

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

06; 07; 12

Журнал технической физики, т. 60, в. 7, 1990

© 1990 г.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ МОЛИБДЕНА В ПЛЕНКЕ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХРОМНОГО УСТРОЙСТВА

П. Д. Цикмач, Ю. А. Бендерс, Я. Я. Клеперис, А. Р. Лусис

Введение

В последние годы возрос интерес к твердотельным электрохромным устройствам (ЭХУ), связанным с возможностью их использования в качестве пассивных линейных, цифробуквенных индикаторов, плоских экранов информации, модуляторов света и т. п. [1-5]. Успехи в изучении физических явлений в твердотельных ЭХУ на основе аморфных пленок триоксида вольфрама (WO_3) [4, 5] предопределили следующий этап исследований в улучшении функциональных параметров устройств — повышении электрохромной эффективности, снижении значений пороговых напряжений окрашивания и обесцвечивания, увеличений долговечности в циклическом режиме работы. Электрохромная эффективность устройства β определяется отношением наведенной оптической плотности ΔD к заряду ΔQ , инжектированному в пленку во время окрашивания,

$$\beta = \frac{\Delta D}{\Delta Q}, \quad (1)$$

и является функцией от напряжения управления и длины волны света, при которой контролируется светопропускание ЭХУ. Максимум спектральной чувствительности человеческого глаза находится при 2.2 эВ, когда максимум полосы наведенного поглощения в пленке WO_3 расположен в области 1.3 эВ. Следовательно, максимальное изменение ΔD для ЭХУ такого вида сдвинуто по сравнению с человеческим зрением на 1 эВ. Один путь увеличения эффективности ЭХУ — совмещение максимума полосы наведенного оптического поглощения с областью максимальной чувствительности зрения. Попытки таких экспериментов проводились рядом авторов путем введения в триоксид вольфрама примеси молибдена [6-9] или золота [10]. Исследовались некоторые свойства смешанных оксидов вольфрама и молибдена [7, 8, 11], однако недостаточно изучены характеристики конкретных твердотельных устройств на основе пленки WO_3 с примесью молибдена.

В настоящей работе впервые обсуждаются результаты исследования электрохромных характеристик твердотельных ЭХУ на основе смешанных оксидов вольфрама и молибдена. Для сравнения приводятся результаты исследований твердотельный ЭХУ с пленками WO_3 и MoO_3 без специально введенных примесей.

Методика и образцы

Исследовались твердотельные ЭХУ системы Деба [12] $ITO/MO_x/SiO_x/Au$, где ITO — пленка прозрачного проводящего электрода оксида индия; MO_x — пленка электрохромного материала, которая получалась термическим испарением твердых растворов оксидов $xMoO_3(1-x)WO_3$ ($0 \leq x \leq 10$ мол.%), синтезированных в закрытых кварцевых ампулах. Методика получения разных пленок ЭХУ описана в [4, 5], кроме пленки MoO_3 , которая наносилась на неподогретую подложку, чтобы избежать ее интенсивного начального окрашивания. Во всех случаях испарение электрохромного материала производилось из танталового испарителя.

Измерения вольт-амперных и вольт-светопропускных характеристик (ВАХ и ВСПХ соответственно) осуществлялось на электрохимической системе PAR173 с цифровым кулонометром PAR179 и универсальным программным устройством PAR175, дополненной оптическим

каналом, состоящим из источника света, и устройством регистрации через ЭХУ проходящего света. Кривые ВАХ и ВСПХ, а также заряд-потенциал и заряд-светопропускание регистрировались одновременно двумя двухкоординатными самопишущими приборами. Оптические спектры поглощения измерялись на двухлучевом спектрофотометре фирмы BECKMAN (модель АСТА MVII). Все измерения проводились при комнатной температуре и относительной влажности окружающей атмосферы 60 %.

Результаты и их обсуждение

Твердотельное ЭХУ на основе пленки MoO_3 окрашивается с образованием полосы поглощения с максимумом при 1.6 эВ (рис. 1), когда для окрашенной пленки WO_3 характерна полоса с максимумом при 1.3 эВ. Однако введение в триоксид вольфрама небольшого количества оксида молибдена (до 10 мол.%) ведет к появлению межвалентного перехода с переносом заряда между ионами Mo и W в соседних узлах решетки, максимум соответствующей полосы поглощения находится при 2.1 эВ, т. е. почти совпадает с областью максимальной чувствительности человеческого зрения.

Как показывают кривые зависимости тока и светопропускания от напряжения (рис. 2), присутствие молибдена в пленке WO_3 уменьшает электрохромную эффективность примерно 2-3 раза (см. таблицу). На кривых зависимости светопропускания ЭХУ от приложен-

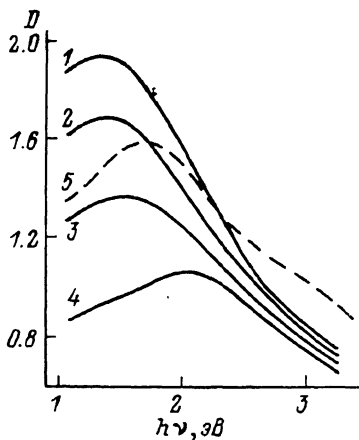


Рис. 1. Спектр наведенного окрашиванием поглощения разных твердотельных ЭХУ.

1 — с пленкой WO_3 , 2 — с пленкой WO_3/MoO_3 (99 : 1), 3 — с пленкой WO_3/MoO_3 (98 : 2), 4 — с пленкой WO_3/MoO_3 (90 : 10), 5 — с пленкой MoO_3 .

ного напряжения (рис. 2) также заметно, что увеличение концентрации молибдена в пленке WO_3 ведет к уменьшению максимальной степени окрашивания и к увеличению остаточного наведенного поглощения (см. таблицу). Кроме того, примесь молибдена заметно увеличивает время сохранения окрашенного состояния пленки (рис. 3), что было обнаружено при исследовании окрашивания пленки $\text{WO}_3 : \text{Mo}$, нанесенной на подложку из металла палладия. На обратной стороне подложки электролитическим методом генерировался водород и его диффузия через палладий исследовалась наблюдением за окрашиванием пленки $\text{WO}_3 : \text{Mo}$. Длина импульса генерации 20 с, толщина палладиевой подложки 0.2 мм.

Потенциалы реакций окрашивания и обесцвечивания (максимумы тока на ВАХ на рис. 2 U_1 , U_2 и U_3) определены соответствующими реакциями окисления—восстановления в ЭХУ на электродах WO_3 и Au [4]. Максимумы тока U_1 и U_2 связаны с образованием и разрушением оксигидратов золота на границе раздела SiO_2/Au , следовательно, значения этих потенциалов

Характеристики электрохромных устройств, полученных из разных электрохромных пленок

№ устройства	Электрохромная пленка, отношение WO_3/MoO_3	Потенциал окрашивания U_1 , В	Потенциал предварительного обесцвечивания U_2 , В	Потенциал обесцвечивания U_3 , В	Остаточное наведенное поглощение D_x	Средняя вероятность переходов	Электрохромная эффективность β , Кл/см ²	
							эксперимент	теория
1	WO_3	-1.3	-0.9	0.2	0.01	0.6	61	1620
2	WO_3/MoO_3 (99 : 1)	-1.4	-0.8	0.6	0.02	0.57	26	1540
3	WO_3/MoO_3 (98 : 2)	-1.4	-0.7	0.4	0.03	0.55	35	1500
4	WO_3/MoO_3 (90 : 10)	-1.5	-0.8	0.3	0.05	0.37	33	1000
5	MoO_3	-1.1	-0.6	0.6	0.02	0.4	48	1100

должны сохраняться для всех исследованных устройств. Максимум тока U_3 связан с реакцией окисления окрашенной пленки $WO_3 : Mo$ и в зависимости от содержания молибдена должен меняться от значения 0.2 В для ЭХУ на основе пленки WO_3 к 0.6 В для ЭХУ на ос-

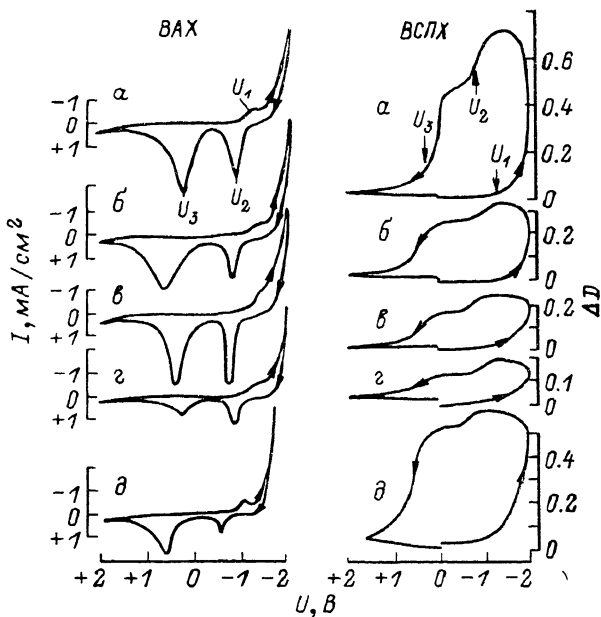


Рис. 2. ВАХ и ВСРХ разных твердотельных ЭХУ.

а — с пленкой WO_3 , б — с пленкой WO_3/MoO_3 (99 : 1), в — с пленкой WO_3/MoO_3 (98 : 2), г — с пленкой WO_3/MoO_3 (90 : 10), д — с пленкой MoO_3 .

нове пленки MoO_3 . Как видно из экспериментальных результатов, приведенных в таблице, эти закономерности действительно наблюдаются, хотя имеется некоторый разброс, связанный с проблемой повторяемости условий нанесения пленок.

Эксперимент показывает, что электрохромная эффективность твердотельного ЭХУ уменьшается примерно в 3 раза при введении молибдена в пленку WO_3 . Авторы работ [6, 7, 13] пред-

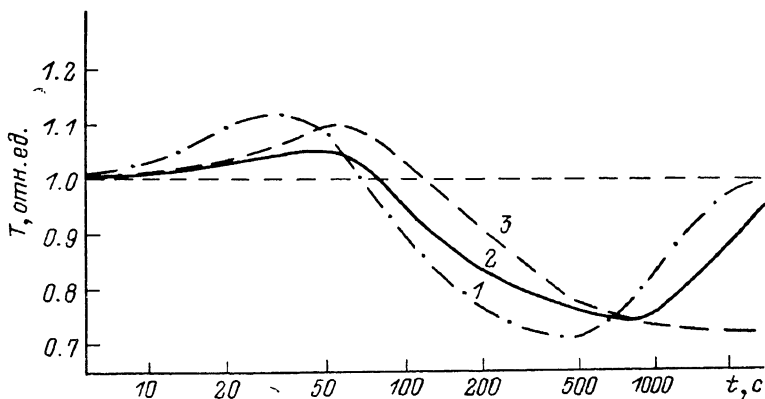


Рис. 3. Относительное изменение светопропускания пленок WO_3/MoO_3 , напыленных на палладиевой подложке, после генерации в Pd водорода (начало генерации в момент $t=0$ с, окончание после 20 с).

1 — пленка WO_3 , 2 — пленка WO_3/MoO_3 (99 : 1), 3 — пленка WO_3/MoO_3 (90 : 10).

полагают, что уменьшение способности к окрашиванию пленок смешанного оксида связано с увеличением электрического сопротивления материала. Однако это не должно влиять на электрохромную эффективность, которая определяется как отношение количества наведенных центров окраски к заряду, прошедшему через пленку. Следовательно, причину понижения эффективности окрашивания следует искать в изменении природы электрохромных

центров окраски — в величине вероятности оптического перехода. Можно показать, что электрохромная эффективность β прямо пропорциональна вероятности оптического перехода (силы осциллятора), если пренебречь побочными реакциями. Как показано в работах [3, 8, 11], электрохромные центры окраски образованы электронами, локализованными на атомы W (Mo), а электронные переходы, ответственные за полосу в ближней инфракрасной области спектра, являются дипольно-разрешенными и связаны с переносом заряда между равновалентными ионами W, Mo или W и Mo. Причиной локализации введенных в пленку электронов является присутствие потенциальной ямы для $5d^1$ (или $4d^1$ в случае Mo) электрона из-за статической деформации в кислородном октаэдре и частично из-за эффекта поляризации. Формализм математического описания оптического перехода как в случае с переносом заряда, так и в случае присутствия поляризации (полярона малого радиуса) примерно один и тот же и ведет к одним и тем же зависимостям, примерно одной и той же формы полосы поглощения, близкой к гауссиане. Поэтому силу осциллятора оптического перехода f можно определить формулой Смакулы [14], связывающей макроскопические свойства поглощающего вещества (коэффициент поглощения в максимуме полосы α_{\max} и полуширину полосы $W_{1/2}$) с микроскопическими свойствами центров окраски

$$\alpha_{\max} \cdot W_{1/2} = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m c n} (n^2 + 2)^2 \cdot N \cdot f, \quad (2)$$

т. е. $\alpha_{\max} \cdot W_{1/2} = 0.259 \cdot 10^{-15} \cdot N \cdot f$, если принять коэффициент преломления для пленки n равным 2.2 (в среднем). Здесь N — количество центров окраски в 1 см^3 пленки. С другой стороны, максимальное значение наведенного поглощения можно выразить через коэффициент эффективности электроокрашивания (1) и величину заряда, необходимую для окрашивания 1 см^3 пленки,

$$\alpha_{\max} = \frac{\ln 10 \cdot \beta \cdot N \cdot e}{d}, \quad (3)$$

где d — толщина пленки в см.

Тогда из зависимостей (2) и (3) при толщине пленки 0.0001 см следует, что

$$\beta \cong 2.7 \cdot 10^3 \cdot f, \quad (4)$$

где эффективность β измеряется в единицах $\text{см}^2/\text{Кл}$.

Следует отметить, что зависимость (4) справедлива для присутствия центров окраски одного типа с одной непрерывающейся полосой поглощения. В нашем случае для пленки WO_3 с примесью молибдена в окрашенном состоянии появляются даже три полосы (1.3, 1.6 и 2.1 эВ соответственно для переходов $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$; $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$ и $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$). Поэтому для оценки эффективности из зависимости (4) следует использовать значение средней силы осциллятора, найденной в виде суммы сил осцилляторов отдельных переходов, умноженных на концентрационный показатель (с учетом, что оптические переходы от ионов Mo могут осуществляться не больше чем на 6 соседних ионов W).

Самостоятельной проблемой является определение значений сил осцилляторов для отдельных переходов, поскольку необходимо знать истинную концентрацию центров окраски в пленке. Ни измерения заряда, прошедшего через пленку в процессе ее окрашивания, ни измерения ЭПР от парамагнитных центров окраски не дают истинное значение концентрации центров окраски (соответственно из-за присутствия побочных электрохимических реакций в процессе окрашивания и из-за участия локализованных на центрах окраски электронов в термически активированных прыжках [11]). Как показано нами в работе [11], только измерения статической магнитной восприимчивости дают истинные значения концентрации центров окраски в пленке триоксида вольфрама. Из этих измерений нами были получены следующие значения сил осциллятора оптических переходов: для $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ $f_{WW} = 0.6$, для $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$ $f_{MoMo} = 0.4$, для $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$ $f_{MoW} = 0.2$. Следовательно, примесь молибдена в аморфных пленках WO_3 должна привести к уменьшению интенсивности наведенного окрашиванием поглощения в полосе при 2.1 эВ примерно в 3 раза по сравнению с окрашиванием в полосе 1.2 эВ, что и видно на рис. 1. Однако экспериментальные значения эффективности, измеренные в белом свете, в тридцать, сорок раз меньше значений, определенных из зависимости (4), и средних значений сил осцилляторов (см. таблицу). Это частично можно объяснить присутствием побочных электрохимических реакций, токами утечки в процессе окрашивания ЭХУ. Устранением упомянутых причин путем усовершенствования конструкции ЭХУ, очевидно, значительно можно увеличить электрохромную эффективность устройств.

Присутствие молибдена в пленке WO_3 ведет к перемещению максимума полосы наведенного поглощения в удачную для человеческого зрения области, а также к увеличению остаточного наведенного поглощения и времени сохранения окрашенного состояния. Электрохромная эффективность твердотельных электрохромных устройств с электрохромными пленками из смешанного оксида WO_3/MoO_3 меньше, чем для ЭХУ с пленкой WO_3 . Основной причиной уменьшения электрохромной эффективности является низкое значение силы осциллятора (вероятности перехода) оптического перехода $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$ по сравнению с переходом $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$.

Список литературы

[1] Shimizu I., Shizukuishi M., Inoue E. // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. P. 4027—4032.
 [2] Hajimoto Y., Matsushima M., Ogura S. // J. Electron. Mater. 1979. Vol. 8. P. 301—309.
 [3] Deneuille A., Gerard P., Billiat R. // Thin Solid Films. 1980. Vol. 70. P. 203—223.
 [4] Лусис А. Р., Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я. и др. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538—1542.
 [5] Lasis A. R., Kleperis J. J., Brishka A. A., Pentyush E. V. // Sol. St. Ionics. 1984. Vol. 13. P. 319—324.
 [6] Faughnan B. W., Crandall R. S. U. S. Patent. Cl. 350/160 R. G02B 5/23. N4009935. Mart 1, 1977.
 [7] Faughnan B. W., Crandall R. S. // Appl. Phys. Lett. 1979. Vol. 31. P. 834—836.
 [8] Schirmer O. F., Wittwer V., Brandt G. // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 124. P. 749—756.
 [9] Salje E., Hoppmann G. // Philos. Mag. B. 1981. Vol. 43. P. 105—114.
 [10] Schel E. K., Gittleman J. G. // Appl. Phys. Lett. 1978. Vol. 33. P. 564—566.
 [11] Цикмач П. Д., Лусис А. Р. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. № 2. С. 62—69.
 [12] Deb S. K. / Mat. Ann. Conf. «Solid State Devices». New York. 1974. P. 12—15.
 [13] Hoppmann G., Salje E. // Opt. Commun. 1979. Vol. 30. P. 199—202.
 [14] Smith D. Y., Dexter D. L. Optical Properties of Solids / Ed. F. Abeles. Amsterdam: North-Holland Publishing Co, 1972. P. 166—228.

Латвийский государственный университет
 им. П. Стучки
 Научно-исследовательский институт
 физики твердого тела
 Рига

Поступило в Редакцию
 11 января 1989 г.
 В окончательной редакции
 1 сентября 1989 г.

01; 10

Журнал технической физики, т. 60, в. 7, 1990

© 1990 г.

О ЗАСЕЛЕННОСТИ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ
 КАНАЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

В. П. Коцеев

Известно [1, 2], что зависимость заселенности уровней от глубины проникновения каналированной частицы (КЧ) в кристалл определяется из решения квантового кинетического уравнения.

В настоящей публикации вычисляется заселенность квантовых состояний исходя из первых принципов.

Рассмотрим эффект плоскостного каналирования. Движение КЧ от одного акта рассеяния до другого происходит в поле, образованном непрерывным потенциалом атомных плоскостей. Процесс рассеяния приводит к изменению за время τ поперечной скорости КЧ на величину v_{\perp} . Длительность толчка τ , время между столкновениями t_s и период движения T ограничены неравенствами

$$T \gg t_s \gg \tau. \tag{1}$$

В этом случае волновые функции поперечного движения КЧ до и после акта рассеяния связаны между собой преобразованием Галилея [3]