Scanning Electrochemical Microscopy.” *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 57–65, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.121.
- [66] Alesanco, Y., Viñuales, A., Rodriguez, J., Tena-Zaera, R. “All-in-One Gel-Based Electrochromic Devices: Strengths and Recent Developments.” *Materials*, vol. 11, no. 3, 414, 2018. DOI: 10.3390/ma11030414.

# Santrauka

## Elektrochrominių dangų su mikrostruktūriniais vario elektrodais tyrimas išmaniųjų langų taikymui

Titas Tamošauskas

Didėjantis energijos poreikis ir pastatų energinio efektyvumo iššūkiai skatina ieškoti sprendimų, leidžiančių valdyti pro langus patenkančios šviesos ir šilumos kiekį. Viena perspektyviausių krypčių yra elektrochrominiai išmanieji langai, kurių optinis pralaidumas keičiamas taikant elektrinę įtampą. Šiame darbe tirti SSAIL technologija pagaminti vario elektrodai su  $\text{WO}_3$  ir PEDOT:PSS elektrochrominėmis dangomis.

Darbo metu ištirtos SSAIL elektrodų optinės savybės,  $\text{WO}_3$  dangų formavimo sąlygų įtaka, PEDOT:PSS dangų pralaidumas bei skirtingų elektrochrominių struktūrų atsakas taikant įtampą.  $\text{WO}_3$  dangos buvo formuojamos magnetroninio dulkinimo būdu, keičiant deguonies srautą, o PEDOT:PSS dangos dengtos sukimo centrifugoje metodu. Papildomai atlikti cikliniai voltamperiniai matavimai, leidę įvertinti dangų elektrocheminį aktyvumą ir degradacijos požymius.

Nustatyta, kad SSAIL mikrostruktūriniai vario elektrodai pasižymi pakankamai dideliu optiniu pralaidumu ir gali būti naudojami elektrochrominių langų struktūroms formuoti.  $\text{WO}_3$  dangų atveju parodyta, kad didesnis deguonies srautas magnetroninio dulkinimo metu leidžia gauti skaidresnes dangas, o PEDOT:PSS dangų optinės savybės priklauso nuo sluoksnio storio ir formavimo sąlygų.

Elektrochrominiai matavimai parodė, kad prototipiniai langai su SSAIL elektrodais veikė ir demonstravo pralaidumo pokytį taikant įtampą. Optimaliausias atsakas gautas PEDOT:PSS „sumuštinio“ tipo struktūrose, kuriose pakeitus poliškumą pralaidumas atsistatė.  $\text{WO}_3$  vieno sluoksnio struktūros  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolite buvo mažiau stabilios - pralaidumas neatsistatė, o dalis bandinių degradavo. Kombinuota  $\text{WO}_3$ /PEDOT:PSS struktūra pasižymėjo geresniu grįžtamumu negu vien  $\text{WO}_3$  danga.

Darbo rezultatai parodė, kad SSAIL mikrostruktūriniai vario elektrodai yra perspektyvūs elektrochrominių išmaniųjų langų prototipams, tačiau praktiniam taikymui būtina optimizuoti elektrolitą, potencialų intervalą ir vario elektrodų apsaugą nuo degradacijos.

## Summary

### **Investigation and analysis of electrochromic coatings with microstructured copper electrodes for smart window technologies**

Titas Tamošauskas

Increasing demand for energy and the need to improve building efficiency encourage the development of smart window technologies that can control light and heat entering buildings. Electrochromic windows are a promising solution because their optical transmittance can be changed by applying electrical voltage. In this work, microstructured copper electrodes fabricated using SSAIL technology were investigated with  $\text{WO}_3$  and PEDOT:PSS electrochromic coatings.

The optical properties of SSAIL electrodes,  $\text{WO}_3$  deposition conditions, PEDOT:PSS transmittance, and the voltage-dependent response of different structures were evaluated.  $\text{WO}_3$  coatings were deposited by magnetron sputtering with different oxygen flow rates, while PEDOT:PSS coatings were formed by spin coating. Cyclic voltammetry measurements were also used to assess electrochemical activity and degradation.

The results showed that SSAIL copper electrodes have sufficiently high optical transmittance for prototype electrochromic window structures. Higher oxygen flow during  $\text{WO}_3$  deposition produced more transparent coatings, while PEDOT:PSS properties depended on layer thickness and deposition conditions. Prototype windows with SSAIL electrodes operated successfully and showed voltage-induced transmittance changes.

The best electrochromic response was obtained for PEDOT:PSS sandwich-type structures, where transmittance recovered after polarity reversal. Single-layer  $\text{WO}_3$  structures in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte were less stable, and some samples degraded. The combined  $\text{WO}_3$ /PEDOT:PSS structure showed better reversibility than  $\text{WO}_3$  alone.

Overall, SSAIL copper electrodes are promising for electrochromic smart window prototypes, but further optimization of the electrolyte, potential range, and electrode protection is required.

## Konferencijos

1. Titas Tamošauskas, Dainius Balkauskas, Alexandr Belosludtsev, „Elektrochrominių  $\text{WO}_3$  dangų, nusodintų magnetroninio dulkinimo būdu ant pasvirusių padėklų, tyrimas“, 13-oji Jaunųjų mokslininkų konferencija, balandžio 11, 2025, Lietuvos mokslų akademija, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas.
2. Titas Tamošauskas, Dainius Balkauskas, Alexandr Belosludtsev, „Lazeriu nusodintų elektrodų ir elektrochrominių plonų dangų kombinacija išmaniųjų langų taikymams“, 46-oji Nacionalinė fizikos konferencija, spalio 8, 2025, Kaunas, Lietuva. Stendinis pranešimas.
3. Titas Tamošauskas, Dainius Balkauskas, Alexandr Belosludtsev, „Elektrochrominių sluoksnių ir skaidrių vario takelių elektrodų spektrinis tyrimas“, FizTeCh konferencija, spalio 22, 2025, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas.
4. Titas Tamošauskas, Dainius Balkauskas, Modestas Sadauskas, Edita Voitechovič, Romualdas Trusovas, Karolis Ratautas, Kuo-Ping Chen, Alexandr Belosludtsev, „Microcopper electrodes and electrochromic materials interaction with different electrolytes for smart window applications“, Open readings konferencija, balandžio 29, 2026, Vilnius, Lietuva. Žodinis pranešimas.