

05; 07; 11; 12

© 1993

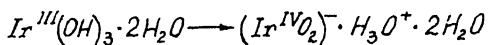
ОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ В ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ОКСИДАХ Ir

Б.Ш. Г а л я м о в

Оксиды иридия, аморфные и гидратированные, являются электрически активными материалами, перспективными для их применения в электрохромных дисплеях [1], сенсорах и рН-датчиках [2], электрокатализаторах [3]. Быстрые обратимые изменения электрических и оптических характеристик оксидов при поляризации электрическим полем в электролитах обусловлены процессами заряжения с изменением зарядового состояния катионов от $Ir(111)$ (обесцвеченное состояние оксида) до $Ir(IV)$ (окрашенное состояние). Методом обратного резерфордовского рассеяния и циклической вольтамперометрии было показано, что процессы обесцвечивания/окрашивания определяются двойной инъекцией/эжекцией протонов и электронов и сопровождаются изменением химического состава оксидного покрытия [4, 5]. Глубокие окислительно-восстановительные (редокс) процессы приводят к фазовому переходу типа металл (окрашенное состояние)/диэлектрик, имеющему место при потенциалах, близких к редокс-потенциалу $\varphi_{redox} Ir(111)/Ir(IV)$, значение которого линейно изменяется при изменении кислотности (рН) среды. При этом различным образом приготовленные оксиды иридия обладают различной рН-чувствительностью. В пиролитических пленках она близка к 60 мВ на единицу изменения кислотности среды, в анодно окисленных покрытиях Ir около 90 мВ/рН, в оксидных покрытиях, нанесенных катодным напылением — изменяется в широком интервале между указанными значениями [3, 6, 7]. Разброс значений объясняется неконтролируемой степенью гидратированности указанных материалов, в результате которой соотношение числа электронов и протонов, участвующих в редокс-процессе, оказывается различным [6]. Значение 90 мВ/рН соответствует процессу заряжения с участием 1,5 протона на каждый инжектированный электрон, чувствительность 60 мВ/рН соответствует ситуации „один протон на каждый электрон“. При этом оксиды иридия с максимальной рН-чувствительностью обладают и наиболее ярко выраженной электрохромной активностью [6]. Цель настоящей работы — показать, что высокая электрохимическая активность указанных материалов обусловлена их микронеоднородностью по составу (биографической или наведенной электрическим полем), особенно легко реализуемой в гидратированных оксидах иридия (ГОИ).

Согласно [6], пространственная структура этих оксидов может быть представлена в виде чрезвычайно редкой трехмерной сетки,

случайным образом „сотканной“ из цепочек различной длины, содержащих оксоионы Ir . Молекулы воды, в свободном или связанном состояниях, распространены в ячейках сетки и принимают участие в образовании мостиковых оксо- или гидроксо-групп соответственно. OH-группы стабилизируют зарядовое состояние $Ir(111)$, т.е. участвуют в локализации электрона на оксокатионе. Поэтому металлическая проводимость в ГОИ может осуществляться только по цепочкам, образованным оксосвязанными ионами $Ir(1Y)$. Участки пространственной сетки, содержащие ионы $Ir(111)$, оказываются выключенными из участия в процессах электронного переноса. Это позволяет свести дальнейшее обсуждение к обычной перколяционной задаче на решетке [8], в которой роль оборванных связей между узловыми оксоионами Ir отводится OH-связям. При потенциалах $\varphi < \varphi_{redox}$ большая часть ионов иридия должна находиться в зарядовом состоянии $Ir(111)$. Согласно же [9], при этих значениях потенциала уже существуют оксосоединения $Ir(1Y)$, что может быть связано со структурной разупорядоченностью ГОИ, вследствие которой при поляризации распределение электрических полей в объеме оксида оказывается неоднородным. Поэтому уже при потенциалах $\varphi < \varphi_{redox}$ благодаря флуктуациям поля результирующая разность потенциалов на концах части связей может оказаться выше, чем φ_{redox} , в результате чего произойдет „включение“ части оборванных связей. Подобно развитию пробоя в диэлектриках [10], этот процесс распространяется, захватывая ближайшие связи и образуя изолированные кластеры оксосвязанных ионов $Ir(1Y)$. Электроны, освобождающиеся при редокс-переходе $Ir(111)/Ir(1Y)$, остаются локализованными в пределах кластера, и избыточный отрицательный заряд экранируется перестройкой протонной подсистемы ближайшего окружения:



(здесь использованы результаты анализа реального состава анодно окисленных пленок Ir [4]).

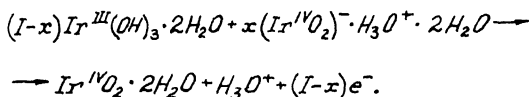
После достижения некоторого потенциала φ_c „окрашенные“ кластеры объединяются в критический кластер (см. рисунок), и имеет место переход типа диэлектрик/металл. По аналогии с пробоем диэлектриков, такой переход можно рассматривать как обратимый электрохимический пробой ГОИ. При потенциале пробоя отношение концентрации оксосвязанных ионов $Ir(1Y)$ к полному числу ионов иридия достигает критического значения x_c , необходимого для прорастания критического кластера. Значение x_c определяется пространственной структурой критического кластера, которая в случае, когда вероятность „включения“ связей прямо пропорциональна электрическому полю, совпадает со структурой перколяционного кластера на трехмерной решетке [10]. В этом случае значение x_c будет близким к пороговому значению 0.3 в аморфных мате-



Картина электрохимического пробоя гидратированного оксида иридия как аналог двумерного пробоя диэлектриков [10]. Показаны окрашенные микрообласти и критический кластер (справа).

риалах [8]. При более сильной зависимости вероятности „включения“ от поля критический кластер будет прорастать при меньших значениях x , и, следовательно, значение φ_c должно зависеть от скорости изменения потенциала поляризации, что и наблюдалось в [5].

С учетом сказанного, полный процесс заряжения в рассматриваемой системе может быть представлен следующим соотношением:



Согласно этому уравнению, процессы окрашивания, протекающие с образованием конечных кластеров в допороговой области потенциалов ($x > 0$), являются асимметричными относительно участия в них протонов и электронов. В частности, максимально возможное значение $x \sim 0.3$ предполагает участие 1.5 протона (H_3O^+) на каждый инжектированный электрон. Процесс с соотношением „один протон на каждый электрон“ соответствует другому крайнему значению, а именно $x = 0$. Это означает, что чувствительностью 60 мВ/рН обладают те оксидно-иридиевые пленки, в которых образование изолированных „окрашенных“ кластеров невозможно. Такая ситуация реализуется в тонких пленках, толщина которых сравнима с длиной экранирования избыточного заряда кластеров [6], в пиролитических пленках, обладающих металлической проводимостью.

мостью как выше, так и ниже φ_{redox} [3]. Очевидно, управляя условиями приготовления оксидов иридия и толщиной пленок можно получить любые значения X в указанном выше интервале, а следовательно, желаемую чувствительность между значениями 60 и 90 мВ/рН.

Таким образом, процессы заряжения в допороговой области, протекающие в неупорядоченных системах, какими являются гидратированные оксиды иридия, оказывают существенное влияние на рН-характеристики и электрохромную эффективность указанных материалов. Благодаря прорастанию „окрашенных“ кластеров $Ir(1Y)$ в электрохимические процессы включаются также протоны (или протонсодержащие группы), уже присутствующие в оксиде, т.е. система гидратированный оксид иридия/электролит образует единый ансамбль с оптимальным откликом на внешнее воздействие.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] G o t t e s f e l d S., M c I n t y r e J.D., B e n i G. and S h a y J.L. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 2. P. 208-210.
- [2] K a t s u b e T., L a u k s I. and Z e m e l J.N. // Sens. Actuators. 1982. V. 2. N 2. P. 399-403.
- [3] A r d i z z o n e S., C a r u g a t i A. and T r a s s a t t i S. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 126. N 1-3. P. 287-292.
- [4] M c I n t y r e J.D., B a s u S., P e c k W.F. et al. Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 12. P. 7242-7254.
- [5] G o t t e s f e l d S. and M c I n t y r e D.E. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126, N 5. P. 742-750.
- [6] B u r k e L.D. and W h e l a n D.P. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 162. N. 1-2. P. 121-141.
- [7] B u r k e L.D., M u l k a h y J.K. and W h e l a n D.P. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 163. N 1-2. P. 117-128.
- [8] Ш к л о в с к и й Б.И., Э ф р о с А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1984. 416 с.
- [9] G u t t i e r r s C., S a n c h e z M., P e n a J.L. et al. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. N 9. P. 2119-2125.
- [10] M u r a t M. In: Fractals in Physics. Ed. Pietronero L. and Tosatti E. 1986. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (Перевод: сб. „Фракталы в физике“. М.: Мир, 1988. 672 с.).