

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНКАХ  $WO_3$ 

Б.Ш. Г а л я м о в, Ю.Е. Р о г и н с к а я

Большой интерес, проявляемый к пленкам триоксида вольфрама, обусловлен функциональными возможностями использования их электро- и фотохромных свойств в устройствах отображения информации (например, дисплеях [1, 2]). Электрохромный эффект обусловлен селективным поглощением света, инициирующим электронные переходы между разнозарядными ионами  $W^{5+}$  и  $W^{6+}$  [1]. Электрохимическое окрашивание осуществляется инжекцией электронов и протонов с образованием соединений с общей формулой  $H_xWO_{3-y}$  [1, 3]. Медленными являются процессы протонного переноса через границу пленка-электролит и/или в объеме пленки, в зависимости от технологии нанесения пленок скорость диффузии протонов имеет разброс в пределах нескольких порядков [1-3]. Установлено, что при достижении некоторой критической концентрации  $x_c$  имеет место перколяционный переход в низкоомное состояние, одновременно достигается и насыщение интенсивности окраски [4].

В настоящей работе рассматривается перколяционная модель пленок  $WO_3$  с двумя маршрутами окрашивания: по поверхности и объему кристаллитов (возможность двух различных стадий диффузии протонов в этих пленках отмечалось также в [5]).

Переход в низкоомное состояние с одновременным достижением насыщения интенсивности окраски свидетельствует, что электрохромный эффект определяется токонесущей частью (называемой критической сеткой [6] или диффузионным кластером [7]) некоторого бесконечного кластера (БК) [6], прорастающего через пленку при ее окрашивании. Диффузионный кластер представляет собой проводящую сетку с характерным размером ячейки, не меняющимся (в отличие от сетки БК) при увеличении  $x$  выше критического значения. Прорастание проводящего БК обусловлено инжекцией и локализацией электронов и протонов на одной химической связи  $W-O$  с образованием ионов  $W^{5+}$ , стабилизированных  $OH$ -группой (иногда называемых центрами окраски). Электронный перенос между разнозарядными ионами вольфрама возможен по всему БК, но быстрые процессы в электрическом поле, определяющие токи окрашивания, осуществляются по диффузионному кластеру. Очевидно, не все участвующие в образовании БК протоны принадлежат его токонесущей части. Выше  $x_c$  число „работающих“ центров окраски может быть заметно меньше числа инжектированных протонов.

В реальных электрохромных пленках топология БК дополнительно зависит от различных геометрических факторов, таких как пористость и степень кристалличности. В результате оказываются различными и маршруты окрашивания пленок, приготовленных по раз-

личной технологии, например, поликристаллических и рентгеноаморфных (мелкокристаллических) пленок.

Исследования границы раздела  $WO_3$ /электролит показали, что на поверхности оксида образуются отрицательно заряженные поверхностные состояния (ПС), плотность которых достигает значений  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , а саму поверхность можно рассматривать как тонкий слой металлического типа [8]. Такая металлизация может быть объяснена следующим образом. Согласно [9], поверхность пленок  $WO_3$  в электролите представляет собой изополивольфрамовые соединения. Динамика окрашивания и электронного переноса в них рассмотрена в [10] на примере полианиона  $W_6O_{19}^{3-}$ ; было показано, что при нормальных условиях электроны в нем делокализованы. Изополивольфрамовые соединения легко восстанавливаются электронами, поэтому именно ими естественно объяснить образование отрицательно заряженных ПС. При указанной выше плотности среднее расстояние между ПС сравнимо с размерами полианионов [9], т. е. возможно их перекрывание. Вследствие этого электроны, делокализованные в пределах одного полианиона, оказываются делокализованными и по всей поверхности пленки.

Сказанное выше имеет прямое отношение к электрохромному эффекту в пористых пленках. В рентгеноаморфных пленках размеры кристаллитов не превышают длины экранирования и вследствие высокой плотности ПС способны захватывать все электроны из объема кристаллитов, т. е. образование в нем ионов  $W^{5+}$  маловероятно. Поэтому и переход в низкоомное состояние, и окрашивание таких пленок будут в основном осуществляться на поверхности кристаллитов. Согласно литературным данным, плотность рентгеноаморфных пленок в зависимости от метода нанесения составляет  $4,6-6,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  [1-3, 9, 11], т. е. объемная доля пленки, занятая  $WO_3$ , меньше единицы (плотность триоксида вольфрама составляет  $7,16 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). Остальной объем занимают поры. Согласно континуальной теории протекания [6], случайно расположенные поры при их объемной доле, превышающей 0,17, объединяются в разветвленный сквозной лабиринт через пленку. При электрохимическом окрашивании капиллярно адсорбированная в порах вода или раствор электролита образуют  $OH$ -связи с ионами вольфрама, т. е. реализуется ситуация, аналогичная рассмотренной выше для поверхности пленки, но в которой поливольфрамовые соединения образуются также и на стенках пор. В дополнение к металлизации поверхности становится возможным переход в низкоомное состояние всей пленки при объединении в БК изополивольфрамовых соединений на стенках пор. Таким образом, образуется быстрый маршрут по поверхности кристаллитов, по которому в основном осуществляется окрашивание рентгеноаморфных пленок. Необходимым условием этого является наличие сквозных разветвленных пор.

В электрохромных поликристаллических пленках вследствие малости отношения общая поверхность/объем кристаллитов должен преобладать другой маршрут окрашивания - в объеме кристаллитов. Электрическое поле пространственного заряда, возникающего вслед-

ствии захвата электронов на поверхностные состояния межкусталлитных прослоек в этих пленках, препятствует локализации электрона и протона на одной химической связи с образованием центров окраски. Следовательно, окрашивание имеет место преимущественно в объеме кристаллитов, свободном от пространственного заряда. Случайный разброс по высоте межкусталлитных барьеров определяет оптимальный маршрут электропереноса: кристаллиты, разделенные высокими дрейфовыми барьерами, в быстрых процессах окрашивания не участвуют. Прорастание и топология соответствующего БК в электрическом поле в неупорядоченных поликристаллических материалах рассмотрена в [12].

В общем случае (в зависимости от степени кристалличности пленок) возможно протекающее с различными скоростями окрашивание как в объеме, так и на поверхности кристаллитов. Необходимое условие этого – наличие сквозных разветвленных пор одновременно с непрерывностью электронного переноса и по объему кристаллитов – начинает выполняться при объемной доле пор не менее 0,17 от объема пленки. Это соответствует плотности пленки  $6,0 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ; именно такие пленки обладают максимальным электрохромным эффектом [11]. Неоднократно наблюдавшиеся „двугорбые“ вольт-амперные кривые электрохимического окрашивания пленок  $\text{WO}_3$  (например, [3]), возможно, свидетельствуют о последовательных переходах в каждое из рассмотренных низкоомных состояний. Сложная геометрия БК предполагает, что кинетика окрашивания может быть корректно и без привлечения усложненных эквивалентных схем рассмотрена только на основе современных представлений о диффузии в неупорядоченных средах, таких как диффузия на фракталах [13].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Фауенен Б., Крэндел Р. В кн.: Дисплеи. 1982, М.: Мир, с. 228–266.
- [2] Коновалов И.А., Кулюпин Ю.А., Нечитайло В.Б., Сухарьер А.С. – ЖТФ, 1986, т. 56, № 4, с. 715–721.
- [3] Reichman B., Bard A.J., – J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, N 4, p. 583–591.
- [4] Wittwer V., Schirmer O.F., Schlöter P. – Solid State Commun., 1978, v. 25, N 12, p. 977–980.
- [5] Березин Л.Я., Малиненко В.П. – Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, № 7, с. 401–404.
- [6] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. 1979, М.: Наука. 416 с.
- [7] Chekunaev N.I., Berlin Yu.A., Fierov V.N. – J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, v. 15, N 6, p. 1219–1228.

- [8] Desilvestro J., Grätz el M. - J. Electrochem. Soc., 1986, v. 133, N 2, p. 331-336.
- [9] Arnould ussen T. - J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, N 1, p. 117-123.
- [10] Balonneau F., Livage J. - Nouveau J. Chemie/ New J. Chem., 1986, v. 10, N 3, p. 191-199.
- [11] Miyake K., Kaneco H., Suedomi N., Nishimoto S. - J. Appl. Phys., 1983, v.54, N 9, p. 5256-5261.
- [12] Сухарев В.Я., Мясников И.А. - ФТТ, 1985, т. 27, № 27, с. 705-709.
- [13] Соколов И.М. - УФН, 1986, т. 150, в. 2, с. 221-255.

Поступило в Редакцию  
19 октября 1987 г.