



**ОКСИДНЫЕ  
ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ**

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕТРА СТУЧКИ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

# ОКСИДНЫЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

РИГА 1981

B2182  
2329

УДК 54—145.31:535.537

ОКСИДНЫЕ электрохромные материалы. Межвуз. сб. науч. трудов. — Рига: Латв. гос. ун-т им. Петра Стучки, 1981.

Сборник научных трудов является первым систематизированным тематическим сборником, представляющим результаты исследования оксидных электрохромных материалов, охватывая все составные части электрохромных систем.

Рассматривается электрохромизм как научно-техническая проблема и содержание этой проблемы, основные материалы электрохромных систем, в частности оксидных электродов и твердых электролитов. Приводятся экспериментальные данные об электрофизических свойствах тонких пленок триоксида вольфрама и молибдена. Анализируются характеристики тонкопленочных систем на основе триоксида вольфрама, описываются условия получения и механизм функционирования этих систем.

Сборник предназначен для научных работников, аспирантов и инженеров, а также для студентов, изучающих вопросы электроники и ионики твердого тела и материалы для средств записи и хранения информации.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Я. Клявинь, Ю. Лагздонс, А. Лусис (отв. ред.),  
И. Миллере, А. Патмалниекс, В. Полмане, А. Силинь  
(зам. отв. ред.), **Г. Слайдинь**, А. Шендрик.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 27 марта 1981 года.

О 20403—135у —40.81.1704060000  
M812(11)—81

© Латвийский  
государственный  
университет  
им. П. Стучки, 1981





### ГУНАР ЯНОВИЧ СЛАЙДИНЬ

Латвийская химическая наука понесла большую утрату. 16 июля 1980 года не стало Гунара Яновича Слайдиня, видного электрохимика Латвийской ССР, доцента химического факультета Латвийского государственного университета им. Петра Стучки.

Гунар Янович Слайдинь родился 17 февраля 1934 года в селе Друсты Цесисского района Латвийской ССР. Его отец работал там агрономом.

Школьная жизнь Гунара началась в семилетней школе села Друсты, а затем с 1949 года продолжалась в 1-й Рижской средней школе им. Леона Паэгле, которую Г. Я. Слайдинь окончил в 1953 году. В том же году он поступил на химический факультет Латвийского государственного университета. На химическом

факультете Г. Я. Слайдинь изучал технологию силикатов; после окончания факультета в 1958 году получил диплом инженера-технолога и был оставлен работать на факультете. В 1958 году Г. Я. Слайдинь поступил в аспирантуру при химическом факультете, который осенью того же года вошел в состав вновь создаваемого Рижского политехнического института, и был направлен в аспирантуру при Институте электрохимии АН СССР.

В Институте электрохимии он под руководством известного советского электрохимика профессора П. Д. Луковцева занимался интересным научным исследованием диффузии протонов в окисле никеля. После окончания аспирантуры Г. Я. Слайдинь до 1 августа 1962 года числился младшим научным сотрудником при Институте электрохимии АН СССР. В августе 1962 года он вернулся в Ригу, и с 1 сентября 1962 года началась его деятельность в ЛГУ им. Петра Стучки на кафедре химии биологического факультета в качестве старшего преподавателя. Г. Я. Слайдинь читал лекции по электрохимии и руководил лабораторными работами по физической химии.

В мае 1963 года Г. Я. Слайдинь защитил в Москве диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Скорость диффузии протонов в окислах никеля и перенапряжение кислорода на окисноникелевом электроде». Указанное научное направление Г. Я. Слайдинь решил продолжить и у себя в Риге, и с начала 1964 года под его руководством в ЛГУ им. Петра Стучки была развернута работа в области электрохимии. На кафедре в это время была весьма бедная материальная база, и лишь благодаря необычайной энергии Г. Я. Слайдиня за короткий срок были созданы условия для проведения экспериментальных исследований.

В ноябре 1963 года Г. Я. Слайдиня назначили заместителем декана биологического факультета. Он задумал организовать новый химический факультет на базе упомянутой кафедры химии. Под его непосредственным руководством и начало воплощаться в жизнь задуманное. Благодаря блестящим организаторским способностям Г. Я. Слайдиня уже 1 сентября 1964 года был открыт второй химический факультет в Риге. Первым деканом нового химического факультета был назначен Г. Я. Слайдинь. Сначала не хватало ни помещений, ни кадров, ни материальной базы. Г. Я. Слайдинь энергично приступил к организации работы факультета и к созданию его материально-технической базы. На должности декана Г. Я. Слайдинь оставался до 1969 года.

В 1966 году на факультете была основана новая кафедра — кафедра физической химии, заведующим кафедрой стал Г. Я. Слайдинь. Эту должность он занимал до 1973 года. В год основания новой кафедры в научную работу по исследованию окисных электродов включился старший преподаватель У. Я. Алкснис. Увеличилось и число студентов, работающих над

этой темой. В 1967 году на факультете была введена новая специализация — электрохимия, которой Г. Я. Слайдинь активно занимался и обучал студентов до последних дней своей жизни.

Научную работу Г. Я. Слайдиня можно разделить на два этапа: 1) с 1959 года по 1970 год и 2) с 1970 года по 1980 год. На первом этапе исследовались оксидные электроды (оксидно-никелевый и оксидно-железный) главным образом при помощи метода диффузии протонов. Под руководством Г. Я. Слайдиня в это время работало всего несколько человек (включая студентов). На втором этапе были продолжены исследования оксидных электродов указанным методом протонной диффузии, но наряду с этим появились и новые методы, и новые объекты исследования. Начались исследования суспензионных электродов.

В 1970 году под руководством Г. Я. Слайдиня были развернуты работы по исследованию электрохимических свойств двуокиси марганца. Первоначально работы развивались медленно, но начиная с 1975 года исследования электрохимических свойств двуокиси марганца значительно интенсифицировались.

В последние годы жизни Г. Я. Слайдинь занимался также исследованиями твердых электролитов и электрохимических процессов в полисульфиде натрия. Расширился круг используемых методов исследования. Применялась фотоэлектронная эмиссия, импедансный метод, эллипсометрия, конструировались новые приборы. Возрастало практическое значение исследований. В связи с подготовкой своей докторской диссертации Г. Я. Слайдинь опубликовал и обширные обзорные статьи.

Оценивая значение деятельности Г. Я. Слайдиня, прежде всего следует признать его значительные заслуги как организатора в области науки (создание кафедры, лаборатории, направления). Он имел своеобразное чутье ко всему новому, умел своевременно приобрести новейшие приборы, использовать в исследованиях новейшие методы. Его научная работа велась в тесном содружестве с ведущими научными центрами электрохимии СССР: с Институтом электрохимии АН СССР (П. Д. Луковцев, В. С. Багоцкий, Э. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, В. Е. Казаринов, Б. М. Графов), с Институтом новых химических проблем АН СССР (Е. А. Укше, Н. Г. Букун), с Саратовским научно-исследовательским институтом химии и технологии полимеров им. акад. В. А. Каргина (В. С. Лисенко). Он поддерживал также научную связь с МГУ (Б. Б. Дамаскин) и Тартуским государственным университетом (В. Паст). Г. Я. Слайдинь сумел создать и сплотить коллектив молодых электрохимиков. В последние годы коллектив, руководимый Г. Я. Слайдинем, насчитывал уже около двадцати человек. Под его руководством разработаны и успешно защищены три кандидатские диссертации и еще три близки к завершению. Перечисленные заслуги дают право в какой-то мере уже говорить о школе Г. Я. Слайдиня в латвийской электрохимии. Следует отметить исследования

Г. Я. Слайдия в области оксидных электродов. Эти исследования имеют не только теоретическое значение — в последние годы началось практическое приложение полученных результатов.

Наконец, необходимо указать на заслуги Г. Я. Слайдия в популяризации науки химии, а также химического факультета ЛГУ им. Петра Стучки. Он участвовал в нескольких научных конференциях, посвященных истории науки в Прибалтике, был научным консультантом документального кинофильма о П. И. Вальдене.

Г. Я. Слайдинь активно участвовал в общественной и научной жизни. Являлся членом Научного совета электрохимии АН СССР, был членом Ученого совета Института неорганической химии АН Латвийской ССР, членом президиума Латвийского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, занимал также и другие ответственные общественные должности.

Гунар Янович трагически погиб в расцвете творческих сил. Его похороны на кладбище родного села Друсты вылились в настоящую демонстрацию уважения и дружбы к этому человеку.

Г. Я. Слайдинь останется в памяти знавших его как основатель химического факультета ЛГУ, как большой энтузиаст электрохимии, как подлинный коммунист, человек, полный энергии, оптимизма и доброжелательности. Он следовал в своей жизни девизу Антуана де Сент-Экзюпери: самое большое украшение мира, — это человеческие отношения между людьми.

Акад. Я. СТРАДЫНЬ, доц. У. АЛКСНИС

## СПИСОК

### опубликованных в печати трудов Г. Я. Слайдиня

1. Slaidiņš G. Uz fizikas un ķīmijas robežas. — Padomju Jaunatne, 1963, 14. jūn.
2. Slaidiņš G. Komunisms ir padomju vara plus visas zemes elektrifikācija, plus tautas saimniecības ķīmizācija. — Universitāte, 1963, Nr. 7, 2.—3. lpp.
3. Slaidiņš G. Elektrolīzes procesi rūpniecībā. R., 1970. 88. lpp.
4. Slaidiņš G. Tradīcijas turpinās un zināšanas vairojās. — Cīņa, 1976, 28. jūl.
5. Slaidiņš G. Nākotnes ķīmiskie strāvas avoti. — Zvaigzne, 1978, Nr. 15, 5. lpp.
6. Slaidiņš G. Ķīmijas fakultāte. R., 1978. 16. lpp.
7. Slaidiņš G., Alksnis U. Metālu korozija. R., 1979. 20. lpp.

1. Lukovtsev P. D., Slaidin G. J. Proton Diffusion through Nickel Oxide. — Electrochim. Acta, 1962, vol. 6, p. 12—17.

1. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Перенапряжение кислорода и кривые спада потенциала окисноникелевого электрода. — Ж. физ. химии, 1962, т. 36, вып. 10, с. 2268—2271.

2. Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. Влияние природы катиона щелочи на диффузию протонов в окиси никеля. — Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 5, с. 1130—1133.

3. Слайдинь Г. Я. Скорость диффузии протонов в окислах никеля и перенапряжение кислорода на окисноникелевом электроде. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1962. 12 с.

4. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Скорость диффузии протонов в окислах никеля и перенапряжение кислорода на окисноникелевом электроде. — Ж. физ. химии, 1964, т. 38, вып. 3, с. 556—561.

5. Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. Безламельный окисноникелевый электрод. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1964, т. 57, с. 43—51.

6. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Об интерпретации данных, полученных с использованием мембранных (диффузионных) электродов. — Электрохимия, 1970, т. 6, вып. 7, с. 975—978.

7. Слайдинь Г. Я., Алкснис У. Я., Слока И. П., Луковцев П. Д. О диффузии протонов через пассивное железо. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 22—25.

8. Слайдинь Г. Я., Алкснис У. Я., Кибаре С. К., Луковцев П. Д. Емкость железного электрода в растворах КОН. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1970, т. 117, с. 17—21.

9. Слайдинь Г., Страдынь Я., Алкснис У. Развитие физической химии в Латвийском государственном университете им. П. Стучки за 50 лет (1919—1969). — В кн.: Материалы VIII конференции по истории науки в Прибалтике. Тарту, 1970, с. 60—62.

10. Алкснис У. Я., Гедровице Я. Я., Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. Емкость железного электрода в растворах КОН. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 34—43.

11. Алкснис У. Я., Такерис С. Я., Слайдинь Г. Я., Лу-



ковцев П. Д. О диффузии протонов через пассивное железо. II. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 11—15.

12. Алкснис У. Я., Такерис С. Я., Слайдинь Г. Я. Ячейка для исследования диффузии протонов через окисные электроды. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 31—33.

13. Алкснис У. Я., Такерис С. Я., Филатова Т. А., Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. О диффузии протонов через пассивное железо. III. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 16—20.

14. Багоцкий В. С., Слайдинь Г. Я. Введение. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 7—9.

15. Слайдинь Г. Я., Калнинь А. Я., Луковцев П. Д. Влияние катодной поляризации на диффузию протонов через окисноникелевый электрод. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 21—24.

16. Слайдинь Г. Я., Киндзуле В. Я., Тиликс Ю. Е., Крейтус И. В. Применение трития для исследования процессов диффузии протонов через окисноникелевый электрод. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 25—30.

17. Слайдинь Г. Я., Чаксте Я. Э., Луковцев П. Д. Влияние электродного материала на электрохимические свойства псевдооживленного кислородного электрода. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 44—50.

18. Слайдинь Г. Я. Диффузия протонов через окисные электроды. — Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 12, с. 1840—1843.

19. Чаксте Я. Э., Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. Электрохимические свойства некоторых суспензий. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 51—57.

20. Алкснис У. Я., Слайдинь Г. Я. О возможностях оценки состояния пассивного слоя методом диффузии протонов. — В кн.: Разработка мер защиты металлов от коррозии. Ростов н/Д, 1973, с. 7—9.

21. Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С., Балодэ Л. Ю., Тарасевич М. Р., Шимшелевич Я. Б., Штейнберг Г. В., Чаксте Я. Э. Исследование электровосстановления кислорода и электроокисления водорода на суспензионном электроде. — В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1974, ч. 2, с. 346—349.

22. Слайдинь Г. Я., Киндзуле В. Я., Рунце А. В. Влияние предварительной обработки никелевого электрода на скорость диффузии протонов через окисноникелевый электрод. — В кн.: Химическая и электрохимическая обработка проката. Днепропетровск, 1974, с. 158—159.

23. Слайдинь Г. Служение химии. — Наука и техника, 1974, № 11, с. 6—7.

24. Слайдинь Г. Я., Сприцис А. А. Поведение окисноникелевого электрода в редоксистеме ферроферрицианида калия. — В кн.: VIII Пермская конференция по защите металлов от коррозии. Пермь, 1974, с. 58—59.

25. Слайдинь Г. Я., Чаксте Я. Э., Зальокснис Я. И., Балодэ Л. Ю., Ацтиньш А. Я., Шимшелевич Я. Б. Экспериментальное исследование механизма работы суспензионного электрода. — В кн.: Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. М., 1974, ч. 2, с. 299—301.

26. Алкснис У. Я., Слайдинь Г. Я., Кибаре С. К. Исследования емкости окисножелезного электрода. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту, 1975, с. 3—5.

27. Ацтиньш А. Я., Дзелме Ю. Р., Калнинь А. Я., Слайдинь Г. Я. Исследование диффузии протонов в окислах марганца и никеля. — Тр. Межвузовской конференции молодых ученых по химии и физике твердого тела. Депонировано в ВИНТИ. 1975, № 3479—75. Деп.

28. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С. Исследование механизма электрохимического восстановления  $\gamma\text{-MnO}_2$  в 9 N водном растворе КОН. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту, 1975, с. 11—13.

29. Ротенберг З. А., Ансоне И. К., Прищепа Ю. А., Слайдинь Г. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектронная эмиссия из твердых электродов.

тродов в растворы электролитов. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. IV. Тарту, 1975, с. 264—270.

30. Слайдинь Г. Я., Чаксте Я. Э., Багоцкий В. С., Каксис А. З. Влияние состава раствора на электрохимические свойства 10%-ной суспензии сажи ПМ-100 при катодном восстановлении кислорода. — Электрохимия, 1975, т. 11, вып. 9, с. 1377—1379.

31. Такерис С. Я., Слайдинь Г. Я., Гайтниеце И. У., Алкснис У. Я., Дзелме Ю. Р. Определение коэффициента диффузии электролитического водорода в палладии. — Тр. I Межвузовской конференции молодых ученых по химии и физике твердого тела. Депонировано в ВИНТИ, 1975. № 3479—75. Деп.

32. Чаксте Я. Э., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С. Изучение влияния анионов на электрохимические свойства суспензии сажи. — В кн.: Материалы VI Всесоюзного совещания «Новости полярографии». Рига, 1975, с. 39.

33. Ансоне И. К., Ротенберг З. А., Слайдинь Г. Я., Плесков Ю. В. Фотоэмиссионное поведение платинового электрода. — Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 10, с. 1552—1557.

34. Алкснис У. Я., Такерис С. Я., Слайдинь Г. Я., Озолина Б. О. Кривые диффузии протонов через пассивное железо. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 28—30.

35. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования механизма восстановления  $\gamma\text{-MnO}_2$  в 9 N водном растворе КОН. — Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 7, с. 1141—1145.

36. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С., Здановска А. Х. Исследование восстановления двуокиси марганца в щелочном растворе потенциостатическим и потенциодинамическим методами. — Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 11, с. 1761—1763.

37. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С., Зекунде А. А. Электрохимическое восстановление  $\gamma\text{-MnO}_2$  в водных растворах КОН и в водных растворах КОН, содержащих ферри- и ферроцианид калия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 269—271.

38. Слайдинь Г. Горизонты электрохимии. — Наука и техника, 1976, № 11, с. 5—7.

39. Слайдинь Г. Я., Зальокснис Я. И., Багоцкий В. С., Ацтиньш А. Я. Электрохимические свойства суспензий из двуокиси марганца. I. Влияние дисперсности и концентрации  $\text{MnO}_2$  в суспензиях на процесс восстановления частиц  $\text{MnO}_2$ . Депонировано в ЛатИНТИ, 1976, № 5. Деп.

40. Слайдинь Г. Я., Зальокснис Я. И., Багоцкий В. С. Электрохимические свойства суспензий из двуокиси марганца. II. Влияние скорости вращения дискового электрода и скорости линейной развертки потенциала на процесс восстановления частиц двуокиси марганца. Депонировано в ЛатИНТИ, 1976, № 6. Деп.

41. Слайдинь Г. Я., Зальокснис Я. И., Багоцкий В. С. Электрохимические свойства суспензий из двуокиси марганца. III. Влияние концентрации КОН и электродного материала на процесс восстановления частиц двуокиси марганца. Депонировано в ЛатИНТИ, 1976, № 7. Деп.

42. Чаксте Я. Э., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С., Каксис А. З. Влияние состава раствора на скорость ионизации кислорода на пирографитовом электроде. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 265—268.

43. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Ацтиньш А. Я., Соколов Л. А., Графов Б. М. Электрохимический способ визуальной индикации электрических сигналов. — Авт. свид. СССР, № 509838 (1976). — Бюл. изобрет., 1976, № 13.

44. Слайдинь Г. Я., Чаксте Я. Э., Багоцкий В. С. Потенциостатические и потенциодинамические исследования работы суспензионных электродов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 172—177.

45. Слайдинь Г. Я., Зальокснис Я. И., Багоцкий В. С. Исследование электрохимического восстановления суспензии двуокиси марганца на вращающемся электроде. — Электрохимия, 1977, т. 13, вып. 9, с. 1289—1294.
46. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Соколов Л. А., Мартыненко Г. П., Графов Б. М. Анализ электрохимических индикаторов визуальной индикации электрических сигналов. Депонировано в ВИНТИ. 1977, № 2444—77 Деп.
47. Чаксте Я. Э., Слайдинь Г. Я., Лежнев Н. Н. Зависимость электрохимических свойств суспензии сажи от степени окисленности ее поверхности. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 554—557.
48. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я., Багоцкий В. С. Исследование методом вращающегося дискового электрода с кольцом электрохимического окисления ионов марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 180—187.
49. Бриедис В. М., Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я. Цифровой кулометр для электрохимических измерений. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 631—632.
50. Восекалнс А. В., Слайдинь Г. Я., Кузмане М. А. Электропроводность электролитически полученной  $\gamma$ -двуокиси марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 3, с. 375—376.
51. Восекалнс А. В., Слайдинь Г. Я. Импеданс двуокисномарганцевого электрода. Сернокислые растворы. — Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 3, с. 435—438.
52. Восекалнс А. В., Слайдинь Г. Я. Импеданс двуокисномарганцевого электрода. Щелочные растворы. — Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 5, с. 787—790.
53. Зекунде А. А., Букун Н. Г., Слайдинь Г. Я. Получение и электропроводность твердого электролита  $(C_5H_5NH)Ag_5I_6$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 6, с. 677—680.
54. Слайдинь Г. Комплексный обзор проблем и перспектив развития важного раздела электрохимии. — Изв. АН ЛатвССР, 1978, № 10, с. 149—153.
55. Слайдинь Г. Суспензионные электроды. — Наука и техника, 1978, № 8, с. 29.
56. Слайдинь Г. Я., Восекалнс А. В. Импеданс двуокисномарганцевого электрода в буферных растворах. — В кн.: Стоение двойного слоя и адсорбция на твердых электродах. V. Тарту, 1978, с. 233—236.
57. Слайдинь Г. Я., Зальокснис Я. И. Особенности вольтамперных кривых восстановления суспензии двуокиси марганца в органических растворителях. — В кн.: VII Всесоюзное совещание по полярографии. Тбилиси, 1978, с. 139.
58. Слайдинь Г. Я., Сприцис А. А. Применение хропоамперометрии к исследованию кинетики анодного осаждения тонких слоев  $MnO_2$ . — Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 6, с. 926—929.
59. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я. Вольтамперметрические исследования окисления и восстановления двуокиси марганца. — В кн.: VII Всесоюзное совещание по полярографии. Тбилиси, 1978, с. 195—196.
60. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Соколов Л. А., Графов Б. М. Исследование природы окраски анодно-образованных тонких слоев двуокиси марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 165—167.
61. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Соколов Л. А., Графов Б. М., Мартыненко Г. П. Электрохимические цветные индикаторы электрических сигналов на основе двуокиси марганца. — В кн.: Микроэлектроника в приборах времени. Труды НИИ часпрома. М., 1978, с. 20—24.

62. Такерис С. Я., Слайдинь Г. Я., Алкснис У. Я., Гайтниеце И. У. Об изменении pH при исследовании диффузии водорода через палладий. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 539—561.
63. Ансоне И. К., Слайдинь Г. Я., Ротенберг З. А. Анодные фототоки на  $MnO_2$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 572—573.
64. Ацтиньш А. Я., Зекунде А. А., Калнинь А. Я., Лисенко В. С., Слайдинь Г. Я. Анализ поляризационных кривых инертных электродов в полисульфиде натрия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 3, с. 310—312.
65. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я. Концентрационная поляризация в расплавленном полисульфиде натрия. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 3, с. 305—309.
66. Ацтиньш А. Я., Слайдинь Г. Я., Калнинь А. Я., Лисенко В. С. Электрохимическое поведение инертных электродов в расплавах полисульфидов натрия. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Электрохимическая энергетика». М., 1979, с. 116—117.
67. Бриедис В. М., Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я. Электронное реле времени для электрохимических измерений. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 4, с. 492—493.
68. Восекалис А. В., Слайдинь Г. Я. Двоукисномарганцевые пленки как анодный электродный материал. — В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного семинара «Малоизнашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах». М., 1979, с. 30—31.
69. Крейтис И. В., Легздиня В. Я., Слайдинь Г. Я., Тиликс Ю. Е. Определение коэффициента разделения протия и трития при электролизе щелочного раствора. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 4, с. 486.
70. Слайдинь Г. Твердые электролиты и получение тока. — Наука и техника, 1979, № 3, с. 22—23.
71. Слайдинь Г. Я., Залёкснис Я. И., Багоцкий В. С. Анализ потенциодинамических кривых восстановления суспензий двуокиси марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 206—209.
72. Слайдинь Г. Я., Залёкснис Я. И., Багоцкий В. С. Особенности процесса восстановления суспензии двуокиси марганца в растворах этанола. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 198—200.
73. Слайдинь Г. Я., Сприцис А. А. Механизм анодного осаждения тонких слоев  $MnO_2$ . — В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного семинара «Малоизнашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах». М., 1979, с. 31—32.
74. Слайдинь Г. Я., Сприцис А. А. Качественные данные эллипсометрических исследований электрохимического осаждения двуокиси марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 201—205.
75. Слайдинь Г. Я. Малоизнашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 245—248.
76. Слайдинь Г. Я. Механизм и кинетика электросинтеза диоксида марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 5, с. 515—530.
77. Слайдинь Г. Я., Ацтиньш А. Я. Влияние состояния поверхности Pt-электрода на скорость электрохимического окисления ионов  $Mn^{2+}$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 497—498.
78. Слайдинь Г. Я., Восекалис А. В., Брунерс Р. У. Применение хроноамперометрического метода для определения полноты электролитически осажденных пленок диоксида марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 3, с. 291—296.
79. Алкснис У. Я., Слайдинь Г. Я. Коррозия металлов. — В кн.: Коррозия и защита металлов. Рига, 1981, вып. 1. Защитные покрытия, с. 12—14.

80. Слайдинь Г. Я., Слока И. П., Сприцис А. А., Почепцова Т. Я., Эйдман В. И. Электрохимическое поведение электрода в электролите хлорсеребряного интегратора. I. Циклические вольтамперметрические исследования. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 2, с. 211—218.

81. Слайдинь Г. Я., Такерис С. Я., Алкснис У. Я. О методах исследования диффузии электролитического водорода через оксидные слои. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 88—91.

82. Слайдинь Г. Я. Электрохимия оксидных электродов. — См. наст. сборник.

Статья поступила 14 июля 1980 года.

## ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ФИЗИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

А. Р. ЛУСИС

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Рассмотрены причины возникновения электрохромизма как научно-технической проблемы. Дано определение электрохромизма как физического явления — обратимого управления цвета или светопропускания вещества электрическим током. Электрохромный эффект в твердом теле осуществляется наведением или гашением в нем центров окраски (поглощение света) электрическим током.

Высокое электрохромное преобразование наблюдается в аморфных оксидах  $T_{\alpha} O_{\beta}$  переходных металлов IV, V и VI групп. Это происходит в результате электрохимических реакций в пленке оксида, когда в нее инжектируются электроны и ионы  $M^{+}$ , образуя бронзы  $M_x T_{\alpha} O_{\beta}$ . Электрохромный материал должен иметь высокую электронную и ионную по иону  $M^{+}$  проводимости.

В исследованиях электрохромного эффекта и прикладных разработках основное место занимают аморфные пленки триоксида вольфрама, эффективно адсорбирующие воду. Из анализа механизма функционирования электрохромной системы со структурой Деба на основе триоксида вольфрама вытекает, что источником ионов  $M^{+}$  в виде протона и средой их переноса является вода, которая находится в слоях триоксида вольфрама и диэлектрика. Такая система в настоящее время обеспечивает не более  $10^6$  переключений. Более перспективными по сроку службы должны быть электрохромные системы с двумя электрохромными материалами, один из которых имеет катодный, а другой анодный процессы окрашивания, разделенные соответствующим твердым электролитом.

Электрохромные системы в виде тонкопленочных покрытий могут быть применены для создания устройств визуализации электрических и оптических сигналов и управления световыми потоками, а также в качестве оперативных носителей и сред для записи, хранения и преобразования информации.

### Введение

В середине 70-х годов начало формироваться и интенсивно развиваться на стыке физики, химии и электроники твердых тел единое новое направление в науке и технике под общим названием — электрохромизм, охватывающий в целом все основные разделы современной ионики твердого тела. Отдельные исследования в жидких и твердых органических и неорганических ве-

щества, относящиеся к электрохромизму, уже в последнее десятилетие проводились. Можно сказать, что электрохромизм начал формироваться как научно-техническая проблема с определенной практической перспективой для современной техники тогда, когда С. К. Деб [1] в конце 60-х годов на основе своих исследований показал эффективное проявление электрохромного эффекта в тонких пленках триоксида вольфрама и указал пути управления эффектом и его возможные применения.

В смысле научно-технического прогресса электрохромизм представляет собой научно-техническую проблему, а в смысле объекта научного познания электрохромизм означает свойство вещества менять свой цвет под действием электрического тока.

Развитие электрохромизма на стыке разных областей науки и техники породило различную терминологию для одних и тех же физических и химических явлений и различные и односторонние определения понятий и их содержания. Поэтому в настоящее время в научно-технической литературе отсутствует однозначное определение электрохромного эффекта и отнесение тех или иных явлений к электрохромизму, а также отнесение веществ к электрохромным. Это в свою очередь приводит к искусственному делению или объединению явлений, наблюдаемых в разных веществах или в сложных системах конкретных технических разработок. Так, сосуществуют рядом понятия электрохромизм и электрохемнохромизм, электрохимическое восстановление — окисление и электроосаждение, т. е. процессы, в конечном итоге дающие электрооптический эффект с изменением цвета, в том числе и за счет интерференции в рассматриваемой тонкопленочной системе или на ее поверхности [2—7]. Эти процессы трудно различимы по своему внешнему физико-химическому проявлению в эксперименте.

Электрохромизм становится к группе физических явлений в веществе, связанных с управляемым светопропусканием или цветом вещества. Часто под этим понимают изменение светопропускания или цвета только в видимой области цвета. В основе электрохромизма как свойства вещества лежит **обратимый** процесс окрашивания и обесцвечивания — изменение коэффициента поглощения света вещества под воздействием электрического поля или тока. Только такой обратимый процесс можно назвать электрохромным эффектом.

Так как электрическое воздействие на вещество может осуществляться электрическим полем или током, то электрохромный эффект также будет двух видов. Электрическое поле в веществе может вызвать значительные смещения края поглощения (эффект Франца—Келдыша) или сместить (расщепить) полосу поглощения (эффект Штарка), а электрический ток может в некоторых веществах вызвать появление или исчезновение полос поглощения. Все изменения в видимой области спектра поглощения света ведут к изменению светопропускания (цвета) веще-

ства. Для получения электрохромного эффекта под действием электрического поля необходимы большие поля (выше  $10^6$  В/см), чтобы вызвать ощутимые изменения цвета (светопропускания) вещества [6]. Такие поля приводят к электрическому пробое и разрушению большинства веществ.

Все эффекты поля, как правило, обратимы, но эффекты тока не всегда обратимы, т. е. не всякое электроокрашивание или обесцвечивание вещества током можно отнести к электрохромному эффекту. Это относится к случаю, когда электрическое воздействие приводит к необратимым изменениям (деструкция вещества). Так, электролитическое окрашивание ряда ионных кристаллов необратимо, хотя дает эффективное окрашивание.

Электрохромный эффект более значительно проявляется под действием электрического тока, чем поля, поэтому электрохромизм в основном связывают с действием тока. Последний и будет основой настоящей статьи.

Вещества, которым присущ электрохромный эффект, соответствующий данному выше определению, образуют класс так называемых электрохромных материалов (ЭХМ). В дальнейшем круг электрохромных материалов в основном будет состоять из неорганических твердых веществ, имеющих значительную практическую ценность, они же являются объектом наших исследований и составляют тематику предлагаемого сборника. В настоящее время главные фундаментальные, поисковые прикладные исследования по электрохромизму связаны с триоксидом вольфрама. В прикладных исследованиях доминирующими являются разработки электрохромных индикаторов (дисплеев), которые скоро займут свое место наряду со светодиодными и жидкокристаллическими [7]. На основе электрохромного эффекта становится возможным создание устройств, которые, кроме визуализации электрических сигналов, могут быть использованы для управления интенсивностью световых потоков, для записи и регистрации информации светом или визуализации инфракрасного, ультрафиолетового и рентгеновского излучений.

Среди неорганических электрохромных материалов основная доля исследований приходится на соединения оксидов переходных металлов, позволяющих создать на их основе твердотельные тонкопленочные электрохромные системы (покрытия), управляемые как электрическим током, так и светом.

Целью настоящей статьи является:

- 1) анализ содержания проблемы электрохромизма в свете вышеизложенного на примере оксидов переходных металлов;
- 2) выяснение особенностей атомного и электронного строения оксидов переходных металлов как электрохромных материалов;
- 3) определение основных характеристик электрохромных материалов и тонкопленочных систем на их основе;
- 4) установление основных направлений дальнейших поисков и исследований по решению прикладных задач.



## Природа электрохромного эффекта и электрохромные материалы

Из анализа ряда процессов электроокрашивания таких электрохромных материалов, как оксиды переходных металлов (в том числе триоксида вольфрама), которые можно отнести к электрохромному эффекту [1—8], вытекает, что образование или исчезновение наведенных током центров поглощения света связано с внедрением в них или экстракцией из них катионов или анионов в значительном количестве, вследствие чего, во-первых, существенно меняется энергетический спектр электронов ЭХМ, во-вторых, происходит изменение атомной структуры ЭХМ. Это означает, что при электроокрашивании изменяются все основные свойства ЭХМ. Поэтому изучение явления электрохромизма сложно, так как необходимо рассмотреть совокупность электрических и оптических свойств [9] совместно с электронными и ионными процессами и изменениями в электронной и ионной структуре ЭХМ.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения света веществом определяет ее спектр светопропускания и цвет [9]. Коэффициент поглощения при данной длине волны света может изменяться в результате возрастания интенсивности поглощения или возникновения новой полосы поглощения за счет наведенных электрическим током центров окраски. Образование в объеме ЭХМ стабильных наведенных центров поглощения в видимой области света может быть осуществлено электрическим током. Для этого необходима инжекция или экстракция носителя заряда обоих знаков электродами при условии сохранения электронейтральности. Инжектированные носители заряда должны локализоваться, образуя новые центры поглощения (окраски). В процессе двойной инжекции в твердое тело могут внедриться

- 1) электроны и дырки,
- 2) электроны и катионы,
- 3) анионы и дырки,
- 4) анионы и катионы.

Первый тип инжекции хорошо изучен в полупроводниках, но отсутствуют данные, по крайней мере для комнатных температур, об изменении светопропускания полупроводников при двойной инжекции. Со вторым и третьим типом инжекции в научной литературе связывают электрохромный эффект в оксидах переходных металлов [1—5, 8, 10—19]. О четвертом типе двойной инжекции экспериментальные данные отсутствуют. Для насыщенных оксидов переходных металлов ( $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ) электрохромный эффект наблюдается при инжекции электронов и одновалентных катионов ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ), сопровождающейся восстановлением оксида. Процесс электроокрашивания пленок оксида иридия [16, 17], очевидно противоположный, например, окрашиванию  $WO_3$ , но механизм еще не уста-

новлен. Можно предполагать, что происходит инжекция аниона или экстракция протона и инжекция дырки или экстракция электрона, соответственно.

Чтобы осуществлялась инжекция носителей заряда в твердое тело, электроды должны быть резервуарами ионов и электронов (дырок) и не иметь контактных барьеров. Последние имеют разное физическое содержание для электронов и ионов. Для электронов контакт электрода с ЭХМ должен быть омический, а для ионов — с хорошими ионнообменными свойствами между обеими фазами.

Второй тип двойной инжекции является доминирующим для электрохромных систем на основе оксидов переходных металлов. В этом случае двойную инжекцию можно представить как электронно-ионный процесс на основе редокс-реакции



где источником ионов  $M^+$  является соответствующий электрод. Доминирующее значение второго типа инжекции не случайно. Это связано с тем, что подвижность катионов, как правило, больше подвижности анионов и может приближаться по величине к подвижности электронов. Как показывает множество исследований [3—5], следствием реакции (1) для насыщенных оксидов переходных металлов типа  $T_\alpha O_\beta$  является образование соединений, подобных бронзам  $M_x T_\alpha O_\beta$ , т. е. как бы происходит внедрение в междоузельное пространство нейтральных атомов  $M$ , что подобно растворению металла  $M$  в оксиде. Действительно в матрице оксида  $T_\alpha O_\beta$  атомы  $M$  всегда ионизированы ( $M^+$ ) и являются донорами электронов, восстанавливая ионы переходного металла с  $T^{n+}$  до  $T^{(n-1)+}$ . При экстракции ионов  $M^+$  из  $M_x T_\alpha O_\beta$  происходит обратный процесс — окисление. Отсюда вытекает, что ЭХМ должны обладать определенной электронной и ионной проводимостью и обеспечивать пространственное и энергетическое разделение ионов и электронов реакции (1), чтобы могли образовываться наведенные током центры поглощения. Механизмы и условия инжекции и экстракции электронов и ионов, образования и исчезновения центров окраски в ЭХМ и соответствующие электронные, ионные и структурные свойства ЭХМ требуют отдельного анализа.

Электрохромным эффектом в рассмотренном выше смысле обладает ряд неорганических соединений переходных и редкоземельных металлов, в том числе и стекла на их основе, а также дихалькогениды и др. [20—22]. В оксидах и халькогенидах переходных металлов пространственное и энергетическое разделение электронов и ионов  $M^+$  обусловлено тем, что частично заполненные уровни d-электронов ионов переходного металла  $T^{n+}$  находятся энергетически ниже уровней валентных электронов в ионе

$M^+$  [23]. Поэтому после внедрения атомов металла  $M$  в ЭХМ его валентные электроны переходят, по-видимому, на  $d$ -уровни иона переходного металла  $T^{n+}$ , восстанавливая его до  $T^{(n-1)+}$ . Ионы  $M^+$  и ЭХМ должны удовлетворять определенным взаимным требованиям, чтобы электрохромный эффект стал пригодным для практического применения. Ионы  $M^+$  в ЭХМ должны иметь:

- 1) низкий потенциал инжекции из анодного электрода,
- 2) большую растворимость в решетке оксида  $T_a O_\beta$ ,
- 3) большой коэффициент диффузии, соответствующий сверхионной проводимости,
- 4) высокий электрохимический потенциал осаждения (выделения) на катодном электроде.

Обеспечение этих требований зависит не только от свойств ионов  $M^+$  и ЭХМ, но и от физико-химических свойств электродного материала. Ионы водорода, лития, натрия, серебра, меди и других одновалентных металлов практически могут обеспечить эти требования во многих оксидах и халькогенидах переходных металлов, относящихся к нестехиометрическим соединениям включения [24]. Хороший транспорт ионов  $M^+$  в ЭХМ неразрывно связан с проблемами сверхионной проводимости. Ионная проводимость ЭХМ определяется особенностями их строения и структуры и химическими связями в них. Например, в оксидах переходных металлов с электрохромными свойствами простой расчет показывает, что объем, занятый валентными электронами ионов, участвующими в химической связи, составляет около половины от молярного объема оксида.

Внедрение в ЭХМ ионов  $M^+$  в концентрациях, сравнимых с концентрациями ионов основного вещества, приводит к изменению геометрической структуры вещества и энергетического спектра электронов. Из основных правил аддитивности молярных объемов исходных веществ при образовании нового соединения вытекает, что молярный объем ЭХМ при внедрении в него атомов металла  $M$  должен возрастать. Экспериментально это подтверждается, например, при образовании бронз  $M_x T_a O_\beta$  из оксидов переходных металлов [24, 25]. Так, например, для кубических натрийвольфрамовых бронз  $Na_x WO_3$  постоянная решетки растет линейно от количества внедренных атомов натрия:  $a = 3,7846 + 0,819x$  [24], а соответствующее изменение объема бронзы при  $x=0,8$  составляет  $\Delta V/V \cong 5\%$ . Поэтому изменение объема ЭХМ необходимо учесть при разработке электрохромных устройств и анализе факторов их деградации при инжекции и экстракции ионов  $M^+$ . Изменение концентрации электронов на  $d$ -уровнях иона переходного металла пропорционально количеству атомов внедренного металла

$$N = N_A \frac{x\rho}{M}, \quad (2)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho$  и  $M$  — плотность и молекулярный

вес  $M_x T_\alpha O_\beta$ . Когда величина изменения концентрации электронов достигает  $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , в ЭХМ наблюдается переход неметалл—металл. В оксидах переходных металлов во время образования  $M_x T_\alpha O_\beta$  такой переход обычно происходит при  $x \geq \geq 0,2$  [23].

В дихалькогенидах  $TX_2$  наблюдаются аналогичные переходы в  $M_x TX_2$ . Из неметаллического  $TX_2$  при интеркаляции  $M$  получается металлический  $M_x TX_2$  [21] или, наоборот, из металлического получается неметаллический (переходы типа металл—неметалл мало изучены). Переход металл—неметалл означает резкие изменения в электрических и оптических свойствах ЭХМ. Такой обратимый переход при электронинжекции  $M^+$  можно осуществить на поверхности монокристаллов  $T_\alpha O_\beta$  или  $TX_2$  [20].

А теперь обобщим определение электрохромного эффекта. Электрохромным эффектом является обратимое изменение оптических и электрических свойств вещества, происходящее под воздействием электрического тока путем образования или исчезновения в твердом теле наведенных током центров поглощения света или при фазовом переходе металл—неметалл без перестройки структуры вещества.

С точки зрения физики явления необходимо установить особенности атомного и электронного строений, ответственных за электрохромизм в ЭХМ.

Обладание хорошими электрохромными эффектами ряда оксидов переходных металлов и весьма простая технология их получения в виде тонких пленок привели к более широкому исследованию именно указанных оксидов. Названный эффект до сих пор исследован в основном в таких насыщенных оксидах, как  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  и других, т. е. в оксидах переходных металлов IV, V и VI групп. Как правило, выраженным электрохромным эффектом обладают аморфные пленки этих оксидов, поэтому необходимо проанализировать их структурные аспекты. В основе данных оксидов лежит сильно деформированный октаэдр металл—кислород  $TO_6$  (рис. 1, а). Молярный объем этих оксидов более  $30 \text{ см}^3$ . Расстояние металл—кислород  $T-O$  и значение углов  $O-T-O$  могут для разных пар  $T-O$  и углов  $O-T-O$  меняться в данном октаэдре до 30%. Поэтому практически каждый ион кислорода в октаэдре имеет различную энергию химической связи. Октаэдры могут быть соединены между собой вершинами, ребрами и гранями (рис. 1, б, в, г). Параметром вариации взаимного расположения октаэдров является угол и расстояние между соседними вершинами. Разница между различными видами соединений октаэдров в оксидах 4d и 5d металлов небольшая [25], поэтому возможно разнообразие в строении и легко осуществимые структурные переходы в оксидах переходных металлов при помощи внешних воздействий или путем изменения условий окисления—восстановления. Соединение октаэдр

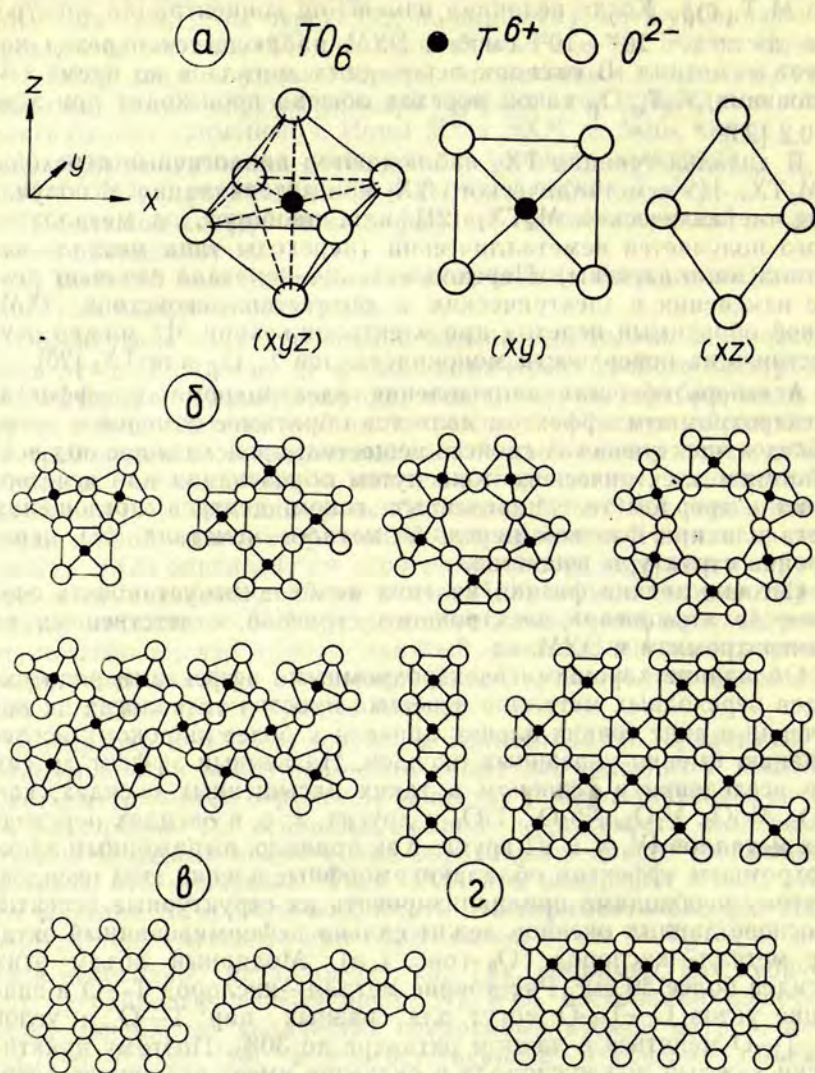


Рис. 1. Виды соединения регулярных кислородных октаэдров переходных металлов между собой.  
 а — регулярный октаэдр  $TO_6$ ; б — в плоскости  $xy$ ; в — в плоскости  $yz$ ; г — смешанное.

ров  $TO_6$  между собой вершинами обеспечивает максимальную степень окисления данного переходного металла, а соединение ребрами или гранями означает понижение степени окисления.

Для стехиометрического  $WO_3$  все октаэдры  $WO_6$  должны быть соединены между собой вершинами, образуя структуру, близкую  $ReO_3$  (рис. 1, б; 2, а), а при восстановлении появляются структуры сдвига (рис. 1, б, г), в которых часть  $WO_6$  соединена ребрами. В результате появляются восстановленные ионы  $W^{5+}$  ( $5d'$  или  $W^{4+}$   $5d^2$ ). Для высших оксидов ванадия характерен кислородный полиэдр из пяти ионов кислорода (с квадратным основанием), а при понижении степени окисления структура оксидов ванадия строится уже из октаэдров и тетраэдров ( $V_3O_7$ ) или только из октаэдров ( $VO_2$ ), где переход от одной степени окисления ванадия к другой происходит также с переходом от соединения полиэдров между собой вершинами к соединению их ребрами (рис. 2, б). Оксид титана  $TiO_2$  имеет смешанное соединение октаэдров вершинами и ребрами (рис. 2, в), а при кислородном дефиците появляются также соединения гранями ( $Ti_5O_9$ ) [24].

Виды взаимного соединения октаэдров  $TO_6$  в оксидах переходных металлов и их бронзах, установленные Магнели рентгеноструктурными методами еще в сороковых годах, полностью подтверждены в последние годы с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [26, 27], которая позволяет различить отдельные октаэдры.

Вышерассмотренные особенности видов соединений октаэдров  $TO_6$  между собой при понижении количества валентных электронов переходных металлов или степени окисления переходного металла характерны для оксидов переходных металлов IV, V и VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

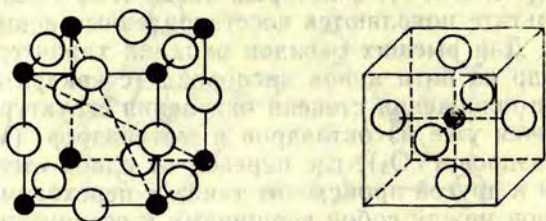
Из регулярных недеформированных октаэдров  $TO_6$  построены только кубические кристаллические фазы (рис. 2, а) оксидов переходных металлов IV—VI групп при высоких температурах, а все низкотемпературные фазы имеют структуру, характеризующуюся симметрией ниже кубической, где октаэдры  $TO_6$  сильно искажены.

В кубических модификациях  $WO_3$  и  $MoO_3$ , построенных по типу  $ReO_3$  (рис. 2, а), имеются изолированные кубические пустоты с квадратными сечениями между октаэдрами (рис. 1, б), которые являются местами внедрения атомов металла при образовании бронз типа  $M_xT_aO_\beta$ . В тетрагональных и гексагональных модификациях наблюдаются, соответственно, туннели пятиугольного и шестиугольного сечения (рис. 3, а и 3, б). Октаэдры  $TO_6$  в этих кристаллических структурах сильно искажены (рис. 3). Такие пустоты и туннели являются не только местами внедрения катиона  $M^+$ , но местами хорошего транспорта ионов  $M^+$  через кристалл.

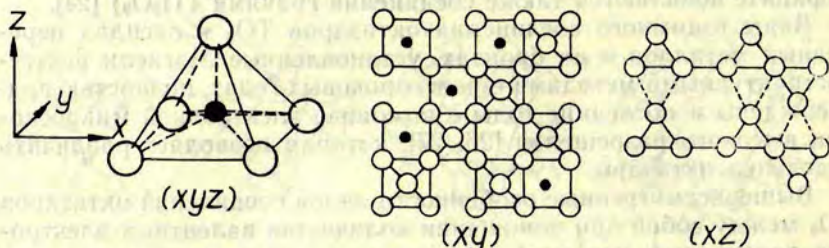
Оксиды переходных металлов относятся к соединениям переменного состава — нестехиометрическим соединениям, которые сохраняют гомогенность данной кристаллической фазы в широких пределах изменения содержания кислорода. Так, для нестехиометрических  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз триоксида вольфрама  $WO_x$  содер-

а)  $ReO_3$  или кубический  $WO_3$

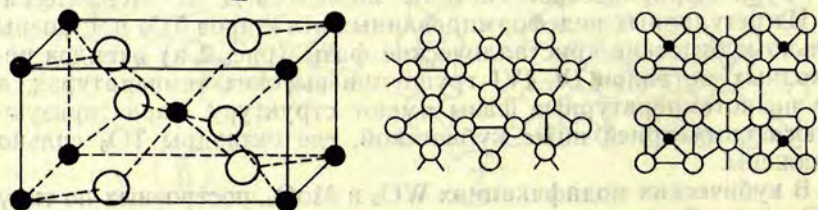
●  $Re^{6+}$  ○  $O^{2-}$



б)  $V_2O_5$  ●  $V^{5+}$  ○  $O^{2-}$



в)  $TiO_2$  ●  $Ti^{4+}$  ○  $O^{2-}$



г)  $MTO_3$  ●  $M^+$  ●  $T^{6+}$  ○  $O^{2-}$

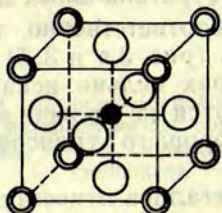


Рис. 2. Типы структур насыщенных оксидов переходных металлов IV, V и VI группы  $TO_2$ ,  $T_2O_5$  и  $TO_3$ , соответственно, и бронзы.  
 а — оксид  $TO_3$  со структурой  $ReO_3$  (кубическая фаза  $WO_3$ ); б — оксид  $T_2O_5$  (структура  $V_2O_5$ ); в — оксид  $TO_2$  со структурой рутила  $TiO_2$ ; г — бронза  $M_xWO_3$  со структурой перовскита  $MTO_3$ .

жание кислорода  $x$  может меняться, соответственно, 3,00—2,98; 2,90—2,88 и 2,72—2,66 [24, 25]. Это обеспечивается уже вышерассмотренными видами соединения октаэдров  $\text{TO}_6$  и образованием сдвигов структур, поэтому насыщенные оксиды переходных металлов IV—VI групп относятся к нестехиометрическим соединениям кристаллографического сдвига [25] с определенным дефицитом кислорода (формула состава оксида  $\text{T}_\alpha\text{O}_{\beta-y}$ ). Этот вид нарушения регулярности кубической кристаллической решетки и сдвиговой механизм образования из него нестехиометрического соединения, очевидно, имеют важное место при образовании рентгеноаморфных пленок оксидов переходных металлов, полученных конденсацией их в вакууме на подложке. Сдвиговой механизм позволяет образовать не только периодические непрерывные объемные структуры типа структур Магнели или отдельные их блоки, но и длинные цепи (рис. 4, б) из блоков (рис. 4, а) октаэдров  $\text{TO}_6$  ( $3 \times 4$ ) в плоскости.

Бронзы типа  $\text{M}_x\text{T}_\alpha\text{O}_\beta$  также являются соединениями переменного состава и относятся к нестехиометрическим соединениям внедрения. Электрохромные аморфные пленки оксида  $\text{WO}_3$ , по-видимому, имеют оба вида нестехиометрии с общей формулой соединения переменного состава  $\text{M}_x\text{T}_\alpha\text{O}_{\beta-y}$ , поскольку в них во время электрохимической реакции (1) внедряется М. Пленки также построены из блоков октаэдров  $\text{TO}_6$ , которые соединяются между собой только в некоторых точках вершинами, ребрами или гранями, образуя пустоты (поры). Могут образовываться и весьма длинные цепи, состоящие из блоков октаэдров  $\text{TO}_6$  (рис. 4) и соединяющиеся с другими цепями или блоками только в отдельных местах. Установленный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения минимальный блок в аморфной пленке  $\text{WO}_3$  содержит 30—40 октаэдров [26].

Аморфные пленки, полученные конденсацией в вакууме, как правило, имеют плотность на 20—30% меньшую, чем соответствующие кристаллы, что объясняется значительной пористостью таких пленок [28, 29]. Поры имеют размеры не менее 10—20 Å и их поверхность образует множество октаэдров со свободными вершинами. Такие места в пленке являются активными центрами адсорбции газов и особенно воды или центрами присоединения продуктов реакции (1) электроокрашивания. Адсорбированные продукты могут сшивать отдельные части блоков или цепей октаэдров, переходя из физически адсорбированного состояния в химически связанное состояние.

При осаждении пленки оксида  $\text{T}_\alpha\text{O}_\beta$  может происходить взаимодействие с газами в вакууме и образовываться изополисоединения или гетерополисоединения, то же самое может происходить и при электрохромных процессах. Эти соединения имеют большие молекулы, по размерам соответствующие отдель-



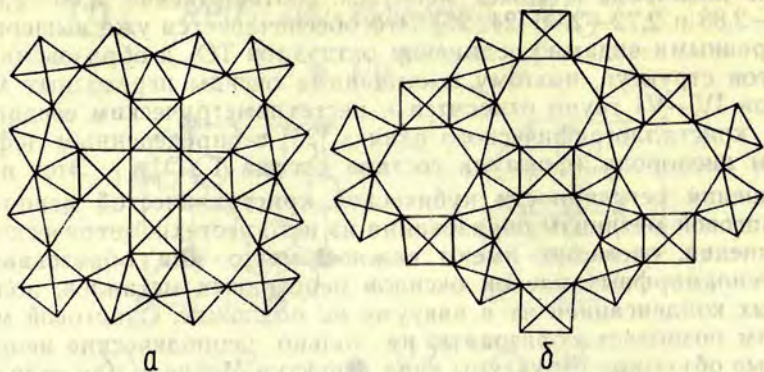


Рис. 3. Структуры оксидов  $TO_3$  с искаженными октаэдрами  $TO_6$ :  
 а — тетрагональная; б — гексагональная.

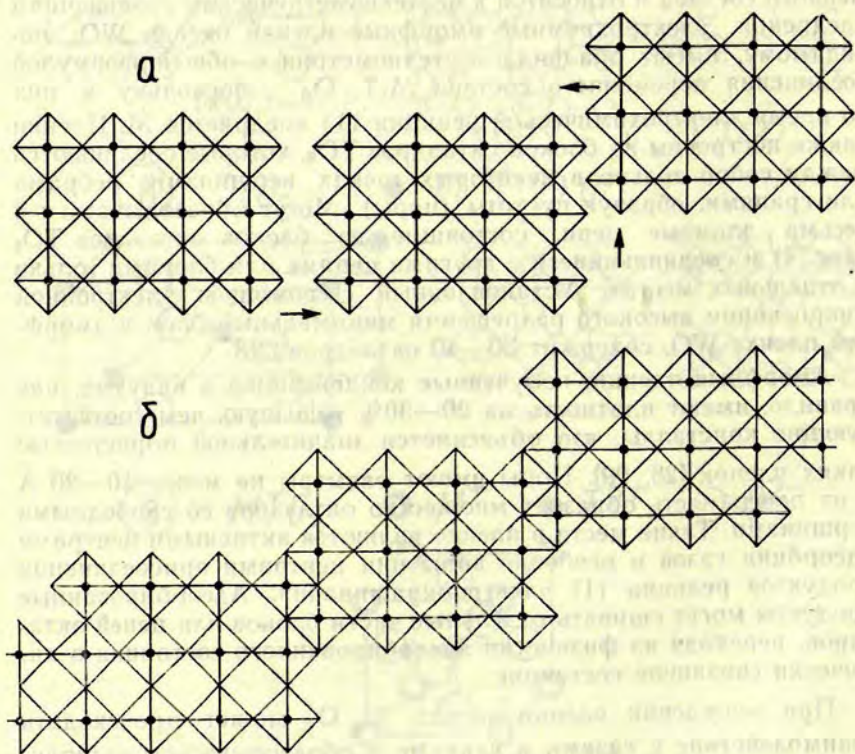


Рис. 4. Блоки сдвиговых структур и цепи  $(3 \times 4)_\infty$ . а — блок  $(3 \times 3)$ ; б — блок  $(3 \times 4)$ ; в — цепи  $(3 \times 4)_\infty$ .

ным блокам октаэдров  $\text{TO}_6$ , электрохимически легко восстанавливаются, образуя вольфрамовую синь.

Аморфные пленки  $\text{T}_\alpha\text{O}_\beta$  обеспечивают хорошие условия диффузии ионов  $\text{M}^+$  по внутренней поверхности пор, а подвижность  $\text{M}^+$  может приближаться к электронной подвижности ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ). Материаловедами начаты поиски способов модификации структуры оксидов переходных металлов, чтобы кристаллические пленки уже имели необходимые туннели для переноса ионов  $\text{M}^+$  во избежание неустойчивости аморфной структуры. Туннелями (рис. 3) обладают кристаллы в системе оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  [27]. Экспериментально установлено, что тонкие поликристаллические пленки  $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47-x}$  обладают хорошими электрохромными характеристиками и более стабильны к старению и деградации при циклическом электроокрашивании, чем пленки  $\text{WO}_3$  [30].

Ряд экспериментов [31—33] по изучению электрохромизма в оксидных стеклах на основе переходных металлов (в основном фосфатных) показали, что у них электрохромные характеристики значительно хуже, чем у аморфных оксидов. Это, по-видимому, связано с тем, что в оксидных стеклах электронная проводимость малая (менее  $10^{-6}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Результаты экспериментов не являются окончательными. В будущем могут быть синтезированы соответствующие стекла, так как они имеют ряд преимуществ перед кристаллическими и аморфными пленками. Стекла являются хорошими объектами для моделирования электрохромных процессов. Детальное изучение строения и природы центров окраски в вольфрамфосфатных стеклах позволило выдвинуть гипотезу о центре поглощения в аморфных пленках  $\text{WO}_3$  как аналоге  $F'$ -центра [32], образованного в результате кислородного дефицита, который создает эквивалентные вакансии кислорода.

### Управление электрохромным эффектом

Внешнее проявление процесса электроокрашивания в аморфных пленках триоксида вольфрама с планарными золотыми электродами [1, 2] отличается от электроокрашивания в рутиле [10] и титанате стронция [11] также с золотыми электродами. В первом случае электроокрашивание начинается только при катоде и распространяется в сторону анода, и при смене полярности тока окрашенный участок вытягивается обратно и одновременно начинается окрашивание у нового катода. Во втором случае окрашивание кристалла начинается как у катода, так и у анода с разными спектрами поглощения, а при смене полярности сначала прежнее окрашивание кристалла вытягивается обратно в электроды и только потом начинается новое окрашивание. Интенсивность окраски зависит от силы и времени действия тока [1—5, 10, 11]. Следовательно, электроокрашиванием можно управлять полярностью поля и величиной инжектированного за-

ряда. Для практического же использования большой интерес представляет процесс, в котором ЭХМ при одной полярности окрашивается, а при другой обесцвечивается. Такой процесс невозможно осуществить в ЭХМ с помощью одинаковых электродов, когда процессы окрашивания и соответствующие им реакции при смене полярности происходят у электродов одинаково. Выше было показано, что окрашивание связано с электрохимическими реакциями окисления—восстановления, поэтому для осуществления несимметричного униполярного окрашивания ЭХМ необходимо обеспечить униполярность этих реакций.

Управление электрохромным эффектом в вышерассмотренных оксидах переходных металлов означает управление реакцией (1), т. е. двойной инжекцией электронов и ионов  $M^+$ . Этого требует обратимость реакции (1) и униполярность двойной инжекции.

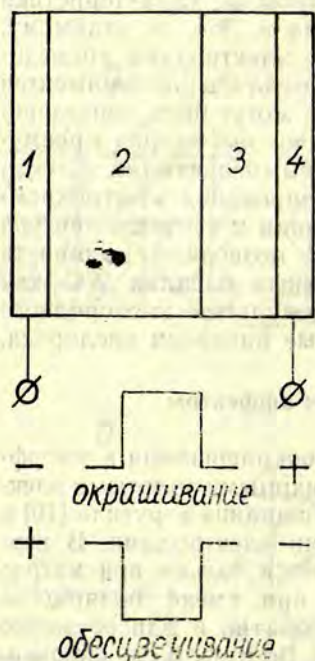


Рис. 5. Структура Деба электрохромного элемента:

1 — катод; 2 — электрохромный материал; 3 — диэлектрический слой; 4 — анод.

Чтобы обеспечить униполярность двойной инжекции, достаточно ввести между одним электродом и электрохромным материалом слой диэлектрика (электронного изолятора), который будет являться одновременно ионным проводником и резервуаром ионов  $M^+$ . Реализовать обратимость реакции (1) значительно сложнее, чем униполярность инжекции. В общем случае диэлектрический слой (слой 3 на рис. 5) должен обладать свойствами твердого электролита, проводящего ион  $M^+$ , и вместе с соответствующим электродом (слой 4 на рис. 5) образовывать как бы составной электрод по отношению к ЭХМ (слой 2 на рис. 5). Такой составной электрод должен обладать ионообменными свойствами для ЭХМ. Как вытекает из ряда исследований по функционированию электрохимических устройств [1—5], источником ионов  $M^+$  могут быть вещества, адсорбированные в аморфном пористом слое диэлектрика (напр., вода, которая является источником получения ионов  $M^+$  в виде протона  $H^+$  или сам верхний электрод должен быть источником ионов  $M^+$  (напр., серебряный электрод для случая, когда

диэлектрический слой представляет твердый электролит, проводящий ион  $\text{Ag}^+$ ) и обратим к ионам  $\text{M}^+$ . Следовательно, граница диэлектрического слоя с ЭХМ должна быть проницаема только для ионов  $\text{M}^+$ , а вторая граница ЭХМ с катодным электродом должна быть проницаема только для электронов. На границе диэлектрического слоя с анодным электродом происходит окисление (генерация—растворение) или восстановление (осаждение металла) иона  $\text{M}^+$ .

С точки зрения электрохимии ЭХМ является электродом по отношению к диэлектрическому слою как электролиту, поскольку ЭХМ обладает электронной проводимостью. Поэтому понимание процессов управления электрохромным эффектом связано с пониманием электродных процессов на границах: 1) катодного электрода с ЭХМ; 2) ЭХМ с диэлектрическим слоем или твердым электролитом; 3) диэлектрического слоя с анодным электродом. Границы диэлектрического слоя как электролита с ЭХМ и анодным электродом определяют кинетические характеристики образования и исчезновения наведенных центров поглощения в ЭХМ, поэтому изучение ЭХМ так же, как и электродного материала, является постоянной задачей. В случае оксидов переходных металлов ЭХМ является оксидным электродом. Свойства таких электродов широко исследованы в средах жидких электролитов и продолжают исследоваться\*, но их свойства в контакте с твердым электролитом мало исследованы.

В качестве одной из первых конкретных твердотельных тонкопленочных систем на стекле следует упомянуть  $\text{SnO}_2|\text{WO}_3|\text{SiO}_2|\text{Au}$ , которая была предложена С. К. Дебом и Р. Ф. Шовом [34]. В дальнейшем эта система стала прототипом в ряде исследований [28, 29, 35, 36—39]. Представляет она собой простейшее электрохромное устройство (ЭХУ) — элемент (ЭХЭ) в виде многослойного покрытия на стекле. Эту систему часто называют структурой Деба. Такая тонкопленочная система относится к группе электрохромных структур (рис. 5) стекло—прозрачный электрод ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) — ЭХМ — диэлектрический слой—электрод, где ЭХМ являются аморфные пленки толщиной порядка 1 мкм оксидов переходных металлов, полученных во влажной атмосфере, а в качестве диэлектрического слоя применяются пленки толщиной меньше 0,1 мкм из  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  и других веществ, также осажденных во влажной атмосфере. Как уже выше отмечалось, при этом источником ионов  $\text{M}^+$  в виде протона и средой его переноса служила адсорбированная в слоях ЭХМ и диэлектрика вода, которая подвергнута электрохимическому восстановлению или окислению в диэлектрическом слое между ЭХМ и анодом [39]. Такая тонкопленочная система в какой-то степени находится в равновесии с парами воды в окружающей атмосфере, что наглядно проявляется на

\* Слайдинь Г. Я. Оксидные электроды. См. наст. сб.

вольтамперной характеристике данной тонкопленочной системы при вакуумировании [38]. Степень влияния состава и давления окружающей атмосферы зависит от способа [36] получения электрохромной системы. В цикле окрашивания в ЭХЭ происходит разложение воды, однако пока неизвестно, происходит ли разложение воды, или ее образование в цикле обесцвечивания (т. е. обратимость этих реакций), а возможно, и оба процесса одновременно. Известно лишь то, что происходит какая-то регенерация воды в ЭХЭ при его циклической работе.

Сейчас экспериментально доказано, что ЭХЭ со структурой Деба работает на протоне адсорбированной воды. В таком ЭХЭ диэлектрический слой ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) представляет собой композиционный твердый электролит, и пленка оксида переходного металла ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) является оксидным электродом к нему, на границе с которым происходит поглощение протона или его выделение. Катод 1 (рис. 5) при окрашивании ЭХЭ является эммитером электронов, а анод 2 (рис. 5) — коллектором электронов, которые являются продуктом реакции разложения воды. Так как во время окрашивания—обесцвечивания ЭХЭ происходит перенос вещества, что вызывает изменение химического потенциала между ЭХМ и диэлектрическим слоем. ЭХЭ следует рассматривать как химический источник тока — элемент (с определенной э. д. с.), который заряжается при окрашивании и разряжается при обесцвечивании. В таком случае работу и характеристики ЭХЭ следует описывать с этой точки зрения [40, 41].

В последние годы начаты также интенсивные исследования по применению в электрохромных системах твердых электролитов (суперионных проводников) в качестве ионообменного диэлектрического слоя, где источником ионов  $\text{M}^+$  является анод, содержащий атомы металла  $\text{M}$  [20]. Применение твердых электролитов и соответствующих анодов раскрывает широкие возможности в разработке ЭХУ. Существует множество твердых электролитов, в которых перенос электрического тока осуществляется как протоном, так и другими катионами ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  [40, 41]).

Более перспективным с точки зрения практического применения является ЭХУ, в котором использованы два ЭХМ с противоположными электрохромными реакциями (рис. 6), т. е. катодный и анодный ЭХМ окрашиваются или обесцвечиваются одновременно. В настоящее время исследования таких систем не проводятся. Проведены исследования с двумя одинаковыми электрохромными слоями из  $\text{WO}_3$  [3], где происходит перенос через твердый электролит иона  $\text{M}^+$  и преобразование катодного ЭХМ из  $\text{WO}_3$  в  $\text{M}_x\text{WO}_3$ , а анодного ЭХМ из  $\text{M}_{x_0}\text{WO}_3$  в  $\text{M}_{x_0-x}\text{WO}_3$  или наоборот. Такая система является концентрационным элементом, где в разряженном состоянии (при э. д. с. = 0) оба будут в состоянии  $\text{M}_{x_0/2}\text{WO}_3$ .



Рис. 6. Структура электрохромного элемента с обратимым анодом.

1 — катод; 2 — электрохромный материал; 3 — твердый электролит; 4 — анод.

Вышерассмотренные электрохромные системы служат только для преобразования электрического сигнала в оптический (в частности для визуализации электрических сигналов) или для электрического управления световыми потоками, но на их основе можно создать ЭХУ, управляемое светом, если между катодом и ЭХМ поместить фотопроводник (напр., CdS). Таким образом ЭХУ превращается в многофункциональное устройство для записи, отображения и преобразования информации или управления световыми сигналами. Если вид информации на ЭХУ определяется формой катода, то в фото-ЭХУ вид информации определяется топологией светового луча. В зависимости от области чувствительности фотопроводящего слоя к излучению фото-ЭХУ могут быть созданы для визуализации инфракрасного, ультрафиолетового или рентгеновского излучения. В принципе можно визуализировать и регистрировать любое излучение, которое при поглощении выделяет тепло, если вместо фотопроводящего слоя в ЭХУ ввести слой материала с тепловым управлением фазового перехода неметалл—металл (напр., слой  $\text{VO}_2$  [42]).

## Характеристики электрохромных устройств

ЭХУ имеет зарядовое управление, что осуществляется подачей токового импульса определенной величины, полярности и длительности. Основными динамическими характеристиками ЭХУ или ЭХЭ являются вольтамперная характеристика и вольт-светопропускание или вольт-светоотражение, которые позволяют определить правильный режим цикличности ЭХУ, т. е. пороговые, оптимальные и предельно допустимые напряжения и токи. Поскольку наведенное поглощение  $D$  пропорционально концентрации инжектированных электронов и ионов  $M^+$  согласно реакции (1), то показатель пропорциональности (преобразования)

$$k = \frac{dD/dt}{dQ/dt} \approx \frac{\Delta D}{\Delta Q} \quad (3)$$

будет характеризовать электрохромную эффективность,

где  $\Delta Q = \int_0^{\tau} i dt$  — инжектированный заряд на единицу площади

ЭХЭ является статической характеристикой электрохромного преобразования инжектированного заряда в изменении поглощения света ЭХМ. Кинетика электрохромного эффекта описывается скоростью изменения поглощения ЭХМ, которое нормируется толщиной  $\lambda$  пленки ЭХМ и напряжением  $V$  на ЭХУ:

$$v = \frac{\lambda}{V} \frac{dD}{dt} \approx \frac{\lambda}{V} \frac{\Delta D}{\Delta t} \quad (4)$$

Если инжектированный заряд  $\Delta Q$  полностью преобразуется в наведенные центры поглощения света, то выражение (3) полностью характеризует объем слоя ЭХМ и

$$\Delta D(t) = a_c x(t) l g e, \quad (5)$$

где  $a_c$  — коэффициент поглощения в окрашенной области ЭХМ, а  $x(t)$  — соответствующая толщина этой области. Коэффициент поглощения

$$a_c = \gamma N, \quad (6)$$

где  $\gamma$  — сечение наведенного центра поглощения, а  $N$  — их концентрация. Величины  $a_c$ , или  $\gamma$  и  $N$  являются статистическими величинами, так же как и показатель пропорциональности  $k$ , а толщина окрашенной области  $x(t)$  определяется всей совокупностью кинетики электрохимических процессов и транспортных свойств составных частей реакции (1) в ЭХЭ как в объеме отдельных слоев, так и на границах между ними.

Кроме того, толщина окрашенной области  $x(t)$  и определяет величину инжектированного заряда на единицу площади ЭХЭ:

$$Q(t) = e N x(t). \quad (7)$$

Из выражений (3), (6) и (7) вытекает, что сечение поглощения  $\gamma$  и показатель пропорциональности  $k$  связаны соотношением

$$\gamma = ek. \quad (8)$$

В ЭХЭ со структурой Деба (рис. 5) скорость окрашивания (4) может ограничиваться либо:

- 1) транспортными свойствами электронов и ионов  $H^+$  (протонов) в слое ЭХМ,
- 2) скоростью прохождения ионов  $H^+$  через границу ЭХМ с диэлектрическим слоем,
- 3) скоростью разложения (или регенерации при обесцвечивании) воды на  $H^+$  и  $OH^-$ ,
- 4) транспортными свойствами  $H^+$  и  $OH^-$  в диэлектрическом слое.

Феноменологической характеристикой реакции (1) в ЭХМ, включающей скорость образования центров поглощения, является первый фактор, а остальные три фактора так или иначе связаны с генерацией ионов  $M^+$  на границе ЭХМ с диэлектрическим слоем.

Окрашивание ЭХМ может начинаться только при определенном пороговом значении внешнего напряжения  $V_s$  на ЭХЭ. Величину  $V_s$  определяет потенциал электрохимической реакции, которая обеспечивает электроны и ионы  $M^+$  для реакции (1), а величину верхнего допустимого напряжения  $V_k$  определяет интенсивность этой электрохимической реакции, которая ограничена потенциалом выделения (осаждения) на электроде ионов  $M^+$  в необратимом состоянии.

Выражение (4) для скорости окрашивания ЭХЭ можно записать в двух формах, пользуясь соотношениями (5)–(8) и учитывая  $dQ/dt = i$ ,

$$v = \frac{\lambda}{V} a_c \lg e \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

или

$$v = \frac{k\lambda}{V} i. \quad (10)$$

Если скорость окрашивания ограничивает транспортные свойства ионов  $M^+$ , то  $dx/dt$  будет характеризовать скорость перемещения фронта окрашивания ЭХМ.

$$v_f = \mu_f \frac{V}{\lambda}, \quad (11)$$

где  $\mu_f$  — феноменологическая подвижность фронта окрашивания, определяемая микроскопической подвижностью электронов  $\mu_e$  и ионов  $\mu_i$  и кинетикой образования центров поглощения. Из выражения (9) получаем

$$v = a_c \mu_f \lg e = S \lg e, \quad (12)$$

где  $S$  — характеристика ЭХМ определяет крутизну его электро-



оптического преобразования [28]. В этом случае скорость окрашивания будет постоянна, т. е. отношение тока к приложенному напряжению также будет постоянным и будет характеризовать омическое сопротивление ЭХЭ. Анализ характеристик ЭХЭ для этого случая был уже обсужден в работе [28].

Если скорость окрашивания ограничивает кинетика прохождения ионов  $M^+$  через границу ЭХМ с диэлектрическим слоем, то ток (10) характеризует скорость электродной реакции на границе ЭХМ с диэлектрическим слоем. ЭХЭ представляет собой химический источник тока, в котором под действием электрического тока изменяется э. д. с., определяемая разностью потенциала катода (ЭХМ)  $\varphi_K$  и анода  $\varphi_A$  (т. е.  $E = \varphi_A - \varphi_K$ ). Ток через границу электрода с твердым электролитом в общем случае определяется сложной зависимостью от перенапряжения  $\eta$  [41, 42], являющегося суммой перенапряжений катода (ЭХМ)  $\eta_K$  и анода  $\eta_A$  относительно диэлектрического слоя. Приложенное внешнее напряжение к ЭХЭ

$$V = \varphi_A - \varphi_K + \eta_A + \eta_K \geq V_s \quad (13)$$

(здесь падение напряжения на внутреннее омическое сопротивление ЭХЭ не учитывается) поддерживает реакцию образования компонент реакции (1). Перенапряжение электрода, например, катода [41]:

$$\eta_K = \frac{kT}{ne} \ln \frac{i}{i_{0K}}, \quad (14)$$

где  $i$  — ток через ЭХЭ при данном  $V$ ,  $i_{0K}$  — ток обмена. Учитывая, что  $\eta = \eta_A + \eta_K = V - E$  на основе выражения (14) получаем, что ток через ЭХЭ в области напряжений  $V_s \leq V \ll V_K$  будет определяться выражением

$$i = \sqrt{i_{0K} i_{0A} \exp \frac{ne\eta}{kT}}. \quad (15)$$

Здесь э. д. с.  $E$  будет меняться от силы тока за счет изменения химического потенциала катода, т. е. в результате образования соединения  $M_x T_a O_{\beta-y}$ .

В структуре Деба на основе аморфных пленок  $WO_3$  и диэлектрического слоя из  $MgF_2$  или  $SiO_x$  ионом  $M^+$  является протон, поэтому изменение химических потенциалов будет связано только с протоном, так как в диэлектрическом слое, а также на границе с анодом концентрация протонов практически изменяется за счет равновесия адсорбированной воды с окружающей средой. Следовательно, основной вклад в изменение химического потенциала протона будет давать электрохромный слой  $WO_3$ , т. е. потенциал преобразования  $WO_{3-y}$  в  $M_x WO_{3-y}$ . Поэтому зарядка электрохромного элемента во время окрашивания до определенной э. д. с. и разрядка его при обесцвечивании связаны с изменением химического потенциала  $WO_{3-y}$  в результате внедрения водорода или его экстракции.

Полученные нами ЭХЭ со еструктурой Деба (рис. 5) способом, описанным в работах [36, 39], имеют весьма сложные вольт-амперные и вольтсветопропускные характеристики (рис. 7). Как вытекает из вышеприведенных соображений, скорость окрашивания ЭХЭ ограничивают электродные реакции. Для таких ЭХЭ порог начала окрашивания  $V_s = 1,0-2,0$  В, а показатель преобразования  $K = 30-40$  см<sup>2</sup>/Кл.

Об ограничивающих факторах можно еще косвенно судить из анализа подвижности фронта окрашивания. В планарных тонкопленочных системах со структурой электрод—аморфная пленка WO<sub>3</sub>—электрод (расстояние между электродами больше 1 мм) скорость окрашивания определяется объемными свойствами пленки WO<sub>3</sub>. В таких системах фронт окрашивания перемещается от катода к аноду с постоянной скоростью, которой соответствует подвижность фронта  $\mu_{fp} > 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/(В·с) [2].

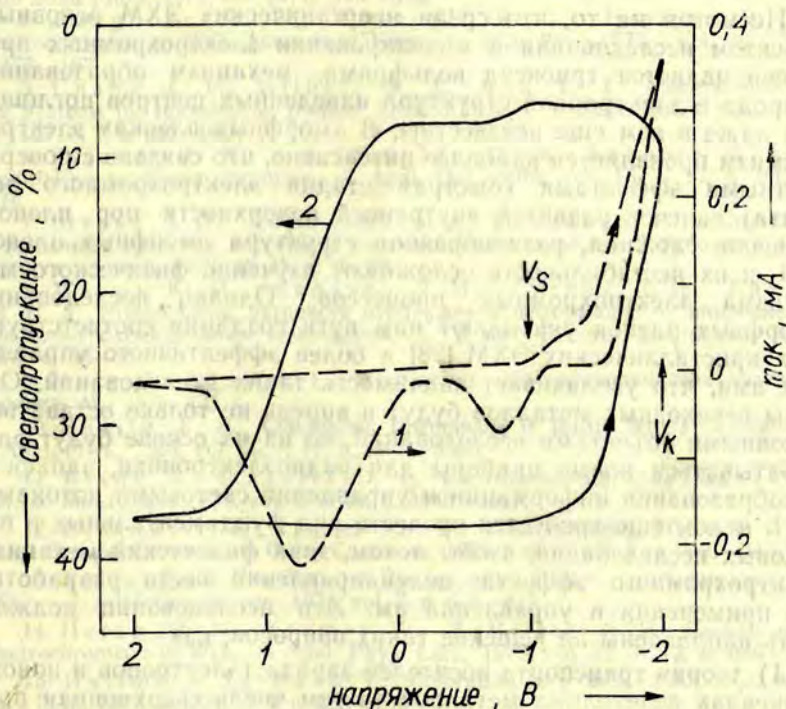


Рис. 7. Вольтамперная (кривая 1) и вольтсветопропускная (кривая 2) характеристики тонкопленочного электрохромного элемента  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SiO}_x/\text{Au}$  на основе стекла.

В конденсаторной системе прямое наблюдение за фронтом окрашивания невозможно, поэтому в данном случае подвижность

определяют из кинетики окрашивания [38], что дает  $\mu_{fs} \cong \cong 10^{-8} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Следовательно, подвижность в последнем случае в 100 раз меньше. Такое уменьшение можно объяснить электродными процессами, но не транспортными характеристиками электронов и протонов в объеме пленки  $\text{WO}_3$ . Микроскопические значения подвижностей в аморфных пленках  $\text{WO}_3$  электронов  $\mu_e = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и протонов  $\mu_1 = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [33, 38], эти значения практически и являются верхними известными пределами для аморфных оксидов переходных металлов. Оценка по значению  $\mu_f$  для достижения изменения оптической плотности на единицу при напряжении  $(V_s + V_k)/2$  дала минимальное ожидаемое время окрашивания ЭХЭ  $\tau \cong 10^{-3} \text{ с}$ .

### Заключение

Несмотря на то, что среди неорганических ЭХМ основным объектом исследования и моделирования электрохромных процессов является триоксид вольфрама, механизм образования, природа и электронная структура наведенных центров поглощения даже в нем еще неизвестны. В аморфных пленках электрохромизм проявляется наиболее интенсивно, что связано с поверхностными эффектами (быстрая стадия электрохромного эффекта) за счет развитой внутренней поверхности пор пленок. Конечно, сложная, разнообразная структура аморфных пленок  $\text{WO}_3$  и их нестабильность осложняют изучение физического механизма электрохромных процессов. Однако исследования аморфных пленок указывают нам пути создания соответствующих кристаллических ЭХМ [28] и более эффективного управления ими, что увеличивает значимость таких исследований. Оксиды переходных металлов будут и впредь не только оставаться основными объектами исследований, но на их основе будут разрабатываться новые приборы для радиоэлектроники, записи и преобразования информации и управления световыми потоками.

В целом еще требуется провести ряд фундаментальных и поисковых исследований, чтобы потом, зная физический механизм электрохромного эффекта, целенаправленно вести разработки его применения и управления им. Эти исследования должны быть направлены на решение таких вопросов, как

1) теория транспорта носителей заряда (электронов и ионов) в оксидах переходных металлов (в том числе сверхионная проводимость), перехода металл—неметалл, поглощения света и наведенных центров поглощения света (электронно-ионная структура);

2) теория прохождения электронов и ионов через границы между веществами с электронной, ионной или смешанной электронно-ионной проводимостью и сами вещества (в том числе электрохимия многослойных гетерогенных структур);

3) создание ЭХМ с совмещенным восстановлением и окислением (катодные и анодные ЭХМ) и совмещаемых с ними твердых электролитов с повышенной скоростью электродных реакций;

4) освоение новых управляемых технологических процессов (в том числе плазменных) получения пленок сложных ЭХМ и твердых электролитов с заданным составом и строением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S. K. A Novel Electrophotopic System. — *Appl. Opt. Suppl. on Electrophotography*, 1969, N 4, p. 192—195.

2. Лусис А. Р., Клявинь Я. К., Миколайтис В. А. Электрохромные свойства тонких слоев трехокси вольфрама. — *Учен. зап. Латв. гос. ун-та*, 1974, т. 203, с. 169—174.

3. Green M., Richman D. A. Solid State Electrochromic Cell. — *Thin Solid Films*, 1974, vol. 24, p. S45—S46.

4. Faughnan B. W., Crandall R. S., Heyman R. M. Electrochromism in  $WO_3$  Amorphous Films. — *RCA Rev.*, 1975, vol. 36, N 1, p. 177—197.

5. Chang I. F., Gilbert B. L., Sun T. Y. Electrochromic Systems for Information Display Applications. — *J. Electrochem. Soc.*, 1975, vol. 122, N 7, p. 955—962.

6. Fischer J. K., van Bruning D. M., Labhart H. Light Modulation by Electrochromism. — *Appl. Opt.*, 1976, vol. 15, N 11, p. 2812—2816.

7. Штейн А. Л., Дорошкин А. А., Ульянова Т. В. Состояние и тенденции развития пассивных плоских индикаторов. — *Зарубежная электронная техника*, 1978, № 13, с. 3—56.

8. Малюк Ю. И., Каданер Л. И., Гуткин И. И., Гришина Н. А. Новый класс устройств отображения информации — микропленочные электрохромные индикаторы. — В кн.: *Техника индикации*. Киев, 1976, с. 33—39.

9. Мосс Т., Баррэл Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М., 1976. 431 с.

10. Realle J. A. Conduction Phenomena in Rutile Single Crystals. — *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 36, N 11, p. 3365—3369.

11. Blanc J., Staebler D. L. Electrocoloration in  $SrTiO_3$ . — *Phys. Rev. B: Solid State*, 1971, vol. 4, N 10, p. 3548—3557.

12. Leikowitz I., Tayler G. W. Electrochromic Effects in Alkali Metal Bronze Crystals. — *Optic Commun.*, 1975, vol. 15, N 3, p. 340—342.

13. Salje E. A New Type of Electro-optic Effect in Semiconducting  $WO_3$ . — *J. Appl. Crystallogr.*, 1974, vol. 7, p. 615—617.

14. Hersh H. N., Kramer W. E., McGee J. H. Mechanism of Electrochromism in  $WO_3$ . — *Appl. Phys. Lett.*, 1975, vol. 27, N 12, p. 646—649.

15. Hajimoto Y., Hara T. Coloration in a  $WO_3$  Film. — *Appl. Phys. Lett.*, 1976, vol. 28, N 4, p. 228—229.

16. Gottesfeld S., Melntvre J. D. E., Beni G., Shav J. L. Electrochromism in Anodic Iridium Oxide Films. — *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, N 2, p. 208—210.

17. Dautremont-Smith W. C. Solid-State Electrochromic Cell with Anodic Iridium Oxide Film Electrodes. — *Appl. Phys. Lett.*, 1979, vol. 35, N 7, p. 565—567.

18. Tell B., Wagner S. Electrochromic Cells Based on Phosphotungstic Acid. — *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, N 9, p. 837—838.

19. Shimicu Isamu, Shizukuishi Makoto, Inoue Eiich. Solid-State Electrochromic Device Consisting of Amorphous  $WO_3$  and  $Cr_2O_3$ . — J. Appl. Phys., 1979, vol. 50, N 6, p. 4027—4032.

20. Pfluger P., Künzi H. U., Grüntherodt H.-J. Discovery of a New Reversible Electrochromic Effect. — Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, N 10, p. 771—772.

21. Wieggers G. A., Bruggen C. F. Sodium Intercalates  $Na_xVS_2$  and  $Na_xVSb_2$ . — Physica, 1977, vol. 86—88, p. 1009—1011.

22. Scrosati B., Voso M. A., Lazzari M. A Cyclable Copper Solid-State Cell Based on Intercalation Electrodes. — J. Electrochem. Soc., 1979, vol. 126, N 4, p. 699—700.

23. Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М., 1979. 342 с.

24. Нестехиометрические соединения. Под ред. Л. Маделькорна. М., 1971. 607 с.

25. Коллонг Р. Нестехиометрия. М., 1974. 288 с.

26. Shiojiri M., Miyano T., Kaito C. Structure and Crystallization of Very Thin Amorphous  $WO_3$  Films. — Jap. J. Appl. Phys., 1978, vol. 17, N 3, p. 567—568.

27. Horinchi S., Muramatsu K., Matsui Y. The Crystal Structure of  $4Nb_2O_5 \cdot 9WO_3$ . — Acta crystallogr., 1978, vol. A34, N 6, p. 939—946.

28. Лусис А. Р. Окислы переходных металлов как материалы с электрически управляемым светопропусканием. — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Материалы межотраслевых научно-техн. конференций, совещаний, семинаров и выставок. М., 1980, ч. 1, с. 17—24.

29. Клявинь Я. К. Изучение электрохромных свойств трехоксида вольфрама. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1979. 15 с.

30. Lemons R. A., Boyd G. D., Phillips J. C., Remeika J. R., Spencer E. G. Thin Polycrystalline Films of  $W_9Nb_8O_{47-x}$  As an Electrochromic Material. — Solid State Commun., 1979, vol. 30, N 2, p. 73—76.

31. Лагздонс Ю. Л. Структурные дефекты и центры окраски в вольфрамфосфатных стеклах. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1980. 16 с.

32. Краевский С. Л., Переверзев В. Н., Солинов В. Ф. Электрохромизм стеклопленочных композиций. — Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 29, № 3, с. 555—557.

33. Солинов В. Ф. Исследование физико-химических основ создания материалов, регулирующих световой поток, и их реализация в устройствах переменного светопропускания. — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Материалы межотраслевых научно-техн. конференций, совещаний, семинаров и выставок. М., 1980, ч. 1, с. 5—10.

34. Deb S. K., Shaw R. F. Electro-optical Device Having Variable Optical Density. U. S. Patent No 3521941, July 28, 1970, — Official Gazette, 1970, vol. 876, N 4, p. 902.

35. Вейспалс А. А. Образование и свойства эпитаксиальных слоев трехоксида вольфрама. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1980. 15 с.

36. Лусис А. Р., Клявинь Я. К., Замоздик Т. В., Лагздонс Ю. Л., Роде О. А., Пиннис Я. Я. Способ изготовления твердотельного электрохромного устройства. Авт. свид. СССР, № 548136 (1976). — Открытия, изобретения, промышленные образцы и торговые знаки, 1978, № 32, с. 199.

37. Thomas C. B., Lloyd P. Electrochromic Transformations in Tungsten Oxide. — Microelectronics, 1976, vol. 7, N 3, p. 29—33.

38. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Пиннис Я. Я. Электрохромный эффект в тонких слоях  $WO_3$ : роль пористости слоев. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 130—138.

39. Бришка А. Я., Замоздик Т. В., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Роде О. А. Вольтаперные и вольтпропускные характеристики тонкопленочных электрохромных элементов на основе трехокси вольфрама. — Ж. техн. физ., 1981, № 5, с. 976—980.

40. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М., 1977. 175 с.

41. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 312 с.

42. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л., 1979. 183 с.

Статья поступила 19 июня 1980 года.

И. В. СЛАВИН

Ученый секретарь Института физики твердого тела АН УССР

В статье описаны результаты исследования вольтаперных и вольтпропускных характеристик тонкопленочных электрохромных элементов на основе трехокси вольфрама. Исследования проводились в диапазоне температур от 20 до 100 К. Показано, что вольтаперные характеристики элементов зависят от температуры и толщины пленки. Вольтпропускные характеристики элементов также зависят от температуры и толщины пленки. Результаты исследования приведены в виде графиков и таблиц. В заключение сделаны выводы о влиянии температуры и толщины пленки на вольтаперные и вольтпропускные характеристики элементов.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

**Г. Я. СЛАЙДИНЬ**

Химический факультет ЛГУ им. Петра Стучки

Дан обзор работ по применению оксидных электродов в качестве трудно-растворимых анодов в химических источниках тока и в электрохромных индикаторах. Обсужден электронно-протонный механизм окисления и восстановления некоторых оксидных электродов. Дана классификация электрохромных индикаторов, подробно описан электрохромный индикатор на основе диоксида марганца.

### Введение

Создание физико-химических основ электрохромизма в оксидных материалах и разработка на их основе электрохромных устройств выдвигает новые проблемы для исследователей\*. Поэтому рассмотрение состояния вопроса по электрохимии оксидных электродов в целом на сегодняшний день представляет интерес.

Оксидные электроды являются неотъемлемой частью химических источников тока (ХИТ) [1, 2], электролитических конденсаторов [3], анодных материалов во многих электрохимических производствах [4], а также электрохромных преобразователей информации [5]. Совсем недавно, во второй половине 60-х годов, возникла новая область электрохимической науки — электрохимия твердых электролитов (сверхионные проводники). К сверхионным проводникам относятся комплексные соли типа галогенидов ( $Ag_4RbJ_5$  и другие), халькогенидов (напр.,  $Ag_3SJ$ ) и оксидов (напр.,  $1,1Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ). Подробнее об оксидных твердых электролитах написано в обзорной статье Е. А. Укше с сотрудниками\*\*.

Из вышеприведенного перечня областей применения оксидных электродов становится ясным, почему оксидные электроды явля-

\* Лусис А. Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение. См. наст. сб.

\*\* Укше Е. А., Букун Н. Г., Бакаев В. А. Сверхионная проводимость в оксидных электролитах. См. наст. сб.

ются объектом исследований прикладной и теоретической электрохимии. Несмотря на довольно большой объем работ, посвященных изучению электрохимических свойств оксидных электродов, в настоящее время имеется еще много нерешенных проблем. Например, для изготовления химических источников тока используют диоксид марганца, синтезируемый электрохимическим методом, поскольку таким путем получается более активный материал катода для марганцево-цинковых элементов [6]. Однако механизм и кинетика процесса образования  $MnO_2$  полностью не изучены [7]. То же самое относится к малорастворимым анодам [8] и электрохимическим преобразователям.

### Химические источники тока

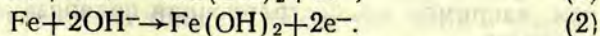
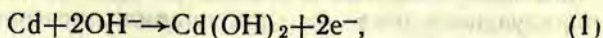
Самыми распространенными в настоящее время являются химические источники тока, созданные на базе оксидных электродов:

$\ominus Zn/NH_4Cl$	+добавки/ $MnO_2$	+	(А)
$\ominus Pb/H_2SO_4/PbO_2+$		+	(Б)
$\ominus Cd/KOH$	+добавки/ $NiOOH$	+	(В)
$\ominus Fe/KOH$	+добавки/ $NiOOH$	+	(Г)

Активными материалами марганцево-цинковой электрохимической системы (см. цепь А) являются диоксид марганца и цинк, а электролитом (пастой) служит  $NH_4Cl$  плюс нейтральные соли и загуститель [9]. Марганцево-цинковые элементы и батареи в настоящее время прочно сохраняют свое ведущее положение среди разнообразных гальванических элементов [1, с. 67]. Разумеется, по конструктивному оформлению, рецептуре изготовления активных веществ и по электрическим характеристикам марганцево-цинковые элементы значительно отличаются [10] от своего прототипа, предложенного Лекланше в 1865 году.

Среди аккумуляторов, выпускаемых промышленностью для широкого потребления, следует отметить так называемый свинцовый аккумулятор (см. цепь Б), положительный электрод которого состоит из диоксида свинца, и щелочные аккумуляторы, которые обычно объединяют две системы: кадмиево-никелевые (см. цепь В) и железо-никелевые (см. цепь Г).

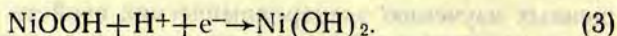
Рассмотрим вкратце механизм работы щелочного аккумулятора. Кадмий или железо является отрицательным электродом, и во время разряда аккумулятора на этих электродах протекает процесс окисления:



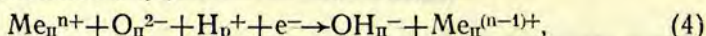
Оксидоникелевый электрод служит положительным электро-



дом в щелочном аккумуляторе, и на нем протекают процессы восстановления:

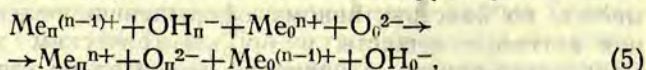


В конце 40-х и начале 50-х годов на основе данных по исследованию окисноникелевого и двуокисномарганцевого электродов был сформулирован электронно-протонный механизм восстановления нерастворимых оксидов [11—14], согласно которому подвижной частицей, ответственной за массоперенос в твердой фазе, является протон. По этому механизму процесс восстановления оксидов проходит две основные стадии. На первой стадии имеет место электрохимическая реакция перехода протонов через границу раздела оксид—раствор, которая может быть представлена уравнением (4):



где  $\text{Me}_n^{n+}$ ,  $\text{Me}_n^{(n-1)+}$ ,  $\text{O}_n^{2-}$  и  $\text{OH}_n^-$  — соответственно, ионы металла,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  — находящиеся в поверхностном слое кристаллической решетки оксида, а  $\text{H}_p^+$  — ионы  $\text{H}^+$  в растворе. В результате реакции (4) поверхностный слой оксида превращается в соединение переменного (нестехиометрического) состава, потенциал и другие электрофизические свойства которого (напр., электронная проводимость) зависят от концентрации в нем протонов, входящих в ионы  $\text{OH}^-$ .

Второй стадией этого процесса, обеспечивающей восстановление более глубоких слоев твердого оксида, является диффузия протонов в глубь оксида, осуществляющаяся путем «перескока» протона от иона  $\text{OH}^-$  к соседнему иону  $\text{O}^{2-}$  с одновременным переходом электрона от одного иона металла к другому, т. е.:



где индексом нуль отмечены вещества, находящиеся в объемной фазе. При анодной поляризации процессы (4) и (5) идут в обратном направлении.

Как уже показано, замедленность в (5) по сравнению с (4) приводит к концентрационной поляризации по протонам в твердой фазе. Величина концентрационной поляризации в твердой фазе зависит от подвижности протонов в оксиде и вида функциональной зависимости потенциала  $\varphi$  от концентрации протонов в твердой фазе  $x$ . Эта поляризация не возникает в случае отсутствия зависимости  $\varphi$  от  $x$ , например, при образовании соединений постоянного состава. Отличительной способностью этого вида поляризации является то, что после выключения поляризующего тока она, как правило, исчезает более медленно, чем, например, концентрационная поляризация в растворе электролитов.

В своей обзорной статье П. Д. Луковцев [15] отмечает наибольшую

лее существенные факты по исследованию двуокисномарганцевого, окисноникелевого и других оксидных электродов, находящиеся в согласии с электронно-протонным механизмом и тем самым подтверждающие его справедливость.

1. Данные, полученные с помощью изотопов водорода и кислорода [16, 17], указывают на то, что при зарядке и разряде окисноникелевого электрода из раствора в оксид и обратно переходит водород, а не кислород, что подтверждает реакцию (4).

2. Наличие «гистерезиса» в ходе катодных и анодных кривых зарядки окисноникелевого электрода, а также медленные изменения потенциала двуокисномарганцевого электрода после выключения поляризующего тока указывают на наличие концентрационной поляризации в твердой фазе [13, 14], связанной с замедленностью стадии (5).

3. Реализуемая на практике сравнительно большая скорость электрохимического восстановления оксидгидрата никеля и диоксида марганца указывает на участие достаточно подвижной частицы в процессах массопереноса в твердой фазе. Из всех возможных частиц наиболее подвижной является протон.

4. Участием протонов в электрохимических процессах могут быть объяснены существенные отличия в электрохимической активности, наблюдаемые для гидратированных и негидратированных оксидов никеля [18], а также диоксида марганца [19].

5. Процессы катодного восстановления диоксида марганца и анодного окисления гидрата закиси никеля не приводят к заметному изменению параметров их кристаллической решетки [20—24]. Этого следовало ожидать в случае справедливости электронно-протонного механизма, так как «внедрение» в решетку  $MnO_2$  и удаление из решетки  $Ni(OH)_2$  протонов — частиц с весьма малым эффективным радиусом — не может привести к существенным изменениям кристаллической решетки этих оксидов.

Дальнейшим подтверждением электронно-протонного механизма явились экспериментальные данные по зависимости скорости диффузии протонов через оксидную пленку на никеле [25—28] и железе [29—31] от потенциала, состава электролита и других параметров.

### Электролитические конденсаторы

В электролитических конденсаторах в качестве диэлектрика используется тонкий слой оксида, образованный электрохимическим методом на одной или обеих обкладках конденсатора.

Возможность регулировать толщину оксидного слоя в широких пределах от нескольких сотых долей микрона до 1—1,5 микрона определяет главное преимущество электролитических кон-

денсаторов — их малые габариты по сравнению с габаритами конденсаторов других типов.

Существенной особенностью оксидных слоев, образовавшихся на аноде в процессе электрохимического окисления, является униполярная ионная электропроводность. В таких электролитах оксидные слои запирают электрический ток при анодном включении металла, покрытого оксидом, и пропускают ток при его включении в качестве катода.

Образование диэлектрических оксидных слоев с униполярной электропроводностью в электролитической ячейке установлено для большой группы металлов, в состав которой входят: тантал, ниобий, цирконий, алюминий, титан, висмут, сурьма, магний, цинк, кадмий, вольфрам, олово, железо, гафний и кремний. Эти металлы получили название вентильных металлов.

Некоторые авторы [32—34] вентильный эффект связывают с изменением электрофизических свойств в результате электрохимических превращений, происходящих при анодной и катодной поляризации в тонком слое оксидной пленки, соприкасающейся с электролитом. Шмидт [34] предположил, что при катодной и анодной поляризации из электролита в оксид переходят не ионы кислорода, а более подвижные ионы — протоны, которые образуют в оксиде легко ионизируемые примесные уровни. Эта точка зрения была подтверждена результатами изучения выпрямляющего действия оксидных пленок на кремнии и тантале в протонных и апротонных электролитах.

Была предложена и другая протонная теория выпрямляющего действия [35, 36], согласно которой при катодной поляризации оксидно й пленки протоны, переходя из электролита в оксидную пленку, могут далее двигаться через нее под влиянием приложенного поля. В отличие от теории Шмидта [34], по которой внедрение протонов в решетку оксида приводит к изменению электронной проводимости оксида, в рассматриваемой теории катодный ток является не электронным током, а током миграции ионов  $H^+$  через оксидную пленку.

### Малорастворимые аноды

Малоизнашивающиеся аноды представляют собой композицию, в которой на основу из металла, способного к образованию защитных оксидных пленок и стойкого в условиях анодной поляризации, наносят слой, активно работающий в качестве анода. Такие электроды называют составными.

В настоящее время в прикладной электрохимии в качестве основы анода наибольшее распространение имеет титан вследствие его большей доступности и хороших экономических показателей.

На титановую основу анода наносят слой активной массы,

которая создает анодно работающую поверхность электрода, определяя потенциал анода и все его электрохимические показатели в процессе электролиза. На поверхности титана, не покрытой активной массой, в процессе электролиза образуется запорный слой оксидов титана (см. электролитические конденсаторы).

Активный слой, нанесенный тем или другим способом на титановую основу электрода, может состоять из металлов платиновой группы или их сплавов, а также из оксидов металлов, стойких в условиях анодной поляризации и обладающих достаточной электронной электропроводимостью. Из большого числа предложенных вариантов лучше всего разработаны и используются в промышленности электроды с активным слоем из платины или металлов платиновой группы, электролитически из азотнокислого электролита осадженного  $PbO_2$  [37], наносимого термическим [38—42] или электрохимическим методом  $MnO_2$  [43, 44] и диоксида рутения и титана с добавками других оксидов [45—48].

На IV Всесоюзном семинаре по теме «Малоизвестные аноды и применение их в электрохимических процессах» акад. Я. М. Колотыркин выступил с программным докладом «Состояние и перспективы исследований анодных материалов на основе оксидов неблагородных металлов». В начале своего выступления акад. Я. М. Колотыркин отметил, что в поисках эффективных катализаторов в последнее десятилетие электрохимии обратили пристальное внимание на металлооксидные системы. Однако создание систем, используемых в качестве высокоэффективных катализаторов анодных процессов, сопряжено с большими трудностями. Прежде всего аноды должны обладать совокупностью целого ряда свойств: хорошей электронной проводимостью при практически полном отсутствии ионной составляющей, незначительным коррозионным износом, высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к целевому процессу, достаточной механической прочностью и технологичностью изготовления и нечувствительностью к примесям. Эти свойства должны сохраняться в чрезвычайно жестких условиях длительной эксплуатации, включая агрессивные среды, высокие анодные потенциалы, повышенные температуры.

В расширяющихся поисках электродных систем, которые удовлетворяли бы этим требованиям, прослеживается тенденция все более широкой ориентации на металлооксидные соединения. Именно с этими системами в настоящее время связываются перспективы нахождения наиболее радикальных и оригинальных решений. Основанием же послужил поучительный пример создания и успешного освоения хлорной промышленностью принципиально нового анода, созданного на базе смешанной композиции из диоксида рутения и диоксида титана.

## Визуальные электрохимические преобразователи информации

Визуальные электрохимические индикаторы по принципу действия можно условно разделить на четыре основные группы [49]:

1) концентрационные электрохимические индикаторы, в которых происходит изменение оптических свойств раствора вблизи поверхности электрода;

2) электрохромные индикаторы, в которых происходит изменение оптических свойств в объеме твердого электрода;

3) индикаторы электроосаждения, в которых происходит изменение оптических свойств на поверхности твердого электрода;

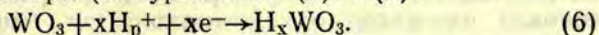
4) жидкокристаллические индикаторы, для построения которых используются так называемые жидкие кристаллы [50]. Жидкокристаллическое состояние — это термодинамически устойчивое агрегатное состояние, при котором вещество сохраняет анизотропию физических свойств, присущую твердым кристаллам, и текучесть, характерную для жидкостей. Тонкие жидкокристаллические слои обладают способностью изменять свои оптические свойства под воздействием низких напряжений (от нескольких вольт до десятков вольт) при чрезвычайно малом потреблении мощности.

Принцип действия концентрационных электрохимических индикаторов основан на изменении концентрации каких-либо ионов раствора вблизи поверхности электрода. Концентрационные индикаторы можно разделить на две подгруппы: а) индикаторы, в которых изменения в электрохимической системе связаны с первичными продуктами электродных реакций (напр., индикаторы на основе так называемых виологенов [51—59]; б) индикаторы, в которых изменения в электрохимической системе определяются химическим взаимодействием первичных продуктов электродных реакций с имеющимися в растворе индикаторами [55—58] (напр., индикаторы, в которых в процессе электролиза образующийся йод вступает в химическую реакцию с добавленным в электролит крахмалом и дает интенсивно синюю окраску в приэлектродной области [55]).

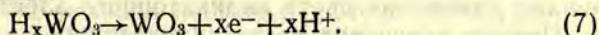
В электрохромных индикаторах используется эффект изменения величин поглощения света электрохромными материалами под воздействием электрического тока [59—62]. Индикаторы имеют довольно сложную структуру, которая разными авторами предлагается несколько отличной по составу. Однако во всех работах последовательность расположения слоев следующая: прозрачный токопроводящий слой ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  или золото), напыленный на стекло, затем слой электрохромного материала (обычно  $\text{WO}_3$ , являющийся индикаторным электродом), далее слой, из которого в процессе электролиза получают направленный поток протонов (растворы кислот, солей, полутвердые ионо-

проводящие гели, содержащие  $H_2SO_4$  и др.) и наконец второй электрод из любого стойкого электропроводящего материала\*.

Процесс окрашивания сопровождается внедрением протонов в электрохромный материал ( $WO_3$ ): прозрачный электрод в этом процессе служит катодом. По существу процесс окрашивания связан с восстановлением вольфрама в  $WO_3$  по аналогии с процессом восстановления оксидного электрода во время разряда щелочного аккумулятора (см. уравнения (4) и (5):



При включении обратной полярности окраска электрохромного материала снимается, поскольку реакция (6) протекает в обратном направлении:

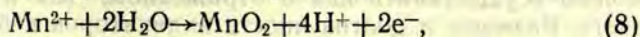


В индикаторах электроосаждения используется электрохимическое осаждение и снятие окрашенных слоев на твердых электродах. В работах [63, 64] описаны указанные электрохромные индикаторы с использованием электроосаждения металлов на твердых электродах при изменении окраски последних.

Наиболее перспективным из третьей группы считается многоуровневый цветовой индикатор на базе диоксида марганца [65]. Он состоит из прозрачного герметичного корпуса, заполненного электролитом (кислые растворы ионов двухвалентного марганца), в котором размещены индикаторный и вспомогательный электроды. В качестве индикаторного электрода можно использовать любой инертный по отношению к электролиту материал, обладающий хорошим светоотражением или светопропусканием. Вспомогательным электродом, на котором осуществляются электрохимические процессы, обратные процессам на индикаторном электроде, служит двуокисномарганцевый электрод.

Если поверхность вспомогательного электрода в пятнадцать-двадцать раз больше поверхности индикаторного электрода, при постоянном напряжении может быть использована двухэлектродная ячейка, так как различие площади поверхностей электродов обеспечивает стабильность электродного потенциала вспомогательного электрода, а следовательно, и технических характеристик индикатора [66].

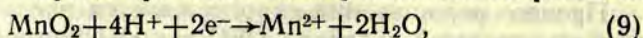
При постоянном напряжении на ячейке (положительной полярности на индикаторном электроде, отрицательной — на вспомогательном), т. е. при анодном процессе на индикаторном электроде протекает электрохимическая реакция:



в результате которой на поверхности индикаторного электрода осаждается слой диоксида марганца.

\* Подробнее см. Лусис А. Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение. См. наст. сб.

При изменении полярности, т. е. при катодном процессе на индикаторном электроде протекает электрохимическая реакция.



которая приводит к растворению слоя диоксида марганца на поверхности индикаторного электрода с переходом ионов марганца в раствор. Ионы двухвалентного марганца в растворе бесцветные, а окраска слоя диоксида марганца зависит от его толщины.

Скорость изменения окраски индикаторного электрода зависит от напряжения и может колебаться в широких пределах — от секунды до сотен часов. Напряжения  $+0,2$  и  $-0,9$  В обеспечивают изменение цвета индикаторного электрода за 1 с.

Первые изменения цвета индикаторного электрода наблюдаются при подаче количества электричества около  $20 \text{ мКл/см}^2$  (толщина оксида около  $200 \text{ \AA}$ ): электрод окрашивается в желтый цвет (контрастность около 60). Природа возникновения желтой окраски обусловлена главным образом поглощением света слоем диоксида марганца в синей области спектра. При затрате на осаждение оксидного слоя  $110\text{—}120 \text{ мКл/см}^2$  получают черную окраску индикаторного электрода (контрастность 90), которую определяет значительное поглощение света в оксиде [67]. При  $20\text{—}110 \text{ мКл/см}^2$  окраска индикаторного электрода проходит ряд промежуточных цветов видимого спектра, что обусловлено смешанным процессом поглощения и интерференции света в тонких слоях диоксида марганца.

Нужно отметить, что эти индикаторы долго сохраняют окраску при снятом с ячейки напряжении, т. е. обладают «памятью». Многоцветность окраски оксидных пленок марганца может позволить выбор разнообразных конструктивных решений.

Испытания, проведенные на макетных образцах индикаторов, показали их работоспособность при технических характеристиках, близких к вышеприведенным. В качестве электролита применяли раствор  $0,1 \text{ н. MnSO}_4$  в  $0,034 \text{ н.}$  серной кислоте ( $\text{pH}=2$ ). Индикаторные электроды выполнялись из платины или палладия, а вспомогательные электроды — из диоксида марганца (или изготавливались электрохимическим осаждением  $\text{MnO}_2$  на инертных подложках, например, на графите). В зависимости от степени прозрачности индикаторного электрода индикацию можно осуществлять как в отраженном, так и в проходящем свете. Размеры и долговечность индикаторов в большей степени зависят от конструкции и технологии изготовления, так как принципиальных ограничений по габаритам и сроку службы нет. Лабораторные макеты без существенного снижения первоначальных характеристик отработали около  $10^5$  циклов.

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность использования тонких слоев диоксида марганца при

разработке визуальных индикаторов, кулометров, хронометров и других устройств автоматики и приборостроения.

### Заключение

Таким образом, в рассмотренных выше случаях (химические источники тока, электрохромные преобразователи, электролитические конденсаторы) электрохимического поведения оксидов учитываются два процесса, протекающие с участием протонов: 1) переход протонов через границу оксид—раствор; 2) перенос протонов через твердую фазу.

Электрохимические реакции перехода протона через границу электрод—раствор достаточно хорошо изучены на примере выделения и ионизации водорода на металлических электродах [68]. Так, величина перенапряжения при выделении водорода равна [68, с. 267]:

$$\eta = \text{const} + \frac{1-\alpha}{a} \psi' - \frac{1-\alpha}{a} \cdot \frac{RT}{F} \ln[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{aF} \ln i, \quad (10)$$

где  $\eta$  — перенапряжение водорода;  $\alpha$  — коэффициент переноса ( $0 \leq \alpha \leq 1$ );  $\psi'$  — потенциал диффузной части двойного электрического слоя (значение электродного потенциала  $\varphi$  при  $x=d$ , где  $d$  — толщина плотной части двойного электрического слоя);  $F$  — число Фарадея ( $\sim 96500$  К);  $i$  — скорость реакции (плотность тока А/см<sup>2</sup>);  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная;  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  — концентрация протонов.

В отличие от металлических электродов, где переход протона из раствора на электрод приводит к образованию связи Me—H, для оксидных электродов этот переход, как следует из (4), приводит к образованию связи Me—ОН, т. е. к появлению ионов ОН<sup>-</sup> в поверхностном слое. Для оксидов, имеющих сравнительно высокую электронную проводимость, этот процесс проходит без заметных кинетических затруднений [13, 14].

Как указано выше, перенос протонов через твердую фазу может определяться двумя путями: диффузией, например, по механизму, аналогичному (5), и миграцией под действием электрического поля в оксиде. Скорость диффузии определяется разностью химических потенциалов в соседних слоях оксида, т. е. градиентом их концентрации. Коэффициент диффузии протонов  $D_{\text{H}^+}$  в оксидах имеет значительно меньшую величину, чем в металлах.

$$i_{\text{H}} = k(c_{\text{п}} - c_{\text{в}}), \quad (11)$$

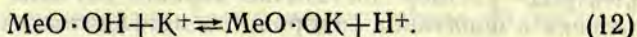
где  $i_{\text{H}}$  — скорость диффузии протонов;  $c_{\text{п}}$  и  $c_{\text{в}}$  — значения концентрации протонов, соответственно, в поверхностном (на границе оксид—электролит) и во внутренних слоях оксида.

Доля участия миграции в процессе массопереноса протонов



зависит от электронной проводимости. Возможно, что для плохо проводящих оксидных пленок вентильных металлов, где могут быть созданы электрические поля высокой напряженности, миграция может иметь существенное значение. Необходимо учитывать также, что изменение электронной проводимости оксида в результате электрохимического процесса (4) может изменить скорость массопереноса через оксидную пленку за счет уменьшения или увеличения доли миграции в указанном переносе. Это, по-видимому, играет известную роль в процессе пассивации металлов [69].

Кроме рассмотренной роли протонов в поведении оксидов, необходимо учитывать также процессы ионного обмена между раствором и оксидом, например:



Закономерности ионного обмена хорошо изучены, например, для стеклянного электрода [70].

Сказанное далеко не исчерпывает всех возможных применений электронно-протонного механизма для объяснения различных закономерностей в химическом и электрохимическом поведении оксидов и других нерастворимых соединений. В частности, зависимость защитных свойств пассивирующих слоев на никеле, железе и нержавеющей стали, а также электрохимических и каталитических свойств фазовых оксидов от содержания в них «связанной» воды [71—73], по-видимому, могут найти разумное объяснение с точки зрения изложенных выше представлений.

Из приведенного материала видно значение оксидных электродов в народном хозяйстве. Особенно хотелось еще раз подчеркнуть перспективность электрохромных устройств, но сразу надо отметить, что в настоящее время мы не способны создать такие устройства с заранее заданными свойствами. Поэтому в будущем особое внимание надо уделить изучению границы раздела электрохромный электрод—электролит. В первую очередь интерес представляет значение величины истинной поверхности электродов, одним из методов определения которой может служить хроноамперметрия [74]. Определенную информацию о поведении данной границы может дать импедансный метод исследования [75, 76]. Важную роль на этой границе играют различные процессы адсорбции, для изучения которых эффективно можно использовать метод меченых атомов [77]. Большую информацию о свойствах границы электрод—электролит могут дать оптические методы исследования, в том числе эллипсометрия [78, 79]. Кроме границы электрод—электролит, самый большой интерес представляют процессы, протекающие в объеме электрохромного материала, одним из методов исследования которых может служить диффузия водорода [31].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В. С., Флеров В. Н. Новейшие достижения в области источников тока. М.—Л., 1963. 255 с.
2. Багоцкий В. С. Новые электрохимические источники энергии. — Ж. Всесоюз. хим. о-ва, 1971, т. 16, вып. 6, с. 685—690.
3. Закгейм Л. Н. Электролитические конденсаторы. М.—Л., 1963. 284 с.
4. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., 1977. 264 с.
5. Укше Е. А., Букин Н. Г. Твердые электролиты. М., 1977. 175 с.
6. Фиошин М. Я., Павлов В. В. Электролиз в неорганической химии. М., 1976. 104 с.
7. Слайдинь Г. Я. Механизм и кинетика электросинтеза диоксида марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 5, с. 515—530.
8. Слайдинь Г. Я. Малоизвестные аноды и применение их в электрохимических процессах. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 245—248.
9. Дамье В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство гальванических элементов и батарей. М., 1970. 335 с.
10. Паланкер В. Ш. Холодное горение. М., 1972. 113 с.
11. Кучинский Е. М., Эршлер Б. В. О механизме действия окисноникелевого электрода. III. — Ж. физ. химии, 1946, т. 20, вып. 6, с. 539—546.
12. Brenet M. I. Sur la structure cristalline du bioxyde de manganese. — Compt. Rend. Acad. Sci., 1950, vol. 250, N 14, p. 1360—1362.
13. Луковцев П. Д., Темерин С. А. О природе потенциала и электрохимическом поведении реальных окисных электродов. — Тр. Совещания по электрохимии 1950 г. М., 1953, с. 588.
14. Луковцев П. Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источников тока. — Тр. 4-го Совещания по электрохимии. М., 1959, с. 773.
15. Луковцев П. Д. О роли протонов в электрохимических превращениях окислов. — Электрохимия, 1968, т. 4, вып. 4, с. 379—382.
16. Сагоян Л. Н., Алешкевич С. А. О механизме работы окисноникелевого электрода. — Изв. АН АрмССР. Хим. науки, 1964, т. 17, № 1, с. 3—6.
17. Сагоян Л. Н., Алешкевич С. А. К вопросу о механизме работы окисноникелевого электрода. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 26—34.
18. Casey E. J., Dubois A. R., Lake P. E., Moroz W. J. Effects of Foreign Ions on Nickel Hydroxide and Cadmium Electrodes. — J. Electrochem. Soc., 1965, vol. 112, p. 371.
19. Era A., Takehara Z., Yoshisava S. Discharge Mechanism of the Manganese Dioxide Electrode. — Electrochim. Acta, 1967, vol. 12, N 9, p. 1199—1212.
20. Gabano I. P., Morignat B., Laurent J. F. Compounds Formed During the Discharge of Leclanche-Type Electrochemical Cells. — Electrochim. Acta, 1964, vol. 9, (8), p. 1093—1117.
21. Gabano I. P., Morignat B., Laurent J. F. Chemical and Electrochemical Reduction of  $\gamma$  Manganese Dioxide. — Electrochem. Technol., 1967, vol. 5, (11—12), p. 531—535.
22. Brenet J. P. Power Sources. 1966. Ed. D. H. Collins. Pergamon Press, 1967, p. 39.
23. Palk S. U. Investigations on the Reaction Mechanism of the Nickel—Cadmium Cell. — J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, N 8, p. 661—667.
24. Bode H. Chemische Vorgänge auf Elektroden von galvanischen Stromquellen. — Angew. Chem., 1961, Bd. 73, N 16, S. 553—560.
25. Lukovtsev P. D., Slaidin G. J. Proton Diffusion through Nickel Oxide. — Electrochim. Acta, 1962, vol. 6, p. 12—17.
26. Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. Влияние природы катиона

щелочи на диффузию протонов в окиси никеля. — Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 5, с. 1130—1133.

27. Слайдинь Г. Я., Киндзуле В. Я., Тиликс Ю. Е., Крейтус И. В. Применение трития для исследования процессов диффузии протонов через окисноникелевый электрод. — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1972, т. 165, с. 25—30.

28. Слайдинь Г. Я. Диффузия протонов через окисные электроды. — Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 12, с. 1840—1843.

29. Алкснис У. Я., Слайдинь Г. Я. О возможностях оценки состояния пассивного слоя методом диффузии протонов. — В кн.: Разработка мер защиты металлов от коррозии. Ростов н/Д, 1973, с. 7—9.

30. Алкснис У. Я., Такерис С. Я., Слайдинь Г. Я., Озолина Б. О. Кривые диффузии протонов через пассивное железо. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 28—30.

31. Алкснис У. Я. Некоторые электрохимические свойства окисножелезного электрода. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1978.

32. Lawrence Young. Anodische Oxidfilme. Einfluss des vor der anodischen Oxydation vorliegendes Filmes. — Trans. Farad. Soc., 1957, Bd. 53, S. 841—847.

33. Schmidt P. F., Huber F., Schwarz R. F. Ion-free Effect and Mechanism of Electrolytic Rectification. — J. Phys. Chem. Solids, 1960, vol. 15, p. 270—290.

34. Schmidt P. F. Anregung durch Wasserstoff (hydrogen doping-als Mechanismus der electrolytischen Gleichrichtung. — J. Appl. Phys., 1957, N 28, S. 278—279.

35. Middelhoek A. The Mechanism of Electrolytic Rectification. — J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 3, p. 379—380.

36. Kruishoop G. W. On the Mechanism of Electrolytic Rectification. — Solid-State Electronics, 1966, vol. 9, p. 663—664.

37. Шумахер И. Перхлораты: свойства, производство и применение. Под ред. Л. С. Генна. М., 1963. 274 с.

38. Стендер В. В. и др. Нерастворимый анод для электролиза водных растворов. Авт. свид. СССР, № 195121 (1967). — Бюл. изобрет., 1967, № 9.

39. Стендер В. В. и др. Аноды из двуокиси марганца. — Ж. прикл. химии, 1965, т. 42, № 3, с. 584—587.

40. Калиновский Е. А., Жембель Е. М., Стендер В. В. Анодный процесс на тантал-двуокисномарганцевом электроде при электролизе растворов соляной кислоты. — Ж. прикл. химии, 1972, т. 45, № 4, с. 810—815.

41. Якименко Л. М. и др. Способ получения анода из двуокиси марганца. Авт. свид. СССР, № 289823 (1970). — Бюл. изобрет., 1971, № 2. 42. Электрометаллургия водных растворов. Под ред. Г. Егера, М., 1966. 550 с.

43. Агладзе Р. И., Березовская Т. А. Способ приготовления электродов из двуокиси марганца. Авт. свид. СССР, № 233918 (1969). — Бюл. изобрет., 1969, № 3.

44. Lai Yan-Cheng. Method of Treating a Titanium Anode. Пат. США, N 3841978 (1974).

45. Beer H. Electrode en bekleding daarvoor. Пат. Бельг., N 710551 (1968).

46. Murgantroyd's Salt and Chemical Co. Electrolytic Diaphragm Cell. Пат. Англ., N 1127484 (1968).

47. Lee, Denis. Electrodes for Electrochemical Processes. Пат. Англ., N 1206863 (1970).

48. Bianchi G., Gallone P. a corporation of Italy, Composite Anodes. Пат. США, N 3491014 (1970).

49. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Соколов Л. А., Мартыненко Г. П., Графов Б. М. Анализ электрохимических индикаторов визуальной индикации электрических сигналов. — Депонировано в ВИНТИ, 1977, № 2444—77 Деп.

50. Жидкие кристаллы. Под ред. С. И. Жданова. М., 1979. 327 с.
51. Трейер В. В., Шапиро Б. И. Электрохимические цветковые индикаторы низкого напряжения. — Приборы и системы управления, 1970, № 28, с. 44—45.
52. Dam H. T. van, Ponjee J. J., Schoot C. J. Image Display Cell. Пат. США, N 3854794 (1974).
53. Шапиро Б. И. Использование дипиридилиевых соединений для создания электрохимических индикаторов. — Приборы и системы управления, 1977, № 2, с. 45.
54. Савельева Н. Я., Варгалюк В. Ф. Цифровые индикаторы на основе дипиридилиевых соединений. — В кн.: Микроэлектроника в приборах времени. Тр. НИИ часпрома. М., 1978, с. 17—19.
55. Авербух А. М., Васильев Н. Г. и др. Электрохимический индикатор электрических сигналов. Авт. свид. СССР, № 260016. — Бюл. изобрет., 1970, № 3, с. 61—62.
56. Тедорадзе Г. А., Лейбман Д. С., Соколов Ю. М. Электрохимические индикаторы напряжения. — Электрохимия, 1975, т. 11, вып. 6, с. 974—977.
57. Sziklai G. L. Electrochemical Color Filter. Пат. США, N 2632045 (1953).
58. Alburger J. R. Composition of Matter, Process and Apparatus for Visually Indicating and Storing Electrical Data. Пат. США, N 3123806 (1964).
59. Berets D. J. Electrochromic Light Modulating Devices Having a Palladium Counter Electrode. Пат. США, N 3843232 (1974).
60. Schnatterly S. E. Electrochromic Display Having Electrocatalyst. Пат. США, N 3840288 (1974).
61. Chang I. F., Gilbert B. L., Sun T. I. Electrochemichromic Systems for Display Applications. — J. Electrochem. Soc., 1975, vol. 122, N 7, p. 355—362.
62. Уокер Г. Цифровые часы — соревнование технологий. — Электроника, 1976, № 12, с. 26.
63. Singer I. R. Method and Apparatus for Storing Information. Пат. США, N 3017612 (1962).
64. Schmidt E. Electrochemische Vorrichtung zur optischen Anzeige periodischer Vorgänge in Zeitungsgeräten. Пат. Швейцарии, N 451830 (1968).
65. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Ацтиньш А. Я., Соколов Л. А., Графов Б. М. Способ многоуровневой индикации электрических сигналов. Авт. свид. СССР, № 509838. — Бюл. изобрет., 1976, № 13, с. 147.
66. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Соколов Л. А., Графов Б. М., Мартыненко Г. П. Электрические цветковые индикаторы электрических сигналов на основе двуокиси марганца. — В кн.: Микроэлектроника в приборах времени. Тр. НИИ часпрома. М., 1978, с. 20—24.
67. Сприцис А. А., Слайдинь Г. Я., Соколов Л. А., Графов Б. М. Исследование природы окраски анодообразованных тонких слоев двуокиси марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 165—167.
68. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975. 416 с.
69. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов. М., 1966. 166 с.
70. Лакшминараянаiah Н. Мембранные электроды. Л., 1979. 358 с.
71. Okamoto G., Furnichi R., Sato N. Chemical Reactivity and Electrical Conductivity of Hydrous Ferric Oxide. — Electrochim. Acta, 1967, vol. 12, N 9, p. 1287—1299.
72. Okamoto G., Shibata T. Desorption of Tritiated Bound Water from the Passive Film Formed on Stainless Steels. — Nature, 1965. vol. 206, (499A), p. 1350.
73. Колотыркин Я. М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов. — Защита металлов, 1967, т. 3, № 2, с. 131—144.

74. Слайдинь Г. Я., Восекалнс А. В., Брунерс У. Р. Применение хроноамперметрического метода для определения пористости электролитически осажденных пленок диоксида марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1980, № 3, с. 291—296.

75. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М., 1973, 128 с.

76. Слайдинь Г. Я., Восекалнс А. В. Импеданс двуокисномарганцевого электрода в буферных растворах. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. В. Тарту, 1978, с. 233—236.

77. Казаринов В. Е. Новая радиохимическая методика для исследования адсорбции из растворов. — Электрохимия, 1966, т. 2, вып. 10, с. 1170—1175.

78. Основы эллипсометрии. Новосибирск, 1979. 422 с.

79. Слайдинь Г. Я., Сприцис А. А. Качественные данные эллипсометрических исследований электрохимического осаждения двуокиси марганца. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 201—205.

Статья поступила 16 июля 1980 года.

## СВЕРХИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Е. А. УКШЕ, Н. Г. БУКУН, В. А. БАКАЕВ

Институт новых химических проблем Академии наук СССР

Приведен обзор данных о строении и электропроводности твердых электролитов с униполярной ионной проводимостью натрия и лития. Рассмотрены свойства полиалюминатов натрия и лития, комплексных силикатов и силикатофосфатов натрия, твердых электролитов на основе твердых растворов силиката и фосфата лития, комплексные германаты лития и нитрид лития. Дан краткий анализ вопроса о применении твердых электролитов в электрохромных преобразователях.

### Введение

Общим свойством всех сверхионных проводников является особая кристаллическая структура, характеризующаяся следующими признаками [1—4]:

- наличием жесткой кристаллической решетки, построенной из ионов одного или нескольких типов (ионов жесткой решетки);
- присутствием в кристаллической решетке большого числа междоузельных позиций, образующих связанные каналы, в свою очередь составляющие одно-, двух- или трехмерные сетки;
- наличием ионов одного или нескольких типов (ионов проводимости), беспорядочно распределенных по большому числу позиций, образующих структурные каналы.

Электропроводность сверхионных проводников в интервале температур, близких к комнатной, составляет обычно  $0,001 \dots 0,1$  См/см. Энергия активации проводимости находится в пределах  $0,1 \dots 0,3$  эВ. Столь большие проводимости и низкие энергии активации обусловлены большой концентрацией и высокой подвижностью разупорядоченных ионов и малыми энергетическими барьерами между позициями.

Для характеристики состояния ионов проводимости, как показал Функе [5], можно использовать понятия о времени пребывания иона в определенной позиции (время локализации  $\tau_R$ ) и о времени движения иона между позициями (время полета  $\tau_F$ ). Для молекул жидкости, например,  $\tau_F \gg \tau_R$ ; для ионов в нормаль-

ных кристаллах (типа NaCl)  $\tau_F \ll \tau_R$ . Как следует из результатов микроволновых измерений для ионов проводимости в твердых электролитах  $\tau_F \cong \tau_R$ . В частности, для ионов  $Ag^+$  в твердом электролите  $\alpha-AgI$  найдено  $\tau_R \cong 7,5 \cdot 10^{-12}$  с,  $\tau_F \cong 16,5 \cdot 10^{-12}$  с. Таким образом, в любой момент времени часть ионов проводимости должна присутствовать не на основных позициях, а в промежуточных положениях.

Сверхионные проводники, известные в настоящее время, представляют собой, главным образом, комплексные соли типа галогенидов ( $Ag_4RbI_5$  и др.), халькогенидов (напр.,  $Ag_3SI$ ) и оксидов (напр.,  $1,1Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ). Далее будут рассмотрены только оксидные твердые электролиты.

### Оксидные электролиты с $Na^+$ проводимостью

В настоящее время известны три группы натриевых сверхионных проводников: полиалюминаты натрия (бета-глиноземы), комплексные силикаты натрия и комплексные силикофосфаты.

Полиалюминатные электролиты изучены наиболее полно и им посвящена обширная литература [2, 6—12]. Эти соединения имеют общую формулу  $(1+x)NaO_2 \cdot 11Al_2O_3$  и кристаллизуются в гексагональной структуре, относящейся к пространственной группе  $R6_3/mmc$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 5,594 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,53 \text{ \AA}$ , рентгеновская плотность при  $x=0$  равна  $3,22 \text{ г/см}^3$ . Как следует из формулы, содержание натрия в полиалюминате не является постоянным. Коэффициент  $x$ , определяющий избыточное количество  $Na_2O$  по отношению к идеальной стехиометрической формуле  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ , может изменяться в достаточно широком интервале от 0 до 1,2. Характерной особенностью полиалюмината является слоистая структура. Ее основу составляют шпинельные блоки, т. е. упакованные в четыре слоя атомы кислорода, между которыми в тетраэдрических и октаэдрических пустотах находятся атомы алюминия. Строение этих блоков аналогично строению магниевой шпинели  $MgAl_2O_4$  с тем отличием, что тетраэдрические места ионов  $Mg^{2+}$  заняты также ионами  $Al^{3+}$ . Шпинельные блоки имеют неограниченную протяженность вдоль кислородных слоев. Они соединяются друг с другом в пакеты «связывающими» атомами кислорода. В щелях между блоками, кроме этих атомов, располагаются ионы  $Na^+$ , которые могут перемещаться вдоль щелей благодаря наличию большого числа пустых позиций.

Особенностью полиалюминатов является образование двух кристаллических модификаций:  $\beta$ - и  $\beta''$ -фаз. Различие в структуре этих модификаций показано на рис. 1, а. Оно сводится к тому, что в  $\beta$ -фазе щели проводимости чередуются зеркально, а в  $\beta''$ -фазе упаковка повторяется через каждые три шпинельных блока.

Распределение ионов в щели проводимости  $\beta$ -фазы показано на рис. 1, б. «Связывающие» ионы кислорода образуют плоскую сетку, а между ними находятся позиции, которые могут занимать ионами  $\text{Na}^+$ . Имеется три типа таких позиций, получивших названия Биверс-Россовских (БР), анти-Биверс-Россовских (аБР) и межкислородных (МО). БР-позиции обычно считают основными, но при  $x > 0$  их не хватает для размещения избыточных ионов  $\text{Na}^+$ . Роз и др. [7] определили вероятность распределения ионов  $\text{Na}^+$  по позициям путем нейтронографического исследования монокристаллов, имевших состав  $1,22\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1).

Таблица 1

Вероятность распределения ионов  $\text{Na}^+$  по позициям [7]

t, °C	БР	аБР	МО
-213	0,63	0,01	0,36
+ 7	0,66	0,04	0,30
+250	0,59	0,05	0,36
+450	0,61	0,08	0,31

Из этих данных вытекает, что в основном заселены БР и МО-позиции. Заселенность аБР-позиций невелика, но возрастает с ростом температуры. Близкие результаты были получены и из рентгенографических измерений [13]. Менее ясен вопрос о размещении ионов  $\text{O}^{2-}$ , компенсирующих заряд избыточных ионов  $\text{Na}^+$ . Предположение о том, что эти ионы также размещены в щелях проводимости, ведет к парадоксальному выводу — как положительно, так и отрицательно заряженные частицы могут находиться в одних и тех же позициях (МО). Другая возможность заключается в компенсации заряда за счет внедрения ионов  $\text{O}^{2-}$  в междоузлия шпинельных блоков или за счет появления избыточных катионных ( $\text{Al}^{3+}$ ) вакансий в структуре тех же блоков.

Измерения проводимости монокристаллов состава  $1,2\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  были проведены в работах [2, 14]. Проводимость вдоль межблочных щелей соответствует уравнению

$$\sigma T = (2,46 \pm 0,02) \cdot 10^3 \exp \{-(0,140 \pm 0,002)/kT\}. \quad (1)$$

Данные о коэффициентах диффузии ионов  $\text{Na}^+$  [14] менее надежны и соответствуют уравнениям

$$\begin{aligned} \text{ниже } 200^\circ \text{C } D_{\text{Na}^+} &= 2,45 \cdot 10^{-4} \exp(-0,164/kT); \\ \text{выше } 250^\circ \text{C } D_{\text{Na}^+} &= 2,12 \cdot 10^{-4} \exp(-0,169/kT). \end{aligned} \quad (2)$$

Ввиду двумерного характера проводимости полиалюмината практическое значение имеют не монокристаллические, а поликристаллические материалы. Разумеется, проводимость последних сильно зависит от таких факторов, как качество спекания



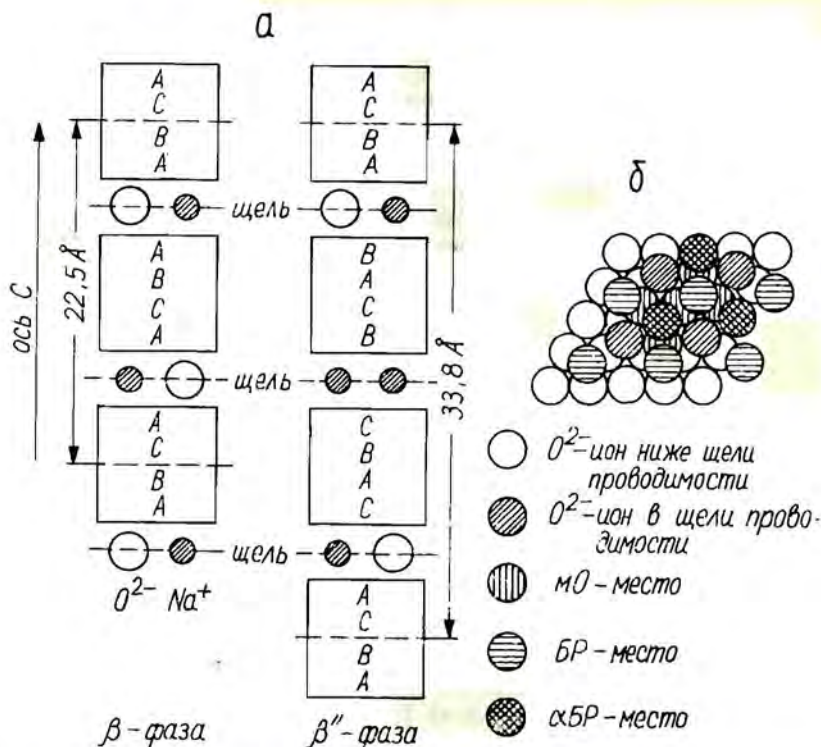


Рис. 1. Строение полиалюмината натрия.

а. Взаимное расположение щелей проводимости и шпинельных блоков в β- и β''-фазах. б. Расположение ионов O<sup>2-</sup> и позиций ионов Na<sup>+</sup> в щели проводимости.

керамики и ее фазовый состав. Поэтому данные, имеющиеся в литературе, колеблются в довольно широких пределах. Критерием качества керамики в какой-то мере может служить энергия активации проводимости, поскольку она не должна существенно отличаться от соответствующей величины для монокристаллов, если в поликристаллическом образце отсутствует сегрегация примесных фаз на границах зерен. Наиболее надежные результаты были получены для керамики состава  $1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , не содержащей ощутимых рентгенографических примесей β''-фазы, при плотности не менее 98% от плотности монокристаллов [15]:

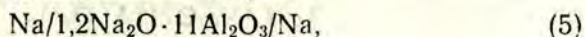
$$\sigma T = 5,13 \cdot 10^2 \exp(-0,148/kT). \quad (3)$$

Коэффициент диффузии  $D_{\text{Na}^+}$  в керамических образцах при  $x = 0,32 \dots 0,38$  составляет [14]

$$D_{\text{Na}^+} = 2,0 \cdot 10^{-4} \exp(-0,156/kT). \quad (4)$$

Механизм проводимости и диффузии  $\text{Na}^+$  был рассмотрен в работе Вольфа [16]. Поскольку, как видно из рис. 1, близкорасположенные БР-, аБР- и МО-позиции по геометрическим причинам не могут быть заняты одновременно, было высказано предположение, что движение ионов  $\text{Na}^+$  осуществляется путем парных прыжков из БР- и аБР-позиций в две соседние МО-позиции.

Особенностью сверхионных проводников с точки зрения определения их проводимости является то обстоятельство, что любая измерительная ячейка, помимо электролита, содержит электроды, обладающие электронной или смешанной ионно-электронной проводимостью. Поэтому суммарное сопротивление измерительной ячейки всегда включает наряду с объемным сопротивлением электролита также и переходные сопротивления фазовых границ электрод—электролит, которые в электрохимии принято называть поляризационными сопротивлениями. Поляризационное сопротивление связано с электрохимической реакцией, протекающей на границе металл—электролит, и зависит от природы электродов. Например, в случае ячейки, включающей два натриевых электрода и полиалюминат натрия



электродные реакции сводятся к разряду—ионизации натрия



и поляризационное сопротивление определяется конечной скоростью этих реакций. В общем случае поляризационное сопротивление нелинейно, однако при малых отклонениях от равновесия нелинейностью можно пренебречь [17].

Такое положение справедливо для обратимых электродов. Если электроды необратимы (блокированы), т. е. электрохимические реакции типа (6) при малых смещениях от равновесия не протекают, то поляризационное сопротивление оказывается бесконечно большим и постоянный ток через ячейку может идти только за счет электронной проводимости электролита, имеющей обычно очень низкие значения.

При наложении переменного (синусоидального) напряжения ток через границу электрод—электролит проходит за счет заряжения обкладок двойного электрического слоя, т. е. представляет собой ток смещения. В общем случае комплексное сопротивление ячеек с твердым электролитом может быть представлено в виде [2, 18, 19]:

$$Z = R_0 + \{j\omega C_1 + R_{F1}^{-1} + [R_2 + (j\omega C_2)^{-1} + (1 - j)W\omega^{-1/2}]^{-1}\}^{-1}, \quad (7)$$

где  $R_0$  — объемное сопротивление электролита,  $R_{F1}$  — поляризационное сопротивление,  $C_1$  и  $C_2$  — составляющие емкости двойного слоя, отвечающие адсорбции основных и неосновных носителей твердого электролита на границе фаз,  $R_2$  — сопротивление.



$R_{\text{я}} \rightarrow \infty$ . Эти положения наглядно иллюстрируются на рис. 2, на котором показаны годографы импеданса ячеек (9) и (12), построенные по экспериментальным данным об активной и емкостной составляющих импеданса в широком диапазоне частот.

Положение существенно меняется, если вследствие сегрегации примесей в поликристаллическом электролите или других причин (плохое спекание, многофазность и т. п.) заметный вклад в объемное сопротивление вносят границы зерен [20]. Тогда надежное определение внутреннего сопротивления зерен вообще становится невозможным и именно этим, по-видимому, объясняется большой разброс имеющихся в литературе данных о проводимости полиалюминатных керамик, особенно при низких температурах.

Поляризационное сопротивление и объемная проводимость зависят от температуры в соответствии с уравнениями

$$R_{F1} T^{-1} = R_F^0 \exp(-E_F/kT), \quad (13)$$

$$\sigma T = \sigma^0 \exp(-E_{\sigma}/kT). \quad (14)$$

Наиболее надежные результаты определения параметров этих уравнений, а также величины  $\sigma$  и  $R_{F1}$  при 25°С приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2  
Поляризационное сопротивление натриевых электролитов

Электролит	$R_{F1}$ , 25°С, Ом·см <sup>2</sup>	$R_F^0 \cdot 10^3$ , Ом·см <sup>2</sup> · К <sup>-1</sup>	$E_F$ , эВ
1,1 Na <sub>2</sub> O·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	226	370	0,314
1,1 Na <sub>2</sub> O·1,1 MgO·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1018	7,4	0,453
1,57 Na <sub>2</sub> O·0,63 CoO·0,24 TiO <sub>2</sub> ·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49	1,1	0,424
1,57 Na <sub>2</sub> O·0,31 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81	2,3	0,418
4,9 Na <sub>2</sub> O·0,2 ZrO <sub>2</sub> ·0,9 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	(3000)	3,0	0,505

Таблица 3  
Объемная проводимость натриевых электролитов

Электролит и фазовый состав	$\sigma$ , 25°С, См/см	$\sigma^0 \cdot 10^{-3}$ , См·К/см	$E_{\sigma}$ , эВ
1,1 Na <sub>2</sub> O·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β)	0,0054	0,513	0,148
1,1 Na <sub>2</sub> O·1,1 MgO·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β)	0,0295	2,27	0,143
1,57 Na <sub>2</sub> O·0,63 CoO·0,24 TiO <sub>2</sub> ·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β, β')	0,0160	1,27	0,143
1,57 Na <sub>2</sub> O·0,31 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ·11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β, β')	0,0100	0,794	0,142
5 Na <sub>2</sub> O·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0020	3,10	0,220
5 Na <sub>2</sub> O·Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0033	7,92	0,231
5 Na <sub>2</sub> O·Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0043	5,51	0,215
5 Na <sub>2</sub> O·Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0044	3,80	0,205
5 Na <sub>2</sub> O·Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0012	5,64	0,248
4,9 Na <sub>2</sub> O·0,2 ZrO <sub>2</sub> ·0,9 Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0018	19,2	0,270
4,9 Na <sub>2</sub> O·0,2 ZrO <sub>2</sub> ·0,9 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8 SiO <sub>2</sub>	0,0015	6,55	0,247
3 Na <sub>2</sub> O·4 ZrO <sub>2</sub> ·4 SiO <sub>2</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(0,003)	9,2	0,237

Наряду с исследованием полиалюминатных электролитов в последние годы во многих лабораториях велся поиск других материалов с большой ионной проводимостью натрия. К новому классу сверхионных проводников относятся комплексные силикаты состава  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{M}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ , где М — редкоземельный элемент [21]. Первые измерения проводимости поликристаллических керамик такого состава были осуществлены в работах [22, 23].

Структура силикатных электролитов основана на вертикальных колоннах, составленных из плоских 12-членных колец  $\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ , которые связаны между собой в жесткий каркас октаэдрически координированными ионами  $\text{M}^{3+}$ . Эти ионы играют такую же роль, как связывающие ионы  $\text{O}^{2-}$  в полиалюминатах. Ионы  $\text{Na}^+$  частично находятся внутри колец, а частично — в пространстве между колоннами. Первые локализованы на своих позициях и не принимают участия в переносе тока, так что подвижными являются лишь ионы в междуколонном пространстве, которые разупорядочены по большому числу позиций ( $\text{Na}_4, \text{Na}_5, \text{Na}_6$ ). Таким образом, следует ожидать для рассматриваемых структур трехмерной проводимости, хотя подвижность натрия вдоль колонн, вероятно, больше, чем в перпендикулярном направлении [24, 25].

Проводимость силикатных электролитов измерена только для поликристаллических образцов [22, 26]. В табл. 3 приведены соответствующие результаты. Ввиду того, что при твердофазном синтезе этих материалов возможна сегрегация свободной окиси кремния на границах зерен, данные по проводимости при  $25^\circ\text{C}$  нельзя считать совершенно надежными.

В табл. 2 приведены результаты измерения поляризационного сопротивления электролита  $4,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2\text{ZrO}_2 \cdot 0,9\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  в ячейке типа (9).

В работах [27—29] была исследована структура соединений типа  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . Она состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  или  $\text{PO}_4$ , сочлененных вершинами с октаэдрами  $\text{ZrO}_6$ . В пустотах возникающего таким образом трехмерного жесткого каркаса расположены подвижные ионы  $\text{Na}^+$ . Крайние члены этого ряда  $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  являются сравнительно плохими проводниками. При значениях  $x$ , близких к 2, ионы  $\text{Na}^+$  беспорядочно распределены по большому числу позиций, и проводимость, особенно при повышенных температурах, достигает высоких значений. К сожалению, надежные данные по величине проводимости при комнатной температуре отсутствуют из-за сильной частотной зависимости сопротивления и возможного влияния контактов между зернами в керамических образцах [29]. Гуденаф и др. [27] прямыми измерениями импеданса ячейки с графитовыми электродами для электролита  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$  получили при 500 кГц

$$\sigma T = 4,07 \cdot 10^4 \exp(-0,29/kT), \quad (15)$$

что отвечает  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \cong 0,0017 \text{ См/см}$ . Баярд и Барна [29], приписав

всю наблюдаемую дисперсию сопротивления влиянию импеданса границ зерен, получили для объемной проводимости при 25° С значение 0,0007 См/см, а для энергии активации 0,36 эВ. Однако эти результаты ненадежны, так как авторы пренебрегли вкладом в дисперсию релаксации двойного слоя, а корректные способы учета сопротивления контактов между зернами вообще отсутствуют. При повышенных температурах (196...495° С), когда сопротивлением границ зерен можно пренебречь, измерения импеданса ячейки с серебряными электродами [30] привели к параметрам уравнения (14), указанным в табл. 3. Экстраполяция этих данных на 25° С дает проводимость 0,003 См/см.

### Оксидные электролиты с Li<sup>+</sup> проводимостью

Наиболее известным сверхионным проводником с подвижными ионами Li<sup>+</sup> является  $\alpha$ -фаза Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, существующая между 586 и 860° С и имеющая проводимость до 3 См/см (см., напр., [2], с. 55). Однако проводимость других литиевых электролитов имеет существенно более низкие значения. Если говорить об оксидных материалах, то прежде всего следует остановиться на полиалюминате лития. Это соединение не удается получить прямым синтезом и его готовят путем ионного обмена между полиалюминатом натрия и расплавом LiNO<sub>3</sub>. Таким образом обычно получается смешанный полиалюминат состава  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $x+y > 1$  [31]. Материал проявляет так называемую со-ионную проводимость. Сущность этого явления состоит в том, что при замещении примерно 50% ионов Na<sup>+</sup> ионами Li<sup>+</sup> число переноса последних практически достигает единицы, т. е. ионы Na<sup>+</sup> перестают участвовать в переносе тока. Для монокристаллического полиалюмината состава 0,63Na<sub>2</sub>O·0,69Li<sub>2</sub>O·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 25° С получена проводимость  $\sigma \cong 5 \cdot 10^{-3}$  См/см, а коэффициент диффузии Li<sup>+</sup>  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [31]. Однако большая подвижность ионов Li<sup>+</sup> необратимо уменьшается при нагревании до 1000° С [32]. Характерно, что при полном замещении ионов Na<sup>+</sup> ионами Li<sup>+</sup> проводимость уменьшается на несколько порядков [11]. Малая подвижность Li<sup>+</sup> в Li<sub>2</sub>O·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связана с тем, что маленькие ионы Li<sup>+</sup> «прилипают» к стенкам щели проводимости [2, 33].

Другим важным классом литиевых сверхионных проводников являются трехмерные структуры, построены из литийкислородных полиэдров. Такие структуры образуются индивидуальными соединениями типа Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> и т. п. и их твердыми растворами [34—37]. В частности, перспективны твердые электролиты на основе ортосиликата лития. Сам по себе Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> имеет не слишком большую проводимость ( $\sim 10^{-5}$  См/см при 300° С), но при частичном замещении ионов Si<sup>4+</sup> ионами Ge<sup>4+</sup> [34, 35], Ti<sup>4+</sup> [34], Al<sup>3+</sup> [37, 38], P<sup>5+</sup> [37, 39] и другими или при за-

мещении части ионов  $\text{Li}^+$  двухзарядными катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [34, 40] и тому подобными проводимость сильно увеличивается. В частности, система  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$  образует непрерывный ряд твердых растворов с плавным изменением параметров решетки и проводимости [36, 37, 39]. При этом тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в структуре замещаются тетраэдрами  $\text{PO}_4$ , имеющими почти такие же размеры, но больший эффективный заряд, и соответственно меняется концентрация и распределение ионов  $\text{Li}^+$ , которые благодаря этому становятся более подвижными. Наибольшую проводимость имеет керамика на основе твердого раствора  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_4$ :  $\sigma_{100^\circ\text{C}}=1,75 \cdot 10^{-4}$  См/см,  $\sigma_{200^\circ\text{C}}=4,2 \cdot 10^{-3}$  См/см. Однако вследствие высокой энергии активации (0,52 эВ) проводимость быстро уменьшается с понижением температуры.

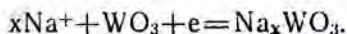
Ряд исследований был выполнен по измерению проводимости твердых электролитов состава  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  и  $\text{Li}_{14}\text{Mg}(\text{GeO}_4)_4$ , представляющих собой комплексные германаты лития [40, 41]. В интервале  $50 \dots 300^\circ\text{C}$  энергия активации проводимости керамики  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  составляет 0,52 эВ. Проводимость при  $50^\circ\text{C}$  равна  $2 \cdot 10^{-8}$ , а при  $300^\circ\text{C}$   $1,25 \cdot 10^{-2}$  См/см. Однако этот материал разрушается при нагревании в контакте с металлическим литием.

Общим недостатком всех оксидных литиевых электролитов является малая проводимость при комнатных температурах и высокая энергия активации, что сильно затрудняет их практическое использование. В этом отношении более интересен сверхионный проводник — нитрид лития  $\text{Li}_3\text{N}$  [42—48]. Кристаллы  $\text{Li}_3\text{N}$  имеют слоистую структуру и их проводимость анизотропна. Перпендикулярно оси с она достигает  $1,2 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$  с энергией активации 0,29 эВ. Параллельно оси с проводимость на два порядка меньше, а энергия активации 0,49 эВ [43, 44]. Для поликристаллических образцов было получено  $\sigma_{25^\circ\text{C}}=1,5 \cdot 10^{-3}$  См/см,  $E=0,29$  эВ [44].

## Заключение

Информация о практическом применении оксидных сверхионных проводников в качестве материалов для создания электрохромных индикаторов ограничена. В публикации [49] сообщалось о работах по созданию электрохромного индикатора на основе полиалюмината натрия. На поверхность керамической таблетки электролита наносили пленку  $\text{WO}_3$  толщиной в несколько микрон. Изменение окраски связано с внедрением атомов натрия в триоксид вольфрама. Процесс обратим, но время записи информации сильно зависит от температуры и меняется от 1 с при  $20^\circ\text{C}$  до 0,1 с при  $55^\circ\text{C}$ , поэтому приходилось применять импульсный подогрев ячейки.

При подборе электролитов для электрохромных устройств, очевидно, следует учитывать не только объемную проводимость, но и поляризационное сопротивление, возникающее при катодной реакции типа



С этой точки зрения наиболее подходящими твердыми электролитами являются полиалюминаты натрия с электронно-донорными добавками (Co, Mn, Ni и т. п.) и, возможно, нитрид лития. Однако все эти материалы имеют интенсивную окраску. Например, полиалюминатная керамика с добавкой кобальта и титана имеет ярко-синий цвет, нитрид лития — красный цвет и т. п. Поэтому разработка твердотельных электрохромных индикаторов, по-видимому, потребует специальных исследований по модификации известных сверхионных проводников с учетом требований контрастного изменения окраски.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Solid Electrolytes. Ed. S. Geller, Springer, Berlin, 1977.
2. Укше Е. А., Букув Н. Г. Твердые электролиты. М., 1977. 174 с.
3. Solid Electrolytes. Ed. P. Hagenmuller, W. van Gool, Academic Press. New York, 1978.
4. Physics of Superionic Conductors. Ed. M. Salamon, Springer, Berlin, 1979.
5. Funke K. AgJ-Type Solid Electrolytes. — Progr. Solid State Chem., 1976, vol. 11, p. 345—402.
6. Укше Е. А., Букув Н. Г. Бета-глинозем. Строение и свойства. Депонировано в ВИНИТИ, 1973, № 6417—73 Деп.
7. Roth W., Reidinger F., La Placa S. Studies of Stabilization and Transport Mechanisms in Beta Alumina by Neutron Diffraction. — In: Superionic Conductors. Ed. G. Mahan, W. Roth, Plenum, New York, 1976, p. 253—276.
8. Kennedy J. H. The Beta-Aluminas. — In: [1], p. 105—142.
9. Collongues R., Thery J., Boilot J. P. Beta-Aluminas — In: [3], p. 253—276.
10. Collongues R., Kahn A., Michel D. Superionic Conducting Oxides. — Ann. Rev. Mater. Sci., 1979, vol. 9, p. 123—150.
11. Kummer J. T. Beta-Alumina Electrolytes. — Progr. Solid State Chem., 1972, vol. 7, p. 141—176.
12. Whittingham M. S., Huggins R. Beta-Alumina — Prelude to the Revolution in Solid State Electrochemistry. — In: Solid State Chemistry (Proc. 5th Mater. Res. Symposium), Eds. R. Roth, S. Schneider, NBS, Washington, 1972, p. 139—154.
13. Boilot J. P., Collin G., Comes R., Kahn A., Thery J. Short Range Order in Superionic Conductors. — J. Phys., 1978, vol. 39, colloq. N 2, p. 204—216.
14. Kim K. K., Mundy J. N., Chen W. K. Diffusion and Ionic Conductivity in Sodium Beta-Alumina. — J. Phys. Chem. Solids, 1979, vol. 40, N 10, p. 743—756.
15. Укше Е. А., Букув Н. Г., Леонова Л. С. Влияние добавок на объемное и поляризационное сопротивление полиалюмината натрия. — Электрохимия, 1979, т. 15, № 4, с. 547—551.
16. Wolf D. On the Mechanisms of Diffusion in Sodium Beta-Alumina. — J. Phys. Chem. Solids, 1979, vol. 40, N 10, p. 757—774.



17. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М., 1973.
18. Графов Б. М., Укше Е. А. Импеданс идеально-поляризуемого электрода в твердом электролите. — *Электрохимия*, 1974, т. 10, № 12, с. 1875—1882.
19. Укше Е. А., Букун Н. Г. К вопросу об импедансе границы металл—твердый электролит. — *Электрохимия*, 1980, т. 16, № 3, с. 313—319.
20. Bauerle J. Study of Solid Electrolyte Polarization by Complex Admittance Method. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, vol. 30, N 12, p. 2657—2662.
21. Максимов Б. А., Литвин Б. Н., Илюхин В. В., Белов Н. В. Исследование гидротермальной кристаллизации в системе  $A_2O-TR_2O_3-SiO_2-H_2O$ . — *Кристаллография*, 1969, т. 14, № 3, с. 498—501.
22. Shannon R., Taylor B., Gier T., Berzins T. Ionic Conductivity in  $Na_5YSi_4O_{12}$ -Type Silicates. — *Inorg. Chem.*, 1978, vol. 17, N 4, p. 498—501.
23. Shannon R., Chen H. Y., Berzins T. Ionic Conductivity in  $Na_5GdSi_4O_{12}$ . — *Mater. Res. Bull.*, 1977, vol. 12, N 10, p. 969—974.
24. Beyeler H. U., Hibma T. The Sodium Conductivity Paths in the Superionic Conductors  $Na_5RESi_4O_{12}$ . — *Solid State Commun.*, 1978, vol. 27, N 6, p. 641—643.
25. Маринов Б. А., Максимов Б. А., Харитонов Ю. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура редкоземельного силиката  $Na_5LuSi_4O_{12}$ . — *Докл. АН СССР*, 1978, т. 246, № 1, с. 81—84.
26. Леонова Л. С., Ткачева Н. С., Берестенко В. И., Москвина Е. И., Укше Е. А. Проводимость твердых электролитов  $Na_5MSi_4O_{12}$ . — *Электрохимия*, 1979, т. 15, № 9, с. 1382—1392.
27. Goodenough J. B., Hong H. Y. P. Fast  $Na^+$  — Ion Transport in Skeleton Structures. — *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, N 2, p. 203—220.
28. Hong H. Y. P. Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ . — *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, N 2, p. 173—182.
29. Bayard M., Varna G. A Complex Impedance Analysis of the Ionic Conductivity of  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  Ceramics. — *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 91, N 2, p. 201—209.
30. Укше Е. А., Букун Н. Г., Леонова Л. С., Ткачева Н. С., Дерманчук Е. П., Коваленко В. И. Твердые электролиты с проводимостью по ионам натрия. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Электрохимическая энергетика», МЭИ. М., 1979, с. 142—143.
31. Farrington G. C., Roth W. L.  $Li^+-Na^+$  Beta Alumina — a Novel  $Li^+$  Solid Electrolyte. — *Electrochim. Acta*, 1977, vol. 22, N 7, p. 767—772.
32. Dubin R. R., Casabella P. Spin Lattice Relaxation Lithium Motion in Li-Na Beta-Alumina. — *Electrochim. Acta*, 1979, vol. 24, N 7, p. 775—780.
33. Kaneda T., Bates J., Wang J. Raman Scattering from  $^6Li^+$  and  $^7Li^+$  Ions in Lithium Beta Alumina. — *Solid State Commun.*, 1978, vol. 28, N 6, p. 469—474.
34. West A. R. Ionic Conductivity of Oxides Based on  $Li_4SiO_4$ . — *J. Appl. Electrochem.*, 1973, vol. 3, N 4, p. 327—335.
35. Hodge I. M., Ingram M. D., West A. R. Ionic Conductivity of  $Li_4SiO_4$ ,  $Li_4GeO_4$  and Their Solid Solutions. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1976, vol. 59, N 7 — 8, p. 360—366.
36. Hu Y. W., Raistrick I., Huggins R. Ionic Conductivity of Lithium Phosphate-Doped Lithium Orthosilicate. — *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, N 12, p. 1227—1230.
37. Shannon R. D., Taylor B., English A., Berzins T. New Li-Solid Electrolytes. — *Electrochim. Acta*, 1977, vol. 22, N 7, p. 783—796.

38. Бурмакин Е. И., Степанов Г. К., Паздникова Л. И. Электросопротивление и структура твердых электролитов в системе  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$ . — Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1976, вып. 24, с. 56—59.
39. Hu Y. W., Raistrick I. D., Huggins R. Ionic Conductivity of Lithium Phosphate-Lithium Orthosilicate Solid Solutions. — *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, N 8, p. 1240—1242.
40. Hong H. Y. P. Crystal Structure and Ionic Conductivity of  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  and other  $\text{Li}^+$  Superionic Conductors. — *Mater. Res. Bull.*, 1978, vol. 13, N 2, p. 117—124.
41. Alpen U. von, Bell M., Wichelhaus W., Cheung K., Dudley G. Ionic Conductivity of  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ . — *Electrochim. Acta*, 1978, vol. 23, N 12, p. 1395—1398.
42. Boukamp B., Huggins R. Lithium Ion Conductivity in Lithium Nitride. — *Phys. Lett.*, 1976, vol. 58A, N 4, p. 231—233.
43. Alpen U. von, Rabenau A., Talat G. Ionic Conductivity in  $\text{Li}_3\text{N}$  Single Crystals. — *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, N 12, p. 621—623.
44. Boukamp B., Huggins R. Fast Ionic Conductivity in Lithium Nitride. — *Mater. Res. Bull.*, 1978, vol. 13, N 1, p. 23—32.
45. Alpen U. von, Bell M., Gladden T. Lithium Conduction in Lithium Nitride Crystals and Synters. — *Electrochim. Acta*, 1979, vol. 24, N 7, p. 741—744.
46. Alpen U. von. A Promising Li Ionic Conductors. — *J. Solid State Chem.*, 1979, vol. 29, N 7, p. 379—385.
47. Rea J., Foster D. High Ionic Conductivity in Densified Polycrystalline Lithium Nitride. — *Mater. Res. Bull.*, 1979, vol. 14, N 6, p. 841—846.
48. Alpen U. von, Bell M. Impedance Measurements on  $\text{Li}_3\text{N}$  Single Crystals. — *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 99, N 1, p. 85—92.
49. Многообещающие перспективы твердотельного варианта электрохромного индикатора. — *Электроника*, 1979, т. 52, № 2, с. 13—14.

Статья поступила 1 июля 1980 года.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА

В. И. КРУГЛОВ, Е. П. ДЕНИСОВ, С. Л. КРАЕВСКИЙ\*

Сыктывкарский государственный университет  
им. Пятидесятилетия СССР

\* Институт технического стекла, г. Москва

Проанализированы результаты рентгеноэлектронной спектроскопии  $O_{1s}$ -уровня в кристаллическом и аморфном  $WO_3$ , а также результаты ЭПР от центров окраски электролитически окрашенного и термоокрашенного  $MoO_3$ . Показано, что различия в рентгеноэлектронных спектрах для кристаллического и аморфного состояний вызваны изменением числа окружающих металл атомов кислорода и соответствующим изменением структуры валентных связей. Рассмотрена роль концевых атомов кислорода в аморфных пленках с точки зрения образования координационных связей молекулами воды. Обсуждены вопросы о природе центров окраски, при образовании которых происходило спаривание избыточных d-электронов атомов металла. В термоокрашенных слоях  $MoO_3$  обнаружена линия поглощения ЭПР, которая связывается с образованием дефекта типа  $O^-$  с энергией активации  $\sim 0,25$  эВ.

### Введение

Количество работ по электрохромному эффекту непрерывно увеличивается как следствие непрекращающегося интереса к практическому использованию этого эффекта и необходимости накопить и обобщить экспериментальный материал. Одна из трудностей создания теории явления заключается в том, что оно наблюдается только в аморфных пленках и стеклах, изучение структуры которых традиционными методами рентгеноструктурного анализа мало информативно. Вместе с тем имеется ряд надежно установленных экспериментальных фактов, которые, дополненные данными рентгеноструктурных исследований электрохромных пленок  $WO_3$  [1] и некоторых соединений переходных металлов (гидратов окислов, бронз, смешанных окислов и продуктов реакции окислов переходных металлов с окислами щелочных металлов) [2], а также данными исследований рентгеноэлектронных (РЭ) спектров и парамагнитного резонанса электрохромных пленок, позволяют сделать определенные выводы о

структуре окрашивающих центров и механизме электроокрашивания. Использование рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) [3] в изучении электронной структуры обусловлено тем, что энергия электронов на внутренних уровнях атома зависит как от химической природы, так и от количества и зарядового состояния окружающих атомов. Конечно, следует учитывать, что глубина анализируемого слоя при рентгеноэлектронной спектроскопии твердого тела составляет величину порядка  $30 \text{ \AA}$ . Из-за увеличения удельной поверхности это приводит к увеличенному содержанию воды и адсорбированных газов в анализируемом слое мелкодисперсных поликристаллических образцов, однако нет оснований предполагать сильное различие в поверхностных и объемных свойствах однородных достаточно рыхлых аморфных пленок тем более, что сам электрохромный эффект обусловлен электрохимическими реакциями на межфазовой границе, т. е. определяется свойствами поверхности.

Из экспериментальных фактов, существенных для понимания структуры электрохромных пленок, упомянем следующие:

1) плотность термически напыленных в вакууме аморфных пленок  $\text{WO}_3$  составляет 0,7 от плотности кристаллической фазы [1, 4], что свидетельствует о большой рыхлости их структуры, способствующей адсорбции большого количества воды;

2) после выноса напыленных пленок  $\text{WO}_3$  на воздух они поглощают большое количество воды: порядка  $0,3\text{--}1 \text{ H}_2\text{O}$  на атом  $\text{W}$  [1]. Присутствие воды в пленках существенно для возникновения электрохромного эффекта, так как вода является поставщиком протонов (при отсутствии воды в вакууме электрохромный эффект не наблюдается) и упрочняет рыхлую структуру аморфной пленки водородными связями;

3) рентгеноструктурный анализ аморфных пленок  $\text{WO}_3$  показал [1], что эти пленки представляют собой разупорядоченную сетку вольфрамкислородных полиэдров, причем практически отсутствуют полиэдры, соединенные ребрами и гранями. Дополнительно проведенный нами анализ площадей первых двух электронных пиков функции радиального распределения электронной плотности дал среднее число ближайших к атому  $\text{W}$  атомов кислорода, равное  $5 \pm 0,3$ , т. е. в аморфных пленках среди вольфрамкислородных полиэдров содержатся в большом количестве тетраэдры и квадратные пирамиды, а не только октаэдры. Этот вывод, как мы увидим далее, подтверждается данными рентгеноэлектронной спектроскопии.

Число работ, посвященных исследованию электрохромных пленок методом РЭС, достаточно велико [7—13]. Одни из первых исследований [7, 8] окрашенных пленок  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  выявили наличие полосы электронных состояний в районе уровня Ферми. Указание о принадлежности этой полосы к  $\text{W}5d$ -состояниям впервые дано в работе [7]. Исследования по определению внутренних уровней вольфрама [11, 13] выявили некоторые различия

как в форме спектров, так и в интерпретации их, когда привлекались представления о сателлитах и многочисленных эффектах. В данной работе нами установлено, что различия в спектрах вызваны различным количеством и состоянием воды в электрохромных пленках, а также их структурными особенностями.

### Исследование электрохромных пленок методом рентгеноэлектронной спектроскопии

Чтобы глубже понять влияние аморфности пленок на электрохромный эффект, проведем сравнение РЭ-спектров и анализ структуры кристаллических и аморфных окислов переходных металлов.

Для уточнения структуры и электронного строения аморфных пленок ряда окислов переходных металлов нами проведено определение энергии внутренних уровней металла и  $1s$ -уровня кислорода в этих пленках и в поликристаллических образцах. Аморфные пленки получались термическим напылением в вакууме  $10^{-5}$  тор из Mo-, Ta- и W-лодочек на Al-подложку. С целью изучения электронного строения центров окраски аналогичные спектры сняты и для некоторых электроокрашенных аморфных пленок. Электроокрашивание проводилось в электролите из глицерина с добавлением 1 М раствора  $H_2SO_4$  при напряжении 4,5 В. РЭ-спектры снимались в вакууме  $10^{-7}$  тор на спектрометре VIEE-15 с помощью  $AlK_{\alpha}$ -излучения. В качестве калибровочной линии использовалась  $1s$ -линия углерода от паров вакуумных масел, оседающих на образец, с энергией связи  $E_{св} = 285,0$  эВ. Для некоторых образцов по соотношению интенсивностей РЭ-линий проведен количественный химический анализ способом, описанным в работе [5], с целью изучения стехиометрического состава пленок, определения количественного содержания воды в пленках и уточнения содержания одинаковых атомов с различным зарядовым состоянием после разделения РЭ-спектров на составляющие. Одной из важных особенностей метода задерживающего поля, используемого в спектрометре VIEE-15 при съемке РЭ-спектров, является одинаковое разрешение прибора для всех линий независимо от их начальной энергии. Это значительно облегчает разделение профиля линий на составляющие, так как позволяет использовать для этой цели трафареты с идентичным профилем разной интенсивности. Выделение изоморфных составляющих из экспериментально полученных РЭ-линий проводилось методом разностей, описанным в работе [6]. В качестве первообразной для разделения линий  $1s$ -кислорода выбиралась форма профиля  $O_{1s}$  для кристаллического  $WO_3$  после отделения пика воды. Для внутренних спин-дублетных уровней переходного металла в качестве первообразной выбирался профиль линии с наименьшей полушириной и наименьшей интенсивностью в об-

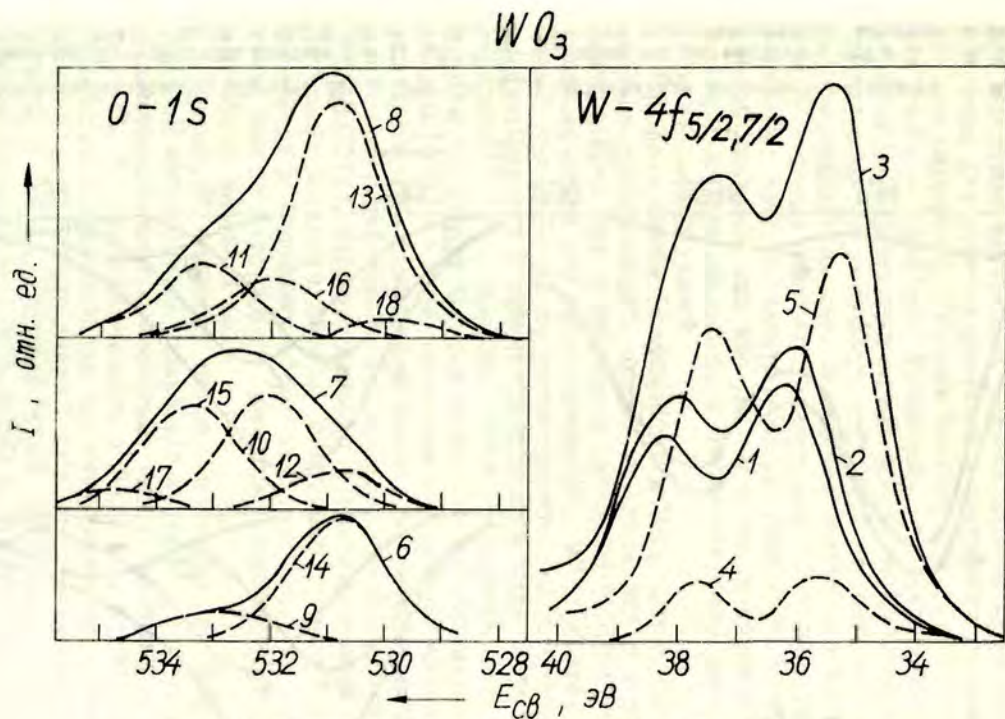


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры  $WO_3$ : дублет  $W_{4f 5/2, 7/2}$

1 — для поликристалла; 2 — для аморфных состаренных слоев; 3 — для аморфных свежеприготовленных слоев; 4 — разность кривых 2 и 1; 5 — разность кривых 3 и 1 линии  $O_{1s}$ ; 6, 7, 8 — для тех же образцов, что 1, 2, 3; 9, 10, 11 — линии от координированных молекул воды; 12, 13, 14 — линии от мостиковых и координированных атомов кислорода  $O_m$ ,  $O'_K$ ; 15, 16 — линии от концевых атомов кислорода  $O_K$ ; 17 — линия от некоординированных молекул воды; 18 — линия от координированных мостиковых атомов  $O'_m$ .

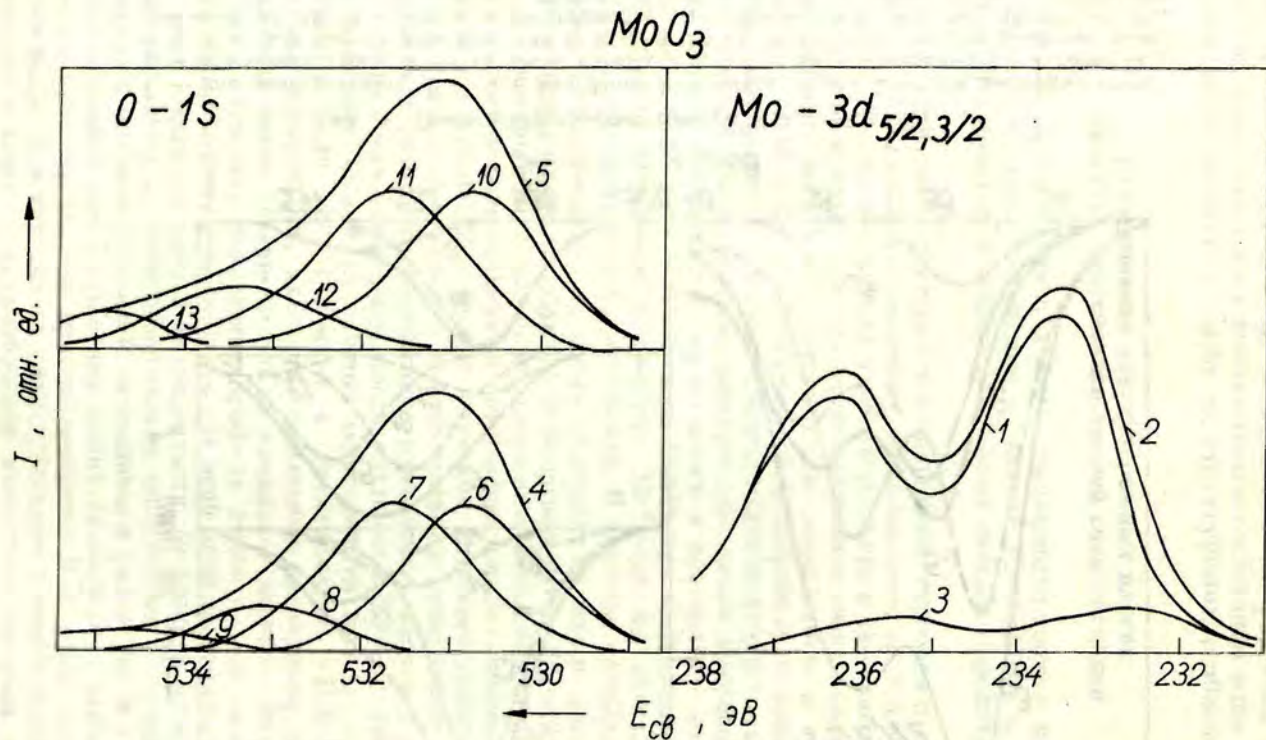


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры  $\text{MoO}_3$ :  $\text{Mo}-3d_{3/2, 5/2}$ -дублета для поликристаллического — 2, аморфного — 1 образцов, 3 — разность кривых 2 и 1; 4, 5 —  $O-1s$ -линии тех же образцов, что и 2, 1; 6, 10 — линии от  $O_M$ ; 7, 11 — от  $O_M$  и  $O_K$ ; 8, 12 — от  $O_K$ ; 9, 13 — от координированных молекул воды.

ласти перекрывания профилей линий спин-дублета, что опять же соответствует наименьшей ширине составляющих линий. Одним из критериев разложения было наименьшее число составляющих.

Приведены профили полученных линий и результаты их разложения на составляющие. Сравнение РЭ-спектров позволяет отметить следующие основные их особенности и различия между кристаллическим и аморфным состоянием. Полуширина профилей РЭ-линий внутренних уровней атомов переходного металла различна для кристаллического и аморфного состояний (рис. 1, 2): для аморфного  $WO_3$  она больше, чем для кристаллического, для  $MoO_3$  — наоборот. Вычисление разности соответствующим образом нормированных по интенсивности [6] профилей для кристаллического и аморфного состояний показывает, что расширение происходит за счет появления некоторого количества атомов, у которых энергия анализируемого уровня уменьшена на несколько десятых электрон-вольт. Причиной появления таких атомов является, как мы увидим ниже, изменение числа окружающих атомов кислорода и соответствующее изменение структуры валентных связей.

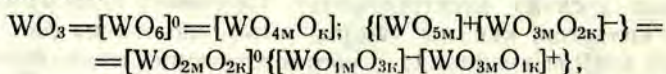
Профиль линии 1s-кислорода в  $WO_3$  раскладывается на несколько составляющих, причем основной вклад в интенсивность дают три из них с энергиями связи 530,8; 532,0; 533,2 эВ. Из профиля линии для кристаллического  $WO_3$  (кривая 6 на рис. 1) видно, что меньший по интенсивности пик с энергией 533,2 эВ следует отнести к кристаллизационной воде, а больший по интенсивности пик с энергией 530,8 эВ соответствует мостиковым атомам кислорода  $O_m$ , соединяющим вольфрамкислородные октаэдры  $[WO_6]$  по всем вершинам в объемный каркас, поскольку количественный химический анализ по интенсивности РЭ-линий дает следующий состав анализируемого объема этого образца  $WO_3 \cdot 0,67H_2O$ . Количество воды в пленках может сильно изменяться от образца к образцу (например, кривые 8, 10 на рис. 1), но всегда в аморфных образцах ее больше, чем в кристаллических, что подтверждает высокую сорбционную способность аморфных пленок к воде.

Третий из основных пиков кислорода в  $WO_3$  с энергией 532,0 эВ наблюдается только для аморфных пленок и может принадлежать только к концевым (немостиковым) атомам кислорода  $O_k$ . Его принадлежность к  $WO_3$ , а не к воде, доказывается количественным анализом по интенсивностям линий. Так, например, для профиля линии 7 на рис. 1 при отнесении этого пика к  $WO_3$ , а пика с энергией 533,2 эВ к воде состав аморфной пленки соответствует  $WO_3 \cdot 0,28H_2O$ . Кроме того, как показано в работе [2], энергия связи 1s-уровней анионов  $O^{2-}$  в оксидах пропорциональна обратной величине межъядерного расстояния металл—кислород, а средние расстояния  $W-O_k$  и  $W-O_m$  для соединений вольфрама по данным работы [2] примерно равны 1,77 Å; 1,97 Å, что соответствует наблюдаемому сдвигу энергии



1s-уровня атомов  $O_K$  на  $\sim 1,2$  эВ в сторону увеличения энергии связи по сравнению с  $O_M$ . Концевые атомы кислорода возникают в основном из-за значительной рыхлости и неупорядоченности структуры пленки, так как плотность напыленных пленок  $WO_3$ , как указывалось, равна 0,7 от плотности кристаллической фазы. При осаждении паров  $WO_3$ , состоящих из цепочек и колец состава  $[WO_{2M}O_{2K}]$  [2], на холодную подложку не все атомы  $O_K$  могут из-за рыхлости структуры образовывать ковалентную мостиковую связь с соседним атомом W.

Присутствие концевых атомов  $O_K$  указывает на то, что в аморфных пленках для сохранения стехиометрии  $WO_3$ , помимо октаэдров  $[WO_{6M}]$ , должны присутствовать вольфрамкислородные полиэдры с меньшим числом атомов кислорода в первой координационной сфере. Это лучше всего видно из стехиометрического равенства



учитывающего, что мостиковый атом кислорода  $O_M$  только половину принадлежит к полиэдру рассматриваемого атома вольфрама при соединении полиэдров по вершинам в объемный каркас. Фигурные скобки обозначают, что указанные в скобках комплексные ионы должны присутствовать в пленке в одинаковых количествах для сохранения заряда и стехиометрии.

Уменьшение числа атомов кислорода в первой координационной сфере некоторых атомов W в аморфной пленке  $WO_3$  подтверждается упомянутыми выше данными рентгеноструктурного анализа.

Форма РЭ-линий 1s-кислорода кристаллических  $MoO_3$  (кривая 4 на рис. 2) существенно отличается от  $WO_3$  (кривая 6 на рис. 1). Профиль линий для них раскладывается на 4 составляющих пика, причем основной вклад в интенсивность дают три из них с наименьшей энергией связи. Отношение числа атомов кислорода к числу атомов молибдена, полученное из интенсивностей линий, равно для этих кривых 3,15. Это означает, что кристаллизационной воде может принадлежать только четвертый, наименьший по интенсивности пик с наибольшей энергией связи 534,9 эВ, при этом состав кристаллических образцов будет  $MoO_3 \cdot 0,15H_2O$ .

Для объяснения происхождения трех основных пиков 1s-линии кислорода в  $MoO_3$  и их принадлежности к определенным атомам рассмотрим подробнее кристаллическую структуру этих оксидов и их отличие от  $WO_3$  [2]. Структура кристаллического  $WO_3$  относится к семейству структур типа  $ReO_3$  и состоит из слегка искаженных октаэдров  $[WO_{6M}]$ , соединенных по всем вершинам в объемный каркас. Все атомы кислорода здесь являются мостиковыми и в РЭ-спектре наблюдается один пик. Структура одной из модификаций  $MoO_3$  состоит из бесконечных цепей

связанных по двум вершинам молибденкислородных тетраэдров  $[MoO_{2M}O_{2K}]$ , которые, сближаясь, сопрягаются в бесконечные в двух измерениях слои. При этом один из концевых атомов кислорода повышает координационное число атома молибдена соседней цепи до пяти, образуя с ним либо мостиковую, либо донорно-акцепторную координационную связь  $[MoO_{2M}O_{2K} \rightarrow \rightarrow MoO_{2M}O_K O'_K \rightarrow MoO_{4M}O_K]$ . Верхний штрих у атомов кислорода в скобках указывает на существование дополнительной донорно-акцепторной связи этого атома, помимо обычных ковалентных связей. Слои в свою очередь объединяются попарно в пакеты, причем мостиковые атомы кислорода одного слоя образуют донорно-акцепторную связь с атомами молибдена соседнего слоя, дополняя его координацию до шестерной искаженно-октаэдрической.

Несмотря на существенное различие в длине ковалентных и координационных связей  $Mo-O_M = 1,95 \text{ \AA}$ ,  $Mo-O_K = 1,67 \text{ \AA}$  и  $Mo-O'_K = \frac{(2,25+1,73)}{2} \text{ \AA}$ , перенос электронной плотности, осуществляемый координационной связью, достаточно велик, поэтому эффективные заряды и энергии связи уровней соответственно у атомов  $O_M$  и  $O'_K$  должны быть близки, т. е. атомы  $O'_K$  в этом смысле можно считать мостиковыми. Об этом же свидетельствует близость значений сумм длин связей для этих атомов  $(1,95+1,95 \text{ и } 1,73+2,25 \text{ \AA})$ . Именно поэтому на РЭ-спектрах кислорода в  $MoO_3$  наблюдается не четыре, а только три электронных пика, соответствующих в порядке уменьшения численного значения энергий связи (533,0; 531,6; 530,7 эВ) атомам  $O_K$ ,  $(O_M + O'_K)$ ,  $O'_M$ . Так как исследованный поликристаллический образец был частично аморфизирован, то отношения площадей электронных пиков не соответствуют отношению целых чисел.

Структурную роль воды рассмотрим на примере дигидрата  $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . Основу структуры [2] составляют слои октаэдров  $[MoO_{4M}O_K \cdot H_2O]$ , сочлененных по четырем вершинам, лежащим в экваториальной плоскости слоя (рис. 3). По оси октаэдра, перпендикулярной слою, располагается концевой атом  $O_K$  и молекула воды. Ориентация осей  $O_K-Mo-OH_2$  соседних октаэдров слоя чередуется полосами. Среднее расстояние  $Mo-O_K$  равно  $1,69 \text{ \AA}$ , а  $Mo-OH_2$   $2,293 \text{ \AA}$ . Внешнесферные молекулы воды размещаются между слоями, скрепляя их водородными связями.

Этот пример показывает, что вода может находиться в решетке окислов в двух состояниях: часть молекул координирована, т. е. участвует в донорно-акцепторной связи с атомом W и соответственно атом кислорода этих молекул имеет большой отрицательный заряд, другая часть связана с решеткой только водородными связями, имеет меньшую электронную плотность и большую, чем координированная молекула, энергию связи. Оба эти состояния воды наблюдаются на РЭ-спектрах 1s-уровня кис-

лорода, однако при небольшом содержании воды в образце в спектре имеется только один пик, соответствующий координированной воде, и только при большом содержании воды в пленке (кривая 7 на рис. 1) часть молекул воды остается некоординированной и появляется слабый по интенсивности пик с энергией связи примерно на 1,5 эВ больше предыдущего. Значительная величина химического сдвига энергии 1—1,5 эВ уровней атомов, участвующих в координационной связи, указывает на то, что способности атомов кислорода к оттягиванию электронной плотности от центрального атома металла при координационной и валентной связи сравнимы. (Не сильно отличаются.)

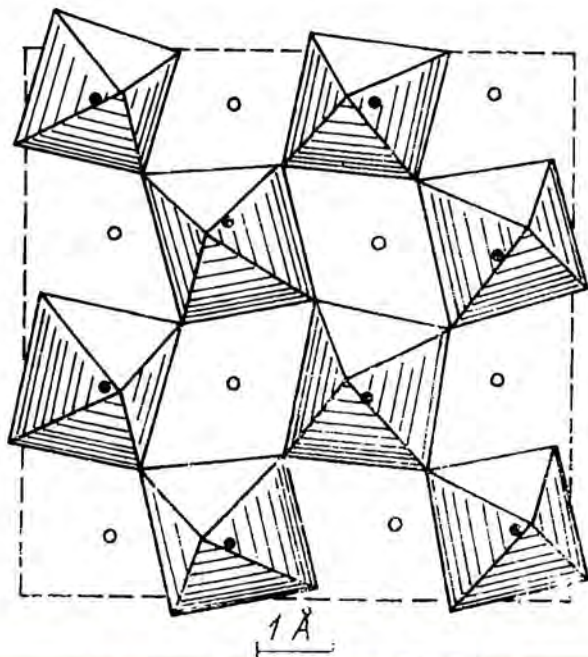


Рис. 3. Структурный мотив  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Сравнение приведенных на рис. 1 и 2 РЭ-спектров для кристаллических и термически напыленных аморфных образцов указывает на то, что сопутствующее такому переходу разрыхление структуры приводит к существенно различным изменениям в электронной структуре для  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . Для последнего аморфизация и разрыхление приводит к разрыву некоторого количества более слабых координационных связей и некоторому увеличению числа некоординированных концевых атомов кислорода и количества абсорбированной воды. Разрыхление структуры может происходить в первую очередь за счет удаления

слоев или пакетов, обращенных друг к другу концевыми атомами кислорода.

В случае  $WO_3$  разрыхление при аморфизации приводит к появлению значительного числа концевых атомов кислорода, отсутствующих в кристаллическом состоянии. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению числа атомов кислорода вблизи определенного числа атомов вольфрама, что проявляется на РЭ-спектрах 4f-уровня вольфрама как появление составляющей, сдвинутой на величину 0,8 эВ в сторону уменьшения энергии связи, которую формально можно отождествить с наличием в неокрашенных пленках ионов  $W^{4+}$ . Но несмотря на уменьшение положительного заряда на атоме вольфрама, число валентных связей в структурных единицах  $[WO_{4M}O_N]$  и  $[WO_{2M}O_{2N}]$  и валентность атома вольфрама остаются равными шести, так как кратность связи концевого атома кислорода  $O_K$  равна двум. Это приводит также к стремлению некоторых атомов кислорода образовывать дополнительную координационную связь как следствие стремления атомов вольфрама к октаэдрической координации лигандов. Эта тенденция объясняет появление небольшого электронного пика с энергией 529,8 эВ (кривая 18 на рис. 1) у свежеприготовленной аморфной пленки, который может быть объяснен наличием в образце атомов  $O'_M$ . При старении пленки этот пик исчезает, вероятно, за счет замены атомов  $O'_M$  на молекулы воды. Количество химически связанной координационной связью воды в аморфных пленках растет пропорционально числу концевых атомов кислорода, т. е. числу вольфрамкислородных полиэдров с числом лигандов менее шести. Координация молекул воды вблизи атомов вольфрама с уменьшенным числом кислородных лигандов приводит к дополнительному оттягиванию от них электронной плотности и уменьшению числа атомов W с отрицательным химическим сдвигом энергии связи 4f-уровней с увеличением количества воды в пленке. Эта закономерность отчетливо видна при сравнении разложенных на составляющие спектров двух аморфных образцов (кривые 2, 3 и 7, 8 на рис. 1). Большой подвижностью и координацией молекул воды вблизи атомов металла с дефицитом кислорода в первой координационной сфере, по-видимому, объясняется и уменьшение ширины пиков от уровней металла при аморфизации  $MoO_3$ , так как разрыхление структуры приводит к увеличению доступности молекул воды к таким атомам.

Таким образом, присутствие воды в образцах и способность атомов кислорода к образованию координационной связи в дополнение к валентным объясняет сложность РЭ-спектров, все наблюдаемые изменения в спектрах при переходе от кристаллического к аморфному состоянию и значительные различия в спектрах образцов, приготовленных в неодинаковых условиях.

Проведенный анализ доказывает возможность количественного определения числа координированных атомов, числа кон-

цевых атомов и воды в структуре твердого тела методом РЭС.

Из приведенных РЭ-спектров следует еще один важный вывод, раскрывающий роль воды в электрохромном эффекте. Известно, что электрохромный эффект в аморфных пленках  $WO_3$  практически исчезает при вакуумировании образцов; предположительно это происходит из-за испарения воды, и на РЭ-спектрах, снимаемых тоже в вакууме, наблюдается достаточно большой по величине интенсивности пик от химически связанной координационной связью воды и, за исключением одного образца, действительно нет в заметном количестве физической абсорбированной воды. Отсюда можно заключить, что координированные молекулы воды не участвуют в создании центра окраски, т. е. либо не диссоциируют на ионы, либо продукты диссоциации не обладают достаточной подвижностью, необходимой для их пространственного разделения под действием электрического поля. Для образования центров окраски в таких пленках необходимо вводить протоны извне, например, из электролита.

Дополнительно можно отметить, что проведенный количественный анализ спектров кислорода аморфных пленок указывает на отсутствие групп  $OH^-$ , связанных валентной связью с атомами вольфрама. Исходя из расстояний  $W-OH$  в соединениях ( $\sim 2,0 \text{ \AA}$ ), атомы кислорода этой группы должны давать вклад в площадь пика от атомов  $O_M$ , т. е. атомы кислорода в группах  $W-O_M-W$  и  $W-O_M-OH$  практически эквивалентны.

Полученные нами данные по ИК-спектрам свежеприготовленных неокрашенных аморфных образцов также свидетельствуют об отсутствии связей  $W-OH$ .

При электролитическом окрашивании пленок  $WO_3$  до плотности окраски  $D \sim 1,5$  к уже имеющимся пиками  $W 4f$ -дублета добавляются пики, которые можно было бы отождествить с появлением ионов  $W^{4+}$  ( $E_{св} = 34,2$  и  $36,8$  эВ), сдвинутые относительно пиков  $W^{6+}$  на 2 эВ. Оценка площадей показывает, что количество таких ионов  $W^{4+}$  в пленке составляет величину  $\sim 12\%$ , а количество ионов, формально соответствующих пикам  $W^{5+}$ , незначительно уменьшается (от 17 до 15%). Считается, что за появление окраски ответственны межвалентные электронные переходы  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  [14], т. е. при окрашивании должны образовываться ионы  $W^{5+}$  с несвязанным  $5d$ -электроном на атоме вольфрама. РЭ-спектр таких ионов, находящихся в октаэдрическом окружении кислорода, совпадает со спектром ионов, находящихся в пятивершинной координации с концевым кислородом и имеющих валентность, равную шести. Поэтому появление ионов  $W^{4+}$  можно трактовать как появление при окрашивании избыточного  $5d$ -электрона на атоме вольфрама, находящегося в пятивершинной координации. Поскольку количество ионов  $W^{5+}$  при окрашивании практически не меняется, то это означает, что количество ионов, перешедших в состояние  $W^{4+}$ , компенсируется ионами  $W^{5+}$ , образующимися из состояния  $W^{6+}$  в октаэдрическом

окружении. Таким образом, можно ожидать два типа межвалентных электронных переходов при поглощении света в окрашенных пленках.

### Исследование центров окраски методом ЭПР

В электрохромных материалах на основе окислов переходных металлов, как указывалось, за центры окраски ответственны восстановленные формы ионов  $W^{5+}$ ,  $Mo^{5+}$ , т. е. ионы, содержащие по одному неспаренному электрону и, следовательно, проявляющие парамагнетизм. Исследования парамагнитных свойств центров окраски позволили глубже понимать их природу. Нами исследовался ЭПР в зависимости от величины инжесктированного в электрохромный материал заряда (и тем самым в зависимости от концентрации центров окраски) в аморфных слоях  $MoO_3$ ,  $WO_3$ , а также от степени термоокрашивания аморфных слоев.

Спектры ЭПР сняты на спектрометре ЭПА-2М (максимальная чувствительность  $5 \cdot 10^{-9}$  ДФПГ, разрешающая способность не меньше 0,5 эВ). Рабочая частота резонатора измерена при помощи эталонного вещества ДФПГ с известным  $g$ -фактором. Количество парамагнитных центров определено по площади под линией поглощения от эталонного вещества сравнения  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

Погрешность определения концентраций  $\sim 30\%$ . Для определения значений  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  (и тем самым  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ ) необходимо провести сравнение экспериментальных линий от веществ с неупорядоченной структурой с теоретически рассчитанными линиями для различных ширин индивидуальных линий. В работе [15] проведен такой расчет формы линий от беспорядочно ориентированных центров. Этот расчет произведен без учета анизотропии  $g$ -фактора и без учета изменения ширины индивидуальной линии в зависимости от ориентации. Нами был произведен расчет формы линии для веществ с неупорядоченной структурой с учетом анизотропии  $g$ -фактора для гауссовой и лоренцевой форм линий и с учетом измерения ширины индивидуальной линии в зависимости от ориентации магнитного поля. Совпадение экспериментальных кривых с рассчитанными теоретически при учете анизотропии  $g$ -фактора более удовлетворительное, чем без учета анизотропии.

Электроокрашивание аморфных слоев проводилось в электролитической ячейке. Величина инжесктированного в слой заряда (и тем самым концентрация центров окраски) определялась по площади под кривой в зависимости проходящего сквозь слой тока от времени. Параллельно контролировалась плотность окраски, которая в широких пределах линейно зависит от величины внедренного заряда.

Помимо электроокрашивания, нами производилось термоокрашивание слоев  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3+Mo$  (примесь). В первом случае производилось напыление поликристаллического  $WO_3$  из танталовой лодочки, в двух последних случаях — из молибденовой лодочки. Напыленные слои снимались с подложек со всеми мерами предосторожности, чтобы не занести при этом паразитные парамагнитные примеси, и помещались в стеклянные ампулы. Ампулы откачивались цеолитовым насосом и нагревались до определенных температур, при которых выдерживались в течение часа. Вакуум при этом был  $10^{-3}$  тор. Затем откачанные ампулы помещались в резонатор спектрометра. Контрольные опыты при термоокрашивании в вакууме слоев на стеклянных подложках выявили пропорциональность плотности термоокраски температуре нагревания.

В слоях  $WO_3$  сигнал ЭПР от иона  $W^{5+}$  не обнаруживается. В единственной известной нам работе [16] был обнаружен сигнал от  $W^{5+}$ , индуцированный освещением монокристалла  $WO_3$  при температуре жидкого водорода, и определены  $g_x=1,505$ ,  $g_y=1,661$ ,  $g_z=1,532$ . Ионы  $W^{5+}$  хорошо регистрируются методом ЭПР в «разбавленном» виде в матрице стекол. В этих работах определены  $g$ -факторы парамагнитных центров и проведены рассуждения о характере окружения парамагнитных ионов.

Характерно, что по мере увеличения концентрации вольфрама в стеклах [17] концентрация парамагнитных центров, определяемая методом ЭПР, уменьшается. В ряду 5d-, 4d-, 3d-переходных элементов 5d-орбитали имеют самую большую радиальную протяженность. Это приводит к увеличению спин-орбитального и спин-решеточного взаимодействия, что сказывается на закономерном уменьшении величины  $g$ -фактора, на уширении линии, кроме того, при достаточно малых расстояниях между атомами  $W$  возможно спаривание d-электронов (диполь-дипольное взаимодействие) с образованием общей орбитали с антипараллельными спинами, которые не дают вклада в ЭПР-поглощение. Таким образом, кластеризация  $[WO_6]$ -октаэдров в стеклах при увеличении концентрации вольфрама должна приводить к уменьшению числа регистрируемых парамагнитных центров, хотя формальное число ионов вольфрама значительно больше. Уменьшение числа регистрируемых центров может быть обусловлено также образованием ионов  $W^{4+}$ . В конденсированных системах вольфрамкислородных полиэдров (кристаллический и аморфный  $WO_3$ ) наблюдение ЭПР от  $W^{5+}$  может стать трудной задачей.

В соединениях с 4d-переходными элементами (например,  $Mo$ ) радиальная составляющая 4d волновой функции меньше, и соответственно спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия выражены слабее. Так в сини молибденкремниевой кислоты спаривается только 60% электронов [18].

В свежеприготовленных вакуумным распылением аморфных слабоокрашенных слоях  $MoO_3$  уже при комнатной температуре

регистрируется сигнал ЭПР от парамагнитных центров, соответствующих, согласно литературным данным [18], ионам  $\text{Mo}^{5+}$ . Из сопоставления форм линий поглощения с теоретически рассчитанными на ЭВМ можно сделать вывод, что форма линий обусловлена беспорядочно ориентированными парамагнитными центрами, находящимися в аксиально симметричном окружении лигандов. Из сравнения с теоретическими кривыми были получены значения  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  и, соответственно, значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ .

Из сопоставления экспериментальных кривых с теоретическими определялась ширина индивидуальной линии  $\Delta H_{\text{инд}}$ . Концентрация парамагнитных центров на грамм вещества  $\rho$  определялась в сравнении с эталонным веществом  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

На основании проведенного анализа и сравнения экспериментальных кривых с теоретическими можно сделать вывод, что при температуре жидкого азота форма линий парамагнитных центров ионов вольфрама и молибдена является гауссовой и обуславливается спин-спиновым (диполь-дипольным) взаимодействием. Концентрация парамагнитных центров, например, для оксида вольфрама составляет  $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Несложно подсчитать ширину индивидуальной линии при диполь-дипольном взаимодействии (гауссовом) для такой концентрации парамагнитных центров при их равномерном распределении

$$\Delta H_{\text{инд}} = \sqrt{\frac{2\pi}{15} \kappa^2 g^2 \beta^2 C_0 C'} \approx 23,$$

где  $\kappa = 3/2$  для резонансных центров;  $\kappa = 1$  для нерезонансных центров;  $\beta = 9,28 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Гс}$ ;  $g \approx 2$ ;  $C_0 = 1/r_0^3$ , где  $r_0$  — минимально возможное расстояние между центрами (расстояние между ионами вольфрама  $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ );  $C$  — концентрация парамагнитных центров.

Экспериментальная ширина индивидуальной линии  $\approx 100 \text{ эВ}$ , т. е. на 1,5 порядка больше. В ширину регистрируемой линии должен давать вклад разброс параметров окружения парамагнитных центров. Однако если бы этот фактор доминировал, то форма линии должна иметь существенно другой вид. Проведенный анализ по вышеуказанной методике для асимметричных линий выявил следующие параметры линий:

$g_{\perp} = 1,938 \pm 0,003$ ;  $g_{\parallel} = 1,870 \pm 0,003$ ;  $g_{\text{эф}} = \frac{g_{\perp} + g_{\parallel}}{2} = 1,915 \pm 0,003$ ;  $\Delta H_{\text{ан}} = 120 \pm 10 \text{ Э}$ ;  $\Delta H_{\text{инд}} \approx 100 \text{ Э}$ ;  $\rho = 3 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$  (концентрация парамагнитных центров).

Индивидуальная линия поглощения имеет гауссовую форму, т. е. доминирует спин-спиновое взаимодействие и при температуре жидкого азота форма линий практически не изменяется. Наблюдается плохо выраженная сверхтонкая структура вследствие взаимодействия спина электрона с магнитным моментом ядра молибдена ( $I = 5/2$ ). Механизм образования ионов  $\text{Mo}^{5+}$



при напылении слоев в вакууме обусловлен нарушением стехиометрии (образование дефицита кислорода) из-за повышения температуры подложки. Образование заметной сини происходит уже при нестехиометрии  $\text{MoO}_{2,99}$ . Подобное термоокрашивание будет рассмотрено ниже.

В результате электролитического окрашивания интенсивность сигнала ЭПР увеличивается пропорционально количеству инжектированного заряда, но при достаточно больших концентрациях заряда концентрация регистрируемых парамагнитных центров опять же уменьшается (рис. 4). Параметры линии ЭПР при электролитическом окрашивании практически аналогичны параметрам линии от  $\text{Mo}^{5+}$  при термоокрашивании, т. е. линия поглощения обусловлена ионами  $\text{Mo}^{5+}$ . Наблюдаемое уменьшение концентрации парамагнитных 4d-центров можно объяснить опять же спариванием электронов вследствие спин-спинового взаимодействия либо возможным образованием ионов  $\text{Mo}^{4+}$ , которые вклада в ЭПР также не дают.

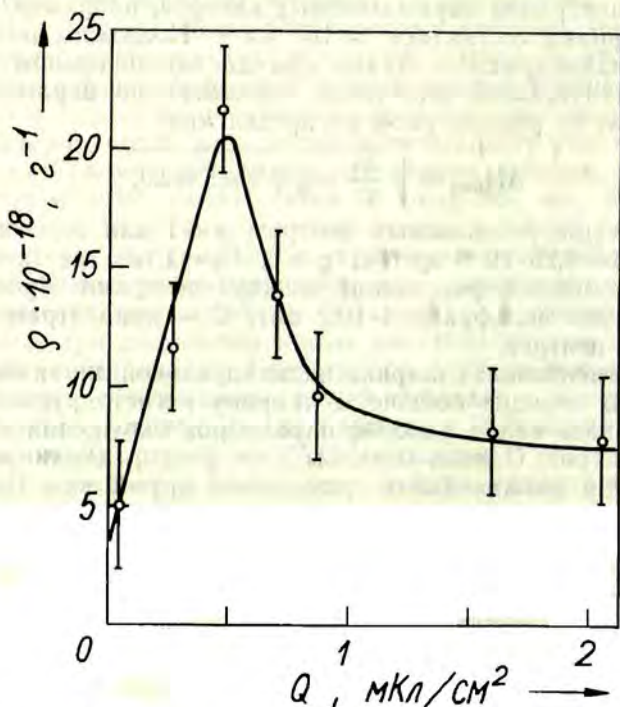


Рис. 4. Зависимость концентрации парамагнитных центров  $\text{Mo}^{5+}$   $Q$  г<sup>-1</sup> от величины инжектированного заряда  $Q$  мкКл/см<sup>2</sup> при электролитическом окрашивании.

Аналогичное явление наблюдается и при термообработке слоев  $\text{MoO}_3$ , а также  $\text{WO}_3$  с примесью  $\text{Mo}$  (рис. 5, 6). При на-

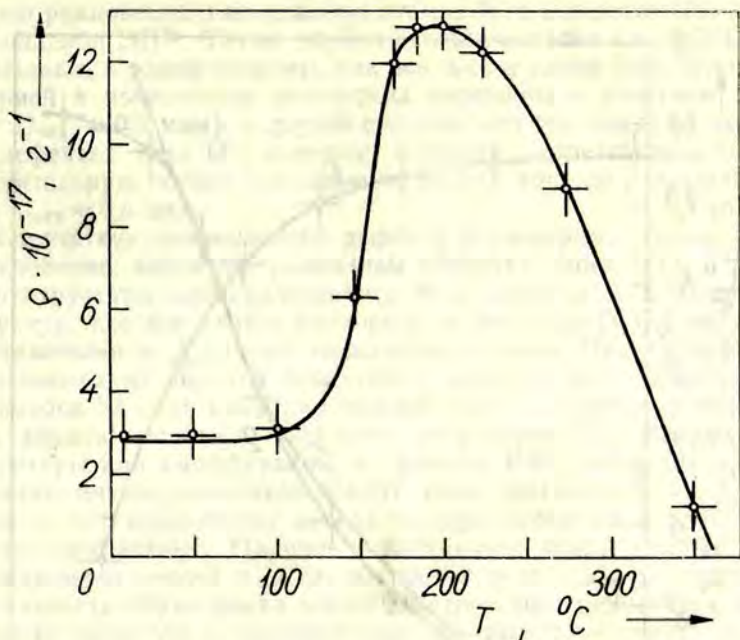


Рис. 5. Зависимость концентрации парамагнитных центров  $\text{Mo}^{5+}$ , возникающих при термоокрашивании, от температуры термообработки аморфного  $\text{MoO}_3$  в вакууме.

греве в вакууме аморфных слоев при температуре свыше  $100^\circ\text{C}$  начинается образование окраски вследствие испарения кислорода и восстановления ионов молибдена. Окраска возникает как в слоях  $\text{MoO}_3$ , так и  $\text{WO}_3$ , однако в ЭПР регистрируются только ионы  $\text{Mo}^{5+}$ . По мере повышения температуры термообработки регистрируемая концентрация парамагнитных центров  $\text{Mo}^{5+}$  уменьшается. Кроме того, в слоях  $\text{WO}_3$  при термообработке возникает относительно узкая, симметричная линия с  $g=2,0040 \pm \pm 0,0005$ ,  $\Delta H=15 \pm 1$  Э, интенсивность которой возрастает с температурой термообработки. То обстоятельство, что эта линия возникает только в аморфных слоях  $\text{WO}_3$ , заставляет отождествлять ее с линией поглощения на внутренних дефектах, образующихся в аморфных слоях  $\text{WO}_3$ .

Поскольку вышеуказанное значение  $g$ -фактора больше значения  $g$ -фактора для свободного электрона, то возникающий в аморфных слоях  $\text{WO}_3$  центр является дырочным. Локализация электронной дырки в окислах происходит для электрокомпенсации эффективного отрицательного заряда при образовании вакансий катионов (ионов металла). Так эффективный отрицательный заряд может образовываться и при небольших сдвигах атомов металла из равновесного положения, а также при замене

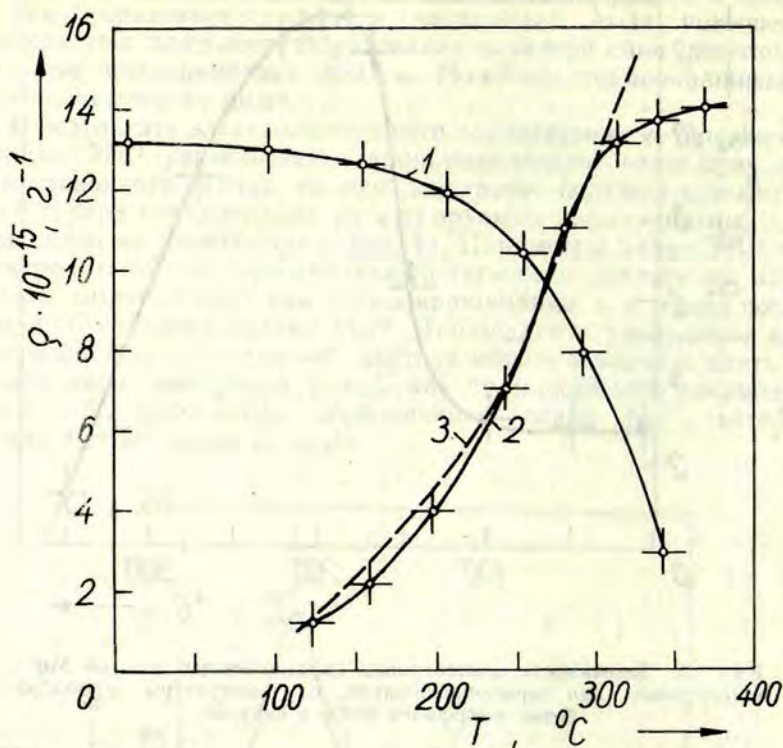


Рис. 6. Зависимость концентрации примесных парамагнитных центров  $\text{Mo}^{5+}$  (1) и центров  $\text{O}^-$  (2) в аморфных слоях  $\text{WO}_3$  от температуры термообработки слоев в вакууме. Линия (3) — расчетная зависимость  $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ , где  $\Delta E = 0,25$  эВ.

его другим примесным атомом с меньшей валентностью. Вследствие того, что в окислах дырки могут возникнуть в валентной полосе, образованной состояниями атомов кислорода, то часто такой центр обозначается как центр  $\text{O}^-$ . Электронная структура подобных центров ответственна за окраску многих минералов [19]. Один из электронов атома кислорода локализуется при этом на каком-то другом дефекте, о природе которого, как правило, мало известно. Процесс образования центров  $\text{O}^-$  в слоях имеет активационный характер ( $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ ) с энергией активации  $\Delta E = (0,25 \pm 0,01)$  эВ.

Учитывая рыхлость структуры аморфных слоев  $\text{WO}_3$  с наличием пор и пустот, столь небольшое значение энергии активации можно объяснить смещением атомов W при термообработке в эти пустоты. Низкотемпературный отжиг приводит к восстано-

лению равновесного положения атомов W и исчезновению линии поглощения ЭПР. Таким образом, термоокраска слоев  $WO_3$  обусловлена, с одной стороны, так же, как и слоев  $MoO_3$ , нестехиометрией и появлением оптических переходов с участием ионов  $W^{5+}$  ( $\lambda_{max} \approx 0,9$  мкм), с другой стороны, оптическими переходами на дефектах типа  $O^-$ , которые, возможно, ответственны за дополнительную полосу поглощения, иногда хорошо разрешаемую, при  $\lambda_{max} \approx 0,6$  мкм.

Отсутствие аналогичного дефекта в аморфных слоях  $MoO_3$  обусловлено, вероятно, различием структур слоев  $WO_3$  и  $MoO_3$ . Так, структура кристаллического  $WO_3$  относится к семейству структур, где все атомы кислорода в октаэдре  $[WO_6]$  являются мостиковыми и образуют ковалентную связь. Октаэдры  $[MoO_6]$  образованы из пакетов тетраэдров, которые дстраиваются до октаэдров за счет координационной связи концевых и мостиковых атомов кислорода соседних тетраэдров [2]. Разрыхление структуры при аморфизации, по данным РЭС, приводит к образованию пятивершинников вокруг атома металла. В  $MoO_3$  одна связь в пятивершиннике всегда координационная, а в  $WO_3$  все связи ковалентные. Наличие относительно более слабых координационных связей в  $MoO_3$  объясняет низкотемпературную эффективность образования нестехиометрии (по сравнению с  $WO_3$ ), которая приводит к окрашиванию. Разрыхление структуры может происходить, в первую очередь, за счет удаления слоев и пакетов, обращенных друг к другу концевыми атомами кислорода. Остающийся пятивершинник является тетраэдром с атомом Mo в середине, дополненным до пятерной координации мостиковым кислородом соседнего слоя посредством координационной связи. Атом же вольфрама в пятивершиннике находится в основании пятивершинной пирамиды, что облегчает смещение атомов W в прилегающую полость (с образованием дефекта типа  $O^-$ ).

## Выводы

Анализ результатов исследования структуры РЭ-спектров электрохромных пленок  $WO_3$  и  $MoO_3$  и результатов исследования ЭПР позволяет сделать следующие выводы:

1. В отличие от кристаллических соединений в аморфных пленках, помимо полиэдров с октаэдрической координацией кислорода, присутствуют полиэдры с меньшей концентрацией, а именно, пятивершинной.

2. В пятивершинных полиэдрах атомы металла проявляют валентость, равную шести, и поэтому они не образуют центров окраски.

3. При электроокрашивании из октаэдрических и пятивер-

шинных комплексов образуются состояния с избыточным электроном на атоме металла.

4. Количество координированной воды в пленках пропорционально количеству концевых атомов кислорода, т. е. количеству полиэдров с уменьшенной координацией. Координированные молекулы воды не участвуют в создании окрашивающих центров.

5. При образовании центров окраски происходит спаривание избыточных  $d$ -электронов атомов металла.

6. Аморфные слои  $\text{MoO}_3$  обладают большей эффективностью термоокрашивания по сравнению со слоями  $\text{WO}_3$  вследствие наличия в  $\text{MoO}_3$  координационных связей кислорода в структурах полиэдров.

7. При термоокрашивании аморфных слоев триоксида вольфрама образуются дефекты типа  $\text{O}^-$  с энергией активации  $\approx 0,25$  эВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zeller H. R., Beyeler H. U. Electrochromism and Local Order in Amorphous  $\text{WO}_3$ . — *Appl. Phys.*, 1977, vol. 13, N 3, p. 231—237.

2. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., 1974. 231 с.

3. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия. М., 1971. 493 с.

4. Randin J. P. Chemical and Electrochemical Stability of  $\text{WO}_3$  Electrochromic Films in Liquid Electrolytes. — *J. Electr. Materials*, 1978, vol. 7, N 1, p. 47—63.

5. Сергушин Н. П. Применение интенсивностей рентгеноэлектронных спектров для исследования неорганических соединений. Автореф. дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук. М., 1977.

6. Денисов Е. П., Круглов В. И., Салганик Ю. А., Тихонов Н. А., Сергушин Н. П. Рентгеноэлектронные спектры вольфрама в электрохромных слоях  $\text{WO}_3$ . — *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, 1979, т. 15, № 1, с. 171—172.

7. Hersh H. N., Kramer W. E., McGee J. H. Mechanism of Electrochromism in  $\text{WO}_3$ . — *Appl. Phys. Lett.*, 1975, vol. 27, N 12, p. 646—648.

8. Rabalais J. W., Colton R. J., Cruzman A. M. Trapped Electrons in Substoichiometric  $\text{MoO}_3$  Observed by X-Ray Electron Spectroscopy. — *Chem. Phys. Lett.*, 1974, vol. 29, N 1, p. 131—133.

9. Campagna M., Wertheim G. K., Shanks H. R., Zumsteg F., Banks E. Local Character of Many-Body Effects in X-Ray Photoemission from Transition-Metal Compounds:  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, vol. 34, N 12, p. 738—741.

10. Colton R. J., Rabalais J. W. Electronic Structure of Tungsten and Some of Its Borides, Carbides, Nitrides and Oxides by X-Ray Electron Spectroscopy. — *Inorg. Chem.*, 1976, vol. 15, N 1, p. 236—238.

11. Hollinger G., Duc T. M., Deneuille A. Charge Transfer in Amorphous Colored  $\text{WO}_3$  Films Observed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. — *Phys. Rev. Lett.*, 1976, vol. 37, N 23, p. 1564—1567.

12. De Angelis B. A., Schiavello M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Nonstoichiometric Tungsten Oxides. — *J. Solid State Chem.*, 1977, vol. 21, N 1, p. 67—72.

13. Wertheim G. K., Campagna M., Chazalviel J.-N., Buchanan D. N. F., Shanks H. R. Electronic Structure of Tetragonal Tungsten Bronzes and Electrochromic Oxides. — *Appl. Phys.*, 1977, vol. 13, N 3, p. 225—230.

14. Faughnan B. W., Crandall R. S., Heyman P. M. Electrochromisms in  $WO_3$  Amorphous Films. — RCA Rev., 1975, vol. 36, p. 177—197.

15. Лебедев Я. С. Расчет спектров парамагнитного резонанса на вычислительной машине. — Ж. структ. химии, 1963, т. 4, № 1, с. 77.

16. Gazzinelli R., Schirmer O. F. Light Induced  $W^{5+}$  ESR in  $WO_3$ . — J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 10, N 6, p. 145—149.

17. Клява Я. Г., Пуранс Ю. Я. Электронный парамагнитный резонанс вольфрама в стеклах состава  $CaO-P_2O_5-O_3$ . — Учен. зап. Латв. гос. ун-та, 1975, т. 231, с. 69—85.

18. Дорохова Е. Н., Казанский Л. П. Изучение двухэлектронных систем молибденокремниевой кислоты. — Докл. АН СССР, 1977, т. 229, № 3, с. 227.

19. Платонов А. Н. Природа окраски минералов. Киев, 1976. 160 с.

Статья поступила 9 июня 1980 года.

## О НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

М. И. ШИРОКОВ

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Обсуждаются коллективные механизмы универсального диэлектрического отклика. Вычислено поглощение на втором звуке в газе почти свободных носителей. Предложен классический аналог низколежащим туннельным модам Андерсона.

### Введение

Диэлектрический отклик твердого тела на внешнее электрическое поле  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$  можно объяснить как электронными и ионными переходами, так и возбуждениями поля поляризации  $\delta(\mathbf{P})t$ . Положим частоту  $\omega$  много меньшей частот переходов  $\omega \ll \Delta\epsilon/\frac{h}{2\pi}$  и тем самым исключим их из рассмотрения. Низкочастотная восприимчивость газов и большинства жидкостей описывается уравнением Дебая [1]

$$\chi(\omega) = \chi' - i\chi'' = 1 + \frac{\chi_0}{(1+i\omega\tau)}, \quad (1)$$

основанным на представлении о вязком затухании  $\delta\mathbf{P} = \mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_0(t)$  к равновесию  $\mathbf{P}_0 = \chi_0\mathbf{E}(t)$  со временем затухания  $\tau_0$

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} (\mathbf{P} - \mathbf{P}_0).$$

В твердых телах низкочастотное поглощение также носит универсальный характер [2]

$$\chi'' \sim \omega^{n-1}. \quad (2)$$

Показатель  $n$  изменяется у различных веществ в интервале 0—1, в то время как из (1) следует  $n=2$  при  $\omega \rightarrow 0$  и  $n=0$  при  $\omega\tau_0 \gg 1$ .

Недавно появилась работа [3], в которой степенная расходимость (2) связывается с особыми низколежащими возбуждениями. Показано, что изобилующие в твердом теле взаимодействия и корреляции зарядов, как правило, расщепляют основное состояние диэлектрика на коррелированные состояния с разни-

цей энергии  $\delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \ll \Delta\varepsilon$  и потенциальным барьером  $U \gg \delta\varepsilon$ ,  $kT$  между ними. В образцах со случайным разбросом  $\varepsilon_1$ ,  $U_1$ , связанным с дефектами или беспорядком, возникает конечная вероятность совпадений  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$  или  $\varepsilon_1 + U_1 = \varepsilon_2$  и, следовательно, предельно низких туннельных переходов (мод) [4],  $\delta\varepsilon \rightarrow 0$ .

Вероятность туннелирования за период поля  $2\pi/\omega$  растет с  $\omega \rightarrow 0$ . Если Фурье-образ  $\Phi(\omega)$  потенциала  $V(t)$ , создаваемого дебаевскими переходами зарядов, конечен в пределе  $\omega \rightarrow 0$ , то число возбужденных им туннельных мод также растет\*.

Другая идея [5] состоит в том, что взаимодействия экранируют заряд  $q$  на величину  $-(1-p)q$ . При перескоке заряда на расстояние  $g$  через образец проходит мощность  $q\omega g E_0$ , а после установления экранировки в новом положении  $-(q - (1-p)q)\omega g E_0$ . Отношение потерь к проходящей мощности  $\chi''/\chi' = (1-p)/p$  постоянно, откуда с помощью соотношений Крамерса—Кронига можно получить формулу (2) с

$$n = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{p}{1-p} \right). \quad (3)$$

Видно, что время релаксации носителей заряда должно быть гораздо меньше характерного времени отклика (туннелирования, экранировки) системы,

$$\tau_0 \ll \tau. \quad (4)$$

Это соответствует в [3, 5] представлению о мгновенных переходах зарядов между локализованными состояниями при сильном пространственном беспорядке. На самом деле в интересующих нас материалах, например, ионных проводниках, имеются почти свободные носители заряда, которые рассеиваются на случайных дефектах решетки. Кроме того, как указывается в [5], понятие р-экранировки корректно именно для свободных электронов и ионных растворов. Наконец, накопление возбуждений вблизи уровня  $\frac{h}{2\pi} \omega \rightarrow 0$ , большие квантовые числа заставляют искать классический аналог туннельным модам.

В первом разделе мы покажем, как в простой нелинейной модели высокочастотных волн (частиц) возникают низкочастотные коллективные возбуждения. Это обычный второй звук [6], но мы получим его с учетом релаксации, рассеяния на дефектах и, что особенно важно, методом, пригодным для неравновесного случая. Во втором разделе вычисляется соответствующая восприимчивость, в поле со степенной неоднородностью имеющая вид (2). В третьем разделе предлагается аналог туннельным модам — долгопериодные автоколебания, возникающие при неустойчивости неравновесных коллективных колебаний.

\* Чтобы  $\Phi(\omega) \sim \Phi = \text{const}$ , надо  $V(t) \sim \Phi \delta(t)$  — переходы должны быть быстрыми.



## 1. Коллективные возбуждения

Вдали от спектра  $\Delta \epsilon \gg \frac{\hbar}{2\pi} \omega$  высокочастотных (ВЧ) колебаний электронной и ионной подсистем, находящихся в тепловом равновесии с решеткой, основное внимание привлекают переходы между близлежащими локализованными уровнями [3] в «запрещенной» зоне спектра. Но и в системе ВЧ-колебаний сильное взаимодействие (кулоновское, дипольное, Фрелиховское и т. д.) может придать релаксации к равновесию (1) колебательный характер с низкой частотой  $\frac{\hbar}{2\pi} \Omega \ll \Delta \epsilon$ .

В качестве равновесных ВЧ-колебаний могут выступать любые собственные возбуждения твердого тела (колебания диполей в решетке, электроны и поляроны, экситоны, оптические фононы, звук в ионном газе и т. д.), и описывать мы их будем классически — волновым вектором  $\mathbf{k}$ , собственной частотой  $\omega = \omega(\mathbf{k})$  и Фурье-преобразованной амплитуды  $a_{\mathbf{k}}(t) = \int a(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ .

Пусть поляризация на ВЧ-колебаниях со спектром  $\omega_{\mathbf{k}}$  и амплитудой  $a_{\mathbf{k}}(t)$  выражается линейно

$$\delta P(\mathbf{k}, t) = -4(u_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}^* + u_{-\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}), \quad (5)$$

а гамильтониан ВЧ-системы имеет вид

$$\mathbf{H} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* + \sum_{\substack{\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 = \\ = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3}} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_3} + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} = \\ = \mathbf{k}}} b_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}_1}, \quad (6)$$

где  $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3}$  — матричный элемент нелинейного взаимодействия,  $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$  — описывает рассеяние на случайных дефектах с концентрацией  $c = \int |b_{\mathbf{q}}|^2 d\mathbf{q}$ .

Квантовая природа колебаний будет заключена в точном выражении для средних чисел заполнения в тепловом равновесии

$$n_{0\mathbf{k}} \equiv \langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* \rangle = \left( e^{\frac{\hbar}{2\pi} \omega_{\mathbf{k}} - \mu} \mp 1 \right)^{-1}. \quad (7)$$

Следуя [7], в уравнение движения системы  $\frac{da_{\mathbf{k}}}{dt} = -i \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta a_{\mathbf{k}}^*}$  введем затухание  $\gamma_{\mathbf{k}} \equiv \gamma(\mathbf{k})$ , возникающее от нелинейного взаимодействия в (6) и взаимодействия с решеткой, и случайную силу  $f_{\mathbf{k}}(t)$ , характеризующую влияние термостата. В интересующем нас частотном представлении получим

$$a_{\mathbf{k}\omega} = G_{0\mathbf{k}}(\omega) [f_{\mathbf{k}\omega} + \sum T_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_1\omega_1}^* a_{\mathbf{k}_2\omega_2} a_{\mathbf{k}_3\omega_3} + \sum b_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_1\omega_1}], \quad (8)$$

где  $G_{0\mathbf{k}} = (\omega - \omega_{\mathbf{k}} + i\gamma_{\mathbf{k}})^{-1}$ ,  $\omega + \omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ .

Уравнение (8) описывает отклик системы на слабое воздействие  $f_{\mathbf{k}\omega}$  при учете взаимодействия и рассеяния на дефектах,

Умножая (8) на  $a$ ,  $a^*$  и  $f$ ,  $f^*$  и усредняя, получим «коррелированные состояния»

$$G_{kk'} = \langle a_{k\omega} f_{k'\omega'}^* \rangle, \quad L_{kk'} = \langle a_{k\omega} f_{k'\omega'} \rangle, \\ \Pi_{kk'} = \langle a_{k\omega} a_{k'\omega'}^* \rangle, \quad \sigma_{kk'} = \langle a_{k\omega} a_{k'\omega'} \rangle.$$

Если пренебречь дефектами, то для пространственно-однородного основного состояния  $\sigma_{kk'} = \Pi_{kk'} = 0$  при  $k \neq k'$ ,  $L_{kk'} = G_{kk'} = 0$  (хаотические фазы) из (8) следует

$$G_{k\omega} = (\omega - \omega_k^+ + i\gamma_k)^{-1}, \quad \Pi_{k\omega} = \langle |f_{k\omega}|^2 \rangle |G_{k\omega}|^2, \quad (9) \\ \omega_k^+ = \omega_k + 2\Sigma T_{kk'} \Pi_{k'\omega'}.$$

Интегрируя в (9) по  $\omega$

$$\Pi_k = \int \Pi_{k\omega} d\omega = \frac{\pi}{\gamma_k} \langle |f_{k\omega_k^+}|^2 \rangle$$

и учитывая (6), приходим к тепловому лоренцовскому распределению

$$\Pi_{k\omega} = \frac{\Pi_k}{\pi} \cdot \frac{\gamma_k}{(\omega - \omega_k^+)^2 + \gamma_k^2}. \quad (10)$$

Дефекты приводят к дополнительному затуханию и сдвигу частоты состояний (9)

$$\Gamma_k = \gamma_k + \gamma_{\text{imp}}(\mathbf{k}), \quad \gamma_{\text{imp}} = c \int |g_{kk'}|^2 G_{k'\omega} dk \approx \frac{cg^2(lk)^3}{2\pi v_k k}, \quad (11)$$

где  $v_k = \frac{d\omega_k}{dk}$ ,  $\omega(k) = \omega$ ,  $\gamma_{\text{imp}} \ll v_k k$ ,  $l$  — длина элементарной ячейки.

Теперь слегка выведем систему из равновесия

$$a_{k\omega} \rightarrow a_{k\omega} + a_{k'\omega'}^+, \quad (12)$$

$$k' - k = \alpha \ll k, \quad \omega' - \omega = \Omega \ll \omega, \quad |a_{k'\omega'}^+| \ll |a_{k\omega}|,$$

и линеаризуем уравнение (8) относительно малой  $a^+$ :

$$a_{k'\omega'}^+ = G_{0k'}(\omega') [\Sigma T_{k_1 23} (a_{1'\omega'_1}^+ a_{2\omega_2} a_{3\omega_3} + a_{1\omega_1}^+ a_{2'\omega'_2}^+ a_{3\omega_3} + \\ + a_{1\omega_1}^+ a_{2\omega_2} a_{3'\omega'_3}^+ + \sum_{k_1+q=k} b_{qk} g_{kk_1} a_{k_1\omega_1}^+)].$$

Введем корреляционные функции  $\Pi_{\alpha, \Omega}^+(\mathbf{k}, \omega) = \langle a_{k'}^+ a_{-k}^* \rangle$ ,  $\sigma_{\alpha, \Omega}^+ = \langle a_{k'} a_{-k} \rangle$ , и усредняя (13, аналогично (8), с хаотическими фазами,  $\langle a_{k\omega}^* a_{1'\omega'_1} a_{k\omega} a_{1\omega_1} \rangle =$

$$= \langle a_{k\omega}^* a_{k\omega} \rangle \cdot \langle a_{1'\omega'_1}^+ a_{1\omega_1} \rangle = \Pi_{k\omega} \Pi_{\alpha, \Omega}^+(k_1, \omega_1)$$

и т. д., получим

$$\Pi_{\alpha, \Omega}^+(\mathbf{k}, \omega) G_{k'}^{-1}(\omega') = 2\Pi_{k\omega} \Sigma T_{kk'} (\Pi_{\alpha', \omega}^+(k_1, \omega_1) + \\ + \Pi_{\alpha, \Omega}^+(k_1, \omega_1)). \quad (14)$$

Важно отметить, что рассеяние на дефектах (11) не выводит

волны с резонансной поверхности  $\omega^+_{\mathbf{k}} = \omega$  и не вносит вклада в сдвиг частоты  $\Omega = \omega^+_{\mathbf{k}'} - \omega$ . Влияние дефектов сводится к вкладу в затухание  $\Gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{\mathbf{k}} + \gamma_{\text{имп}}$ .

Отыщем условие нетривиальной разрешимости интегральных уравнений (14), для простоты предположив изотропность взаимодействия и дисперсии

$$T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = T(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad \omega_{\mathbf{k}} = \omega(|\mathbf{k}|). \quad (15)$$

Умножим обе стороны (14) на  $G_{\mathbf{k}'}(\omega')T_{\mathbf{k}''\mathbf{k}}$  и просуммируем реальную часть по всем  $\omega, \mathbf{k}$ . Согласно (15), возникающие суммы

$$\sum_{\mathbf{k}, \omega} T_{\mathbf{k}''\mathbf{k}} \text{Re} p^+_{\mathbf{k}, \Omega}(\mathbf{k}, \omega), \quad \sum_{\mathbf{k}_1, \omega_1} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \text{Re} p^+_{\mathbf{k}, \Omega}(\mathbf{k}_1, \omega_1)$$

не зависят от направлений  $\mathbf{k}'', \mathbf{k}$ . Не зависят они и от модулей  $\mathbf{k}'', \mathbf{k}$ , ибо  $p^+_{\mathbf{k}, \Omega} \sim p_{\mathbf{k}, \omega}$ , а лоренцовское распределение (10) дает существенными для  $\mathbf{k}, \mathbf{k}_1$  лишь значения  $\omega^+_{\mathbf{k}} = \omega, \omega^+_{\mathbf{k}_1} = \omega_1$ , по которым идет суммирование. Выбирая  $\omega(\mathbf{k}'') = \omega$ , получим, что обе суммы совпадают и их можно сократить

$$\iint 4\pi_{\mathbf{k}\omega} T_c(\omega) \text{Re} G_{\mathbf{k}'}(\omega') d\mathbf{k} d\omega = 1, \quad (16)$$

где  $T_c(\omega) = \int_{\mathbf{k}''=\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}''\mathbf{k}} d\mathbf{k}'' / \int_{\mathbf{k}''=\mathbf{k}} d\mathbf{k}''$ .

Подставляя  $p_{\mathbf{k}\omega}$  (10),  $G_{\mathbf{k}'}(\omega')$  (9),  $\mathbf{k}'$  и  $\omega'$  (12), и  $\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} - \omega = v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cos \Theta + \frac{\kappa^2}{2} w_{\mathbf{k}}, w_{\mathbf{k}} = \frac{d^2 \omega_{\mathbf{k}}}{dk^2}$ , интегрируя по углам  $\Theta, \varphi$  и пользуясь в интеграле по частоте теоремой о среднем, получим

$$e^{\frac{v\kappa}{2T_c n_0 N \Delta}} - 1 = \frac{2v w_{\mathbf{k}} \kappa^3}{(\gamma + \Omega)^2 + \left(\frac{\kappa^2 w}{2} - \kappa v\right)^2}, \quad (17)$$

где  $\Delta$  — ширина, а  $N(\omega)$  — плотность состояний ВЧ-спектра,  $v = v_{\mathbf{k}}, w = w_{\mathbf{k}}, \gamma = \gamma_{\mathbf{k}}$  при  $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_c$ , и  $\omega_c$  — средняя частота ВЧ-спектра, определяемая из (16). Уравнение (17) связывает между собой частоту  $\Omega$  и волновой вектор  $\kappa$  коллективных колебаний ВЧ-спектра

$$(\Omega_0 - i\Gamma) = -i\Gamma \pm \sqrt{\frac{2v w_{\mathbf{k}} \kappa^3}{(e^{\alpha} - 1)} + \frac{(w_{\mathbf{k}} \kappa^2)^2}{2}}, \quad (18)$$

где  $\alpha = v\kappa / (2T_c \Delta n_0 N)$ . При  $T_c/w > 0$  наряду с затуханием  $\Gamma$  появляется частота коллективных колебаний. При малых  $\kappa$

$$\text{Re} \Omega(\kappa) = \pm \kappa \sqrt{4w N n_0 T_c} = \pm c_2 \kappa. \quad (19)$$

Бесщелевые возбуждения (19) аналогичны второму звуку в газе фононов и в сверхтекучей жидкости [6]. Если затухание мало, особенно в случае низких температур  $\frac{h}{2\pi} \omega_{\mathbf{k}} \gg kT, \omega_c \rightarrow \omega(0), \Gamma_{\mathbf{k}} \sim k \rightarrow 0$ , то коллективные колебания (18) удовлетворяют условию (4)

$$\tau_0 \sim (\omega_0 - \omega)^{-1} \ll \Gamma^{-1} \sim \tau.$$

## 2. Восприимчивость на втором звуке

Ясно, что однородным электрическим полем спектр (18) возбудить невозможно. Пусть поле  $E = E(\mathbf{r}) \cos \omega t$ , устанавливающаяся в образце, имеет слабую одномерную неоднородность

$$E = E_0 + \beta E^+(x), \quad E(\mathbf{k}) = \int E(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \approx \\ \approx E_0 \delta(\mathbf{k}) + E(k_x) \delta(k_y) \delta(k_z), \quad (20)$$

где  $\delta(\mathbf{k})$  — дельта-функция,  $E, E^2$  интегрируемы в нуле и  $\beta \ll 1$ .

Определим восприимчивость следующим образом. Энергия во внешнем поле

$$H_{\text{ext}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} E(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) P(-\mathbf{k}). \quad (21)$$

Поток внешней энергии в систему на частоте  $\omega$

$$W_{\text{ext}} = -\frac{\omega}{2} \sum_{\mathbf{k}} E_{\omega}(\mathbf{k}) P_{\omega}(-\mathbf{k}),$$

а мощность электростатического поля в образце

$$N = \frac{\omega}{2} \sum_{\mathbf{r}} E_{\omega}^2(\mathbf{r}) = \frac{\omega}{2} \sum_{\mathbf{k}} |E_{\omega}(\mathbf{k})|^2.$$

Тогда

$$\chi(\omega) = \frac{W_{\text{ext}}}{N} = \frac{\chi_0 + \chi^+}{1 + \beta^2 \sum_{\mathbf{k}} |E_{\mathbf{k}}|^2 / E_0^2}, \quad (22)$$

где  $\chi_0 = -P_0(\omega)/E_0$  — однородная восприимчивость системы,

$$\chi^+ = -\beta \sum_{\mathbf{k}} E_{\omega}(\mathbf{k}) P_{\omega}(-\mathbf{k}) / E_0^2 -$$

отклик на неоднородное поле.

Пользуясь линейным приближением (5) для энергии (21)

$$H_{\text{ext}} = \{ [E_0 u_0 a_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) + \beta \sum_{\mathbf{k}} E(-\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})] + \text{к. с.} \},$$

из уравнения движения (8) получим

$$a^+_{0\omega} = E_0 u_0 (G_0(\omega) + G^+_{0}(\omega)),$$

$$a_{\mathbf{k}\omega} = \beta E_{-\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}} (G_{\mathbf{k}}(\omega) + G^+_{\mathbf{k}}(\omega)), \quad (23)$$

где  $G^+(\omega) = (\omega - \Omega(\mathbf{x}) + i\Gamma)^{-1}$  описывает реакцию второго звука,  $G_{\mathbf{k}}(\omega)$  — внерезонансное возбуждение ВЧ-спектра. Подставим (23), (5) и условие действительности поля  $E_{\mathbf{k}} = E^*_{-\mathbf{k}}$  в (22)

$$\chi^+(\omega) = -\frac{2}{\pi} \beta^2 \int \frac{|E_{\mathbf{x}}|^2}{E_0^2} \left( \frac{|u_{\mathbf{x}}|^2}{\omega - \Omega(\mathbf{x}) + i\Gamma} - \frac{|u_{-\mathbf{x}}|^2}{\omega + \Omega(\mathbf{x}) + i\Gamma} \right) d\mathbf{x}l. \quad (24)$$

Если длина неоднородности поля  $L \sim 1/\kappa_x$  достаточно мала,  $\kappa_x \gg \Gamma/c_2$ , а частота  $\omega > \Gamma$ , то резонансный вклад

$$\Delta\chi^{r''} = 2\beta^2 \frac{|E(\kappa_\omega)|^2}{E_0^2} |u_{\kappa\omega}|^2 \left[ \frac{(c_2^2 + 2w\kappa^2 \omega)}{\sqrt{w^2\kappa^2 \omega + c_2^2}} \right]. \quad (25)$$

Результат состоит в том, что с уменьшением  $\omega = c_2\kappa_\omega$  уменьшается  $\kappa_\omega$  и растет вклад  $|E(\kappa_\omega)|^2$ . Так как  $E(\kappa)$  — квадратично интегрируемая, убывающая степенная зависимость может иметь вид  $|E(\kappa)|^2 \sim \kappa^{-n}$ ,  $0 < n < 1$ . Это справедливо, пока  $\omega = c_2\kappa_\omega > \Gamma$ . Вклады в неоднородность поля могут возникать как от экспериментальных условий, так и от флуктуаций поля на неоднородностях,  $|\Delta E_x|^2 \sim |E_0 g_{0x} G_x b_x|^2$ . Видно, что крупномасштабные неоднородности поля в экспериментальной установке могут маскировать универсальный отклик (2). Например, заряд у края обкладки конденсатора наводит поверхностный заряд  $\sigma \sim 1/\Gamma^{1/2}$ , поле  $E_x \sim \kappa^{-1/2}$ , а  $|E_x|^2 \sim 1/\kappa \sim 1/\Omega$ , а поле экранированного заряда  $-E \sim e^{-\alpha r}$ ,  $|E_x|^2 \sim (\kappa^2 + \alpha^2)^{-1} \approx \text{const}$ . В результате в (25) возможны различные  $n$ , от 0 до 1. Другая причина неоднородности поля более фундаментальная и связана с внутренней неоднородностью диэлектрика, достаточно быстрой, чтобы удовлетворить неравенству  $\kappa_x \gg \Gamma/c_2$ , и все же значительно превышающей длину элементарной ячейки 1. Это может происходить в аморфном образце и при достаточно высокой концентрации дефектов, когда ближний порядок обеспечивает плавность неоднородности  $|\kappa_x| \ll 1$ , а беспорядок — сильный градиент  $\kappa_x$  деполаризующих факторов. Итак, поглощение на коллективных колебаниях вблизи равновесного состояния почти свободных носителей (ВЧ-спектра) способно в принципе носить характер универсального отклика (2).

### 3. О неравновесных коллективных колебаниях

Из (18) следует, что устойчивость  $\gamma > 0$  коллективных колебаний понижается  $\text{Im}\Omega(\kappa) < \gamma$  при  $T_c/w < 0$ . Это связано с потерей устойчивости нелинейного осциллятора (9)  $\delta\omega_k \sim T_c p_0$  вблизи резонанса и несущественно в нашем случае  $\delta\omega_k \ll |\omega - \omega_k|$ . Но, если система открытая, внешняя накачка компенсирует затухание  $\gamma$  [7, 8]

$$\Omega(\kappa) = -i\gamma \pm \sqrt{\Omega_0^2(\kappa) - \gamma^2}, \quad (26)$$

где  $\Omega_0(\kappa)$  — частота коллективных колебаний (18).

Видно, что при  $T/w < 0$  колебания с  $0 < \kappa < |2Tp_0/w|$  неустойчивы при любом малом  $p_0$ ,  $\Omega_0$ . Инкремент неустойчивости  $\text{Im}\Omega_\kappa \sim \gamma\Omega_0^2/\gamma^2 \ll \gamma$  при  $\Omega_0/\gamma \ll 1$ . Уровень неустойчивых колебаний ограничен тем, что они покидают равновесный режим наилучшей связи с накачкой и потому возвращаются к этому

режиму. Возникают долгопериодные  $\tau \sim \gamma/\Omega_0^2$  автоколебания, аналогичные туннельным модам [3, 4]. Автоколебания появляются вследствие взаимодействия, удовлетворяют условию (4) и не имеют порога по уровню основного состояния  $p_0$ .

Представляет интерес обнаружение низкочастотных возбуждений в твердых диэлектриках, выведенных из состояния термодинамического равновесия, в частности, электрохромных устройствах, в которых инжекция зарядов поддерживается постоянным внешним электрическим полем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Браун В. Диэлектрики. М., 1961. 326 с.
2. Jonscher A. K. A Many-Body Model of Dielectric Polarization in Solids (I). — *Phys. status solidi*, b, 1977, vol. 83, N 2, p. 585—597.
3. Ngai K. L., White C. T. Frequency Dependence of Dielectric Loss in Condensed Matter. — *Phys. Rev. B: Solid State*, 1979, vol. 20, N 6, p. 2475—2486.
4. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. Anomalous Low-temperature Thermal Properties of Glasses and Spin Glasses. — *Phys. Mag.*, 1972, vol. 25, N 1, p. 1—9.
5. Jonscher A. K. A Many-Body Model of Dielectric Polarization in Solids (II). — *Phys. status solidi*, b, 1977, vol. 84, N 1, p. 159—166.
6. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М., 1979. 528 с.
7. Захаров В. Е., Львов В. С., Старобинец С. С. Турбулентность спиновых волн за порогом их параметрического возбуждения. — *Успехи физ. наук*, 1974, т. 114, вып. 4, с. 609—653.
8. Львов В. С. Устойчивость основного состояния и коллективные колебания системы параметрически возбужденных спиновых волн. Новосибирск, Препринт № 8 ИЯФ СО АН СССР, 1973.

Статья поступила 3 июля 1980 года.

## ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА: СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ПЛЕНКАХ

Я. К. КЛЯВИНЬ, Е. В. ГАБРУСЕНОК, Я. Я. ПИННИС  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Методом инфракрасной спектроскопии исследовано состояние воды в тонких пленках триоксида вольфрама, полученных термическим испарением порошка триоксида вольфрама в вакууме. Показано, что в свежеполученных тонких пленках вода физически адсорбирована на поверхности пор и/или капиллярно-конденсирована в мезопорах. При хранении пленок на воздухе вода переходит в хемисорбированное состояние. Структура и строение аморфных пленок триоксида вольфрама обуславливают присутствие выраженного электрохромного эффекта: в аморфной пористой структуре адсорбированная вода способствует переносу ионов-компенсаторов — протонов. Выдвинута идея существования активных центров для присоединения электронов и протонов при электроокрашивании на поверхности стенок пор аморфного триоксида вольфрама.

### Введение

С целью практического применения электрохромных материалов ученым в ближайшее время еще придется решать много физических и физико-технологических проблем, в частности, и проблему стабильности и надежности электрохромных слоев. На фоне бурного развития исследований электрохромных материалов уже явно намечаются определенные успехи по выяснению электрохромного эффекта.

Электрохромный эффект в материалах типа аморфного триоксида вольфрама  $WO_3$  [1—4], так же как процесс окрашивания под действием электрического тока во многих других материалах, например, в органических электрохромных материалах [5], в щелочно-галоидных кристаллах при повышенных температурах [6], является электрохимическим процессом. В случае триоксида вольфрама при этом происходит пространственно разделенное введение в материал электронов с одного электрода и ионов-компенсаторов заряда электронов — с другого электрода [7]. В результате внедрения ионов-компенсаторов в триоксид вольфрама образуется вольфрамовая бронза [2, 3, 8, 9] с общей формулой

$M_xWO_3$ , где  $M_x^+ = H^+, Li^+, Na^+$  и др., или же соединение, подобное бронзе [4, 10]. В качестве ионов-компенсаторов могут выступать протоны, инжестрированные из жидкого электролита или из твердого протонопроводящего материала. В этом случае процесс окрашивания лимитируется диффузией протонов [1]. Отсюда понятно, почему электрохромный процесс существенно зависит от структуры материала. Выраженным эффектом обладают только аморфные тонкие пленки материала [1, 11]. В закристаллизованных аморфных пленках [12, 13], поликристаллических или монокристаллических пленках, а также в монокристаллах [11, 13] эффект наблюдается слабо.

Как показывали наши [1], а также исследования других ученых [13, 14], появление выраженного электрохромного эффекта связано с особенностями строения аморфных пленок; среди них пористость и большая удельная поверхность пленок и связанная с этим большая адсорбционная способность являются наиболее существенными. Пористость и большая адсорбционная способность пленок обуславливают присутствие в пленках значительного (до 10 мас. %) количества воды [1, 12]. Присутствие воды, в свою очередь, способствует диффузии протонов (или других ионов) [1, 12, 14–16] и ответственно за большие скорости окрашивания и обесцвечивания. Определяющая роль воды в электрохромных процессах отмечается как для триоксида вольфрама [1–3, 12, 14, 18], так и для других электрохромных материалов, например, оксида иридия [19, 20] и оксида никеля. Поэтому вполне обоснованно считать, что присутствие воды в материалах является необходимым условием наблюдения выраженного электрохромного эффекта.

Таким образом, в присутствии воды, способствующей электроокрашиванию тонких пленок, таится сущность появления выраженного электрохромного эффекта и разницы между тонкими пленками и монокристаллическими материалами, в которых окрашивание также достижимо электрохимическим способом, но это происходит значительно (на 5–6 порядков) медленнее.

Исследование способа связывания воды или ОН-групп в тонких пленках триоксида вольфрама должно дать ответ на вопрос: является ли в электрохромном процессе полученный материал вольфрамовой бронзой или только «подобным вольфрамовым бронзам соединением».

Известно также [21], что вода в тонкопленочных системах обычно является источником деградации прибора. Поэтому исследование состояния воды и изменения этого состояния в зависимости от времени в высокоэффективных электрохромных тонких пленках важно также при решении проблемы надежности, долговечности и, возможно, даже при реальной практической применимости этих пленок в оптоэлектронных системах.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования



состояния воды в тонких пленках триоксида вольфрама методом инфракрасной спектроскопии.

### Методика

Тонкие пленки триоксида вольфрама получены термическим испарением порошка триоксида вольфрама марки ч. д. а. в вакууме, скорость роста пленки порядка  $15 \text{ \AA}/\text{с}$ . Давление остаточных газов в вакуумной камере было  $6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  (высокий вакуум) или  $9 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$  (низкий вакуум). Температуру подложек меняли от комнатных до  $400^\circ \text{C}$ . В качестве подложек использовали полированные пластинки кремния, свежие сколы оксида магния или бромистого калия.

После напыления пленки  $\text{WO}_3$  в вакуумную камеру впускали либо воздух из атмосферы с контролируемой относительной влажностью, либо водяной пар, либо кислород, азот или аргон. Адсорбцию при этом контролировали прибором КИТ по росту массы образца, определяемому кварцевым резонатором.

ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре UR-20 в области частот  $1200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  на воздухе и в вакуумной камере с окнами из бромистого калия. Вспомогательные материалы Si, MgO, KBr в исследуемом интервале частот не имеют собственных полос поглощения. Все приведенные спектры сняты со скоростью  $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$  призмой из хлористого натрия. Чтобы более точно установить местоположение максимумов полос поглощения, в окружности максимумов была использована скорость  $6,4 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ .

Во время снятия ИК-спектров образцы в спектрофотометре подогревали до температур  $75, 120, 165, 210, 255, 305$  и  $410^\circ \text{C}$  с выдержкой при каждой из них в течение 1 часа.

### Результаты

Полученные нами тонкие пленки рентгеноаморфны, если температура подложки во время напыления держалась в пределах от  $20$  до  $300^\circ \text{C}$ . При более высоких температурах получали поликристаллические или эпитаксиально-монокристаллические (на оксиде магния) пленки [22]. Результаты исследования ряда их физических свойств [1] с учетом микрокристаллического строения рентгеноаморфных пленок триоксида вольфрама [23, 24] дают основание предполагать, что с повышением температуры подложки происходит постепенное упорядочение структуры и увеличение размеров микрокристаллитов.

Исследования ИК-спектров поглощения тонких пленок триоксида вольфрама подтверждают присутствие воды в пленках. Спектр поглощения свежеполученных пленок (кривая 1 на

рис. 1) имеет две основные полосы при  $1630 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  (полоса  $\delta_{\text{OH}}$ ) и широкую хорошо выраженную несимметричную полосу поглощения в области  $2600\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$  (полоса  $\nu_{\text{OH}}$ ) с максимумом при  $3400 \pm 25 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $\delta_{\text{OH}}$  относится к деформационным колебаниям  $\text{H—O—H}$  молекулы воды, а полоса  $\nu_{\text{OH}}$  — к валентным колебаниям  $\text{O—H}$  группы  $\text{OH}$  с сильно выраженными  $\text{H}$ -связями [25]. Поглощение в обеих полосах растет с увеличением толщины пленки, а также с повышением парциального давления водяного пара в окружающей среде при измерениях спектра. Следовательно, вода адсорбирована не только на наружной поверхности пленки, но можно говорить об адсорбции (по терминологии [26]) воды в объеме тонкой пленки. Вакуумирование образца (во всех случаях до  $5 \cdot 10^{-2}$  Па) приводит к значительному уменьшению поглощения в обеих полосах (кривая 2 на рис. 1). В ИК-спектрах поглощения окрашенных пленок триоксида вольфрама, измеренных на воздухе (кривая 3 на рис. 1) или же в вакууме (кривая 4 на рис. 1), изменение поглощения, а также перемещение максимумов поглощения по сравнению с неокрашенными пленками не ощутимо. В спектре окрашенных пленок отражается монотонное усиление поглощения, происходящее при вакуумировании. Такое явление может быть вызвано усилением рассеивания света или же обусловлено длинным «хвостом» полосы спектра индуцированного в электрохромном процессе электронного поглощения с максимумом при 1,3 эВ, которое сохраняется при вакуумировании. Такое же монотонное усиление поглощения в ИК-спектрах, начиная с  $1000\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается для поликристаллического нестехиометрического триоксида вольфрама [27] и поликристаллической водородвольфрамовой бронзы [28], что также объяснимо длинным «хвостом» электронного поглощения, расположенным в близкой ИК-области спектра.

Для сравнения приведен ИК-спектр поглощения тонкого слоя воды (кривая 5 на рис. 1), зажато между двумя пластинками полированного кремния. Размещение полосы  $\delta_{\text{OH}}$  в этом спектре не отличается, а полоса  $\nu_{\text{OH}}$  симметрична и центрирована при  $3450 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $\nu_{\text{OH}}$  в спектре пленок триоксида вольфрама по сравнению с полосой в спектре слоя воды сдвинута примерно на  $50 \text{ см}^{-1}$  и вытянута в сторону низких энергий.

Большая ширина полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в спектре указывает [29] на большой интервал значений расстояния между тяжелыми ионами в комплексе с водородной связью, т. е. расстояний  $\text{O} \dots \text{V}$  в комплексе  $\text{O—H} \dots \text{V}$ . В общем случае атом  $\text{V}$  может быть и атомом кислорода соседней молекулы воды, и другим атомом материала: вольфрамом или кислородом в триоксиде вольфрама. Если принять, что в ИК-спектре поглощения пленок триоксида вольфрама широкий максимум валентных колебаний  $\nu_{\text{OH}}$  обусловлен водородной связью между молекулами воды и за границы полосы принять значения  $2700\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ , то по эмпириче-

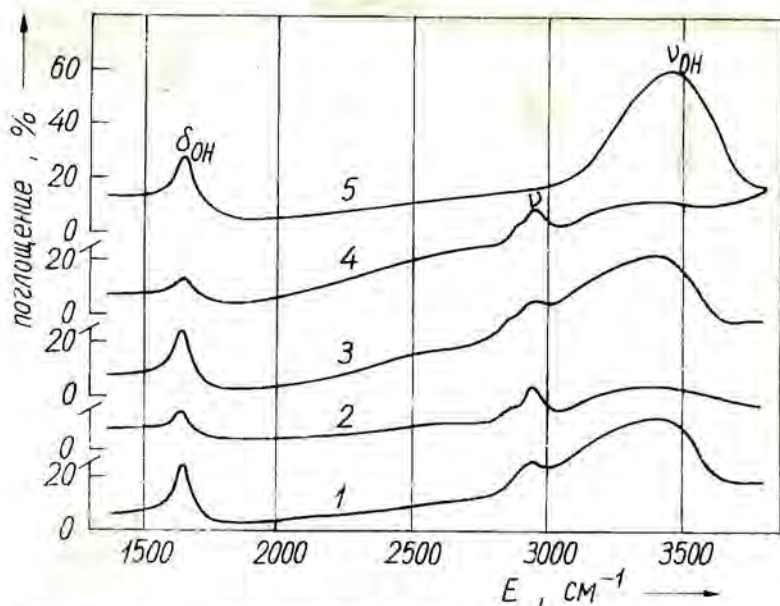


Рис. 1. ИК спектры поглощения тонких пленок триоксида вольфрама. 1 — неокрашенная пленка на воздухе; 2 — то же, в вакууме; 3 — окрашенная пленка на воздухе; 4 — то же, в вакууме; 5 — тонкий слой воды между полированными пластинками кремния.

ским графикам, определяющим соотношение между частотой валентных колебаний  $\nu_{OH}$  и расстояниями  $O \dots O$ , приведенными в [29], получаем значения расстояний  $O \dots O$  2,65—2,92 Å. Среднее значение расстояния (определенное при  $3400 \text{ см}^{-1}$ ) — 1,84 Å. Образованием водородной связи и уменьшением расстояния  $O \dots O$  (смещение колебаний  $\nu_{OH}$  в сторону низких энергий) фактически обусловлено увеличением длины связи  $O-H$ . Для  $OH$ -групп, дающих поглощение в максимуме полосы  $\nu_{OH}$ , получаем среднюю длину водородной связи порядка 1 Å, что больше длины в изолированных молекулах воды — 0,958 Å. Если расстояния  $O \dots O$  больше 3 Å (полоса  $\nu_{OH}$  при энергиях выше  $3600 \text{ см}^{-1}$ ),  $OH$ -группы считаются свободными (не образующими водородную связь) [29]. Поскольку в ИК-спектрах тонких пленок триоксида вольфрама в этом районе поглощение слабое, можно сделать вывод, что существование свободных  $OH$ -групп маловероятно как в неокрашенных, так и в окрашенных пленках.

Хранение пленок триоксида вольфрама на воздухе, во-первых, приводит к усилению поглощения в полосе при  $2600-3600 \text{ см}^{-1}$  (кривые 2, 3 на рис. 2), что выражается как смещение

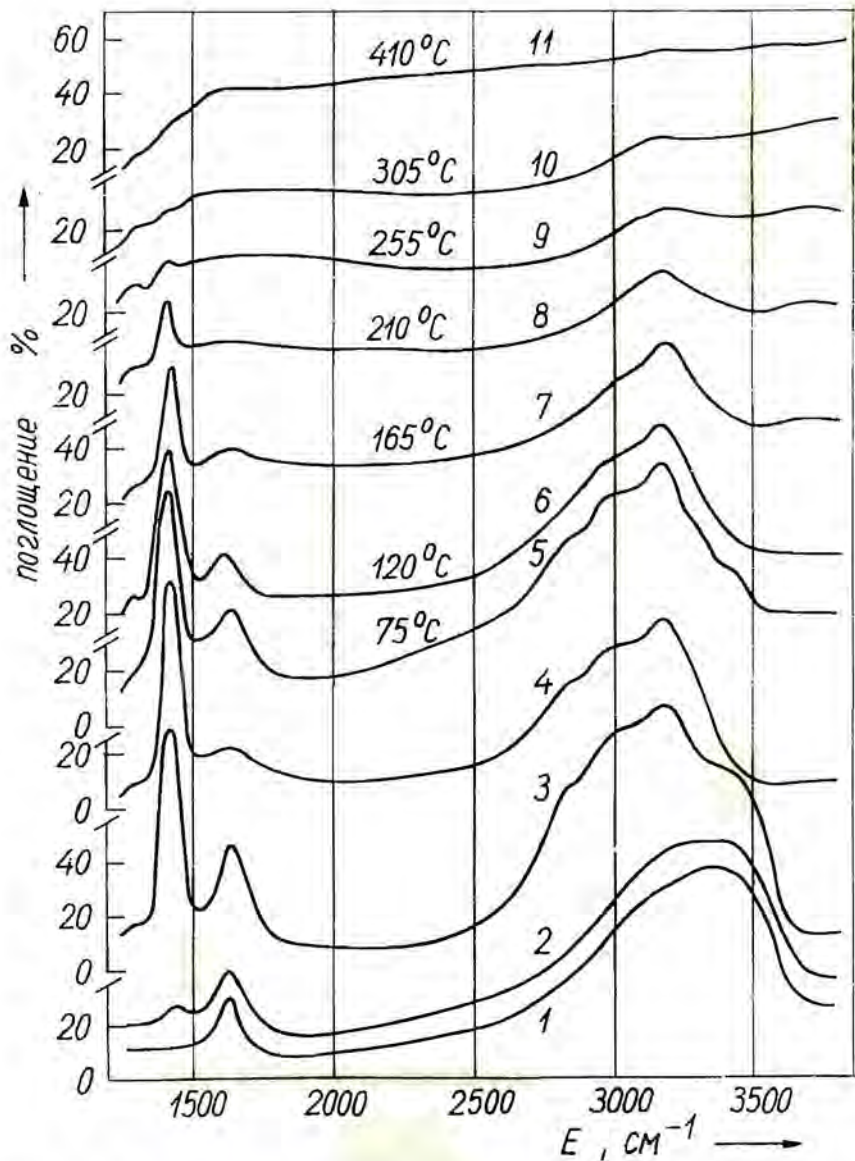


Рис. 2. Влияние времени хранения и термообработки на ИК-спектры поглощения тонких пленок триоксида вольфрама.

1 — свежеполученная пленка; 2 — то же, после хранения на воздухе в течение четырех дней; 3 — после хранения на воздухе в течение четырех месяцев; 4 — то же, в вакууме; 5—11 — термообработка (на воздухе) пленок, выдержанных в течение четырех месяцев на воздухе.

центра тяжести полосы в сторону низких энергий и как появление нескольких пиков в области при  $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , во-вторых, к появлению новой полосы при  $1420\text{ см}^{-1}$ . Перемещение центра тяжести полосы  $\nu_{OH}$  в сторону низких энергий и появление новых более узких полос свидетельствует об образовании ОН-группы с более сильными водородными связями с уменьшенным разбросом расстояния О...Н в комплексе с водородной связью. Однако двойная полоса при  $2900\text{ см}^{-1}$  (кривая 3 на рис. 2) другого характера. Она появлялась через один день хранения пленок на воздухе (атмосферу не контролировали). Такая же полоса, не изменяющаяся при вакуумировании, порой наблюдается в спектрах свежеполученных пленок (см. полосу  $\nu$  на рис. 1). Интенсивность этой полосы не коррелирует с интенсивностями других полос поглощения в ИК-спектрах. Подобные полосы поглощения наблюдались в спектрах тонких пленок двуоксида кремния [30, 31]. Так как указанные полосы исчезали после выдерживания пленок при  $350^\circ\text{C}$ , когда десорбируются углеводороды [31], и колебания С—Н группы насыщенных углеводородов находятся в рассматриваемой области спектра [25], то поглощение в этой полосе приписывали загрязнению пленок углеводородами на воздухе.

Мы снимали ИК-спектры поглощения при разных температурах образца, т. е. от комнатных до  $410^\circ\text{C}$  — на воздухе (кривые 3,5—11 на рис. 2). Полоса при  $2900\text{ см}^{-1}$  пленок триоксида вольфрама исчезает при  $255^\circ\text{C}$  (кривая 9 на рис. 2). Сравнение спектра тонкого слоя вакуумного масла (М-1) на пластинке кремния и спектра тонкого слоя вакуумного масла на тонкой пленке триоксида вольфрама, выдержанной на воздухе, со спектром самой пленки триоксида вольфрама явно показывает (кривые 1—3 на рис. 3), что вакуумное масло усиливает поглощение в исследуемой полосе ( $2900\text{ см}^{-1}$ ). Поэтому можно заключить, что двойная полоса поглощения при  $2900\text{ см}^{-1}$  свежеполученных пленок триоксида вольфрама связана с загрязнением пленок вакуумным маслом в процессе нанесения пленок в вакууме, а при их хранении на воздухе — с загрязнением летучими компонентами насыщенных углеводородов окружающей атмосферы. Углеводороды дают поглощение также при  $1400\text{ см}^{-1}$ , которое в несколько раз слабее поглощения при  $2900\text{ см}^{-1}$  и имеет узкополосный спектр. Поэтому в спектрах пленок триоксида вольфрама с появлением полос поглощения углеводородов слабые полосы могут не появляться.

После длительного хранения пленок триоксида вольфрама на воздухе в ИК-спектрах обнаружены дополнительные полосы поглощения при  $3180\text{ см}^{-1}$  и  $1420\text{ см}^{-1}$  (кривая 3 на рис. 2). Вакуумирование (кривая 4 на рис. 2) пленок, выдержанных на воздухе, частично обратимо уменьшает поглощение в полосах при  $3400$  и  $1630\text{ см}^{-1}$ . Уменьшение поглощения и в других полосах  $\nu_{OH}$  скорее всего выражается как уменьшение поглощения длин-

ного «хвоста» полосы при  $3400 \text{ см}^{-1}$ ; оно не обусловлено воздействием вакуума непосредственно на поглощение в этих полосах. Термообработка пленок на воздухе указывает на довольно хорошую корреляцию между полосами при  $1630$  и  $3400 \text{ см}^{-1}$  и полосами при  $1420$  и  $3180 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение в первых двух полосах практически исчезает в интервале температур  $210\text{—}250^\circ \text{C}$ , в последних — только при температурах порядка  $400^\circ \text{C}$ . Приведенные факты разрешают приписывать поглощение в полосах при  $1420$  и  $3138 \text{ см}^{-1}$  одному и тому же центру поглощения и скорее всего — сильносвязанной воде.

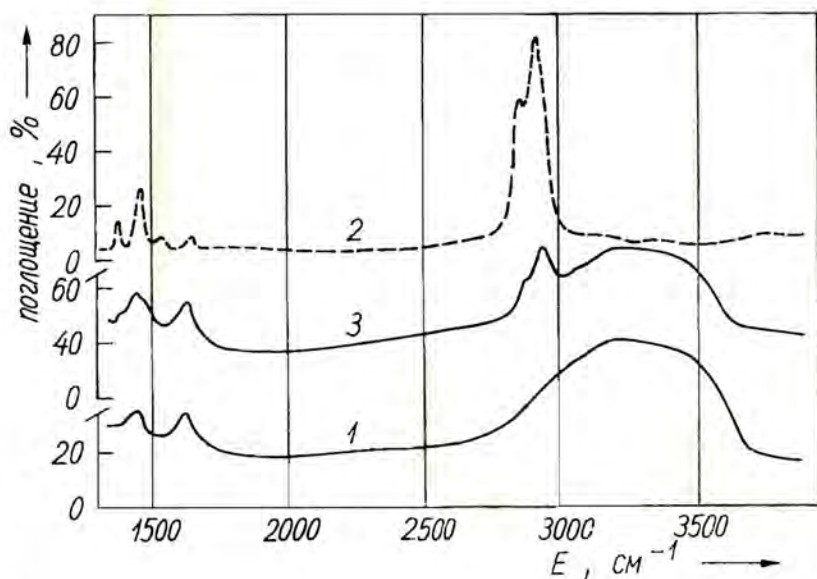


Рис. 3. Влияние вакуумного масла на ИК-спектры поглощения тонких пленок триоксида вольфрама.

1 — спектр поглощения пленки триоксида вольфрама, выдержанной 10 дней на воздухе; 2 — спектр поглощения тонкого слоя вакуумного масла на полированной пластинке кремния; 3 — спектр поглощения тонкого слоя вакуумного масла на тонкой пленке триоксида вольфрама.

Результаты анализа ИК-спектров поглощения вольфрамовых кислот  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [32, 33], молибденовых кислот  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [35] и других гидроксильных соединений вольфрама [35, 36—38] или гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  [25] не указывают на корреляцию с ИК-спектром поглощения тонких пленок триоксида вольфрама. Данные ИК-спектроскопии, а также исследование материала пленок методом дифференциального термического анализа показывают, что связывание основной массы воды в тонких пленках триоксида вольфрама происходит иным образом, чем в известных кристаллических соединениях воль-

фрама или молибдена. Не обнаружено также присутствия гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , предположенного в работе [39].

С повышением температуры подложки во время вакуумного нанесения пленок, а также с повышением вакуума количество адсорбированной воды в пленках уменьшается (рис. 4). Как показывают структурные исследования пленок, это коррелирует с увеличением упорядоченности структуры пленок. Разброс экспериментальных точек на рис. 4 обусловлен неконтролируемой окружающей атмосферой во время измерения ИК-спектров, а также неточностью измерения толщины пленок.

По результатам ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа [1] можно предполагать, что свежеполученные аморфные тонкие пленки триоксида вольфрама — это более или менее восстановленный триоксид вольфрама с значительным количеством адсорбированной воды, и они могут быть представлены формулой  $\text{WO}_{3-y} \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}$ . Соответственно этому окрашенная тонкая пленка может быть представлена как  $\text{H}_x\text{WO}_{3-y} \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}$ , где «адс» обозначает адсорбированную в порах воду.

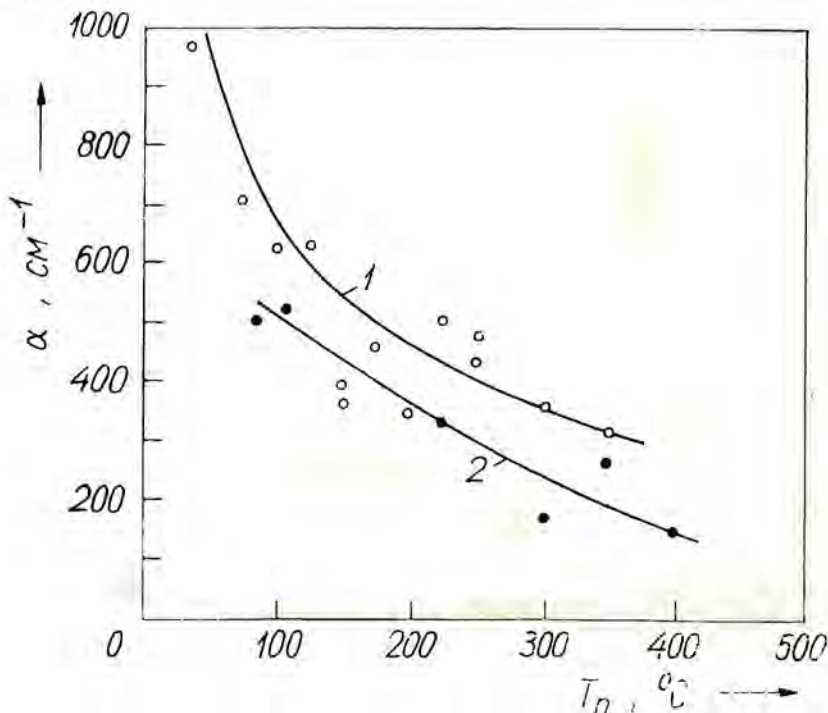


Рис. 4. Влияние температуры подложки  $T_n$  и вакуума на поглощение в полосе  $\delta_{\text{OH}}$  — при  $1630 \text{ см}^{-1}$  во время нанесения пленок триоксида вольфрама.

1 — низкий вакуум; 2 — высокий вакуум.

Исследования адсорбции свежеполученными пленками триоксида вольфрама показали, что кислород, азот или аргон адсорбируется незначительно. При впуске в вакуумную камеру воздуха с относительной влажностью 30% или паров воды масса тонкой пленки изменялась до 10%: при впуске воздуха это происходило медленнее, а при впуске паров воды — быстрее. Основное изменение массы образца наблюдалось в течение первых 10 минут. Дифференциальный термический анализ [1] свидетельствует о выделении воды в количестве до 10% массы образца. По всей видимости, основная масса воды не встраивается в пленки во время вакуумного нанесения пленок, а адсорбируется во время ревакуумирования. Факт, что пленки не окрашиваются в вакуумной камере непосредственно после нанесения, а окрашиваются только после извлечения на воздух, также подтверждает это предположение.

Таким образом, широкую полосу в спектрах ИК-поглощения с максимумом при  $3400 \text{ см}^{-1}$ , коррелирующую с поглощением при  $1630 \text{ см}^{-1}$ , можно отнести к колебаниям  $\nu_{\text{OH}}$  гидроксильных групп молекулярно-адсорбированной воды [41] и (или) капиллярно-конденсированной воды [30]. В пользу капиллярной конденсации говорит еще тот факт [30], что дегидратирование происходит в вакууме при комнатных температурах и, как показали результаты дифференциального термического анализа [1], начинается уже при  $60^\circ \text{C}$  на воздухе. Поэтому следует считать, что вода в свежеполученных аморфных тонких пленках триоксида вольфрама физически адсорбирована на поверхности пор и капиллярно-конденсирована в порах. Так как капиллярная конденсация воды возможна только в порах с определенными размерами (от 20 до  $200 \text{ \AA}$ ) [26], то будем предполагать, что поры в пленках триоксида вольфрама в основном имеют размеры от 20 до  $200 \text{ \AA}$ . Такие поры называют промежуточными или мезопорами [26]. Это наше предположение согласуется с результатами [23, 24], полученными методом электронной микроскопии высокого разрешения о микроструктурной модели строения аморфных пленок триоксида вольфрама и пор, при этом размеры кристаллитов, включенные между порами,  $10\text{--}20 \text{ \AA}$ .

В рамках модели пористого строения пленок триоксида вольфрама и воды, физически адсорбированной и капиллярно-конденсированной в порах, легко объяснимы многие экспериментальные факты электроокрашивания. Так, например, отсутствие способности к окрашиванию пленок в вакууме связано с десорбцией воды из пленки триоксида вольфрама. Наблюдаемое постепенное восстановление свойств окрашивания на воздухе и в парах воды связано с постепенной реадсорбцией воды.

Ухудшение электрохромных свойств пленок из-за упорядочения их структуры с ростом температуры подложки во время нанесения пленок коррелирует с уменьшением содержания воды



в пленках (см. рис. 4). С образованием аморфной пленки при низких температурах подложек из-за недостаточной термической активации поступающих на поверхность пленки частиц некоторые участки поверхности затекаются выступающими от испарителя участками конденсата. Это обуславливает образование пленки с большой внутренней поверхностью [41]. Понижение вакуума или впуск дополнительного количества паров воды в камеру во время нанесения пленок, примененный нами для улучшения электрохромных свойств пленок, способствует только образованию пор. Адсорбционная способность твердого тела, в свою очередь, зависит от площади его доступной поверхности [26]. Поэтому уменьшение коэффициента поглощения в полосе при  $1630 \text{ см}^{-1}$  с ростом температуры подложки (см. рис. 4) означает не что иное, как уменьшение внутренней поверхности пор, т. е. уменьшение пористости пленок. В поликристаллических пленках триоксида вольфрама (температура подложки выше  $300^\circ \text{C}$ ) или же еще существуют поры, или вода адсорбируется на границах срастания зерен. Известно также, что пленки более упорядочены при их нанесении катодным распылением — электрохромный эффект в них менее выражен; в то же время в монокристаллах триоксида вольфрама в классическом виде (окрашивание без электролита между двумя планарными электродами) такой эффект отсутствует.

Полярные молекулы типа воды адсорбируются положительно заряженным концом к поверхности твердых тел. Это связано с тем [26], что наружные ионы ионного кристалла несколько смещены относительно узлов решетки, причем отрицательные ионы стремятся разместиться снаружи. В какой-то степени это можно отнести к внутренней поверхности пленок триоксида вольфрама. Атомы водорода молекул воды стремятся войти в контакт с отрицательными ионами концевых кислорода поверхности, чтобы образовать относительно сильную водородную связь. Поверхность с более напряженной, чем у монокристаллов триоксида вольфрама, аморфной структурой триоксида вольфрама может усиливать эти процессы. Сильные водородные связи, в том числе между молекулами воды на поверхности пор и в капиллярно-конденсированной воде с большой дисперсией силы связи, обуславливают наблюдаемое поглощение колебаниями  $\nu_{\text{OH}}$  (рис. 1). По этой же причине внутренняя поверхность аморфной пленки триоксида вольфрама может быть более активной для электрохромного эффекта. Предполагается, что одни и те же места поверхности пор бывают активными к присоединению адсорбированных молекул воды с водородной связью и иона-компенсатора  $\text{H}^+$  в быстрой стадии электроокрашивания [1]. При окрашивании свежеполученных пленок эти процессы конкурируют, и  $\text{H}^+$  как «свободный» ион присоединяется вместо сравнительно слабосвязанной молекулы воды. Однако, как показали наши исследования, электрохромные свойства пленок триоксида вольфрама бы-

тро ухудшаются при хранении их в условиях окружающей атмосферы. Особенно быстро рассматриваемые процессы происходят в первые 20 минут после извлечения образцов из вакуумной камеры. Но свойства окрашивания почти полностью восстанавливаются с повышением до 60—70% относительной влажности атмосферы над образцами. Возможно, что капиллярно-конденсированная вода присоединяет расположенные поблизости капли адсорбированной молекулы воды, что обуславливает разрыв «канала воды», по которому перемещается ион-компенсатор  $H^+$  при электроокрашивании. С повышением влажности окружающей атмосферы поры вновь заполняются водой (автор [42] считает, что поры полностью заполняются водой при относительной влажности 70%) и свойства восстанавливаются.

Сравнительно медленное ухудшение и исчезновение электрохромных свойств, что происходит при более длительном хранении пленок на воздухе, необратимо повышением влажности окружающей атмосферы, но частично обратимо циклированием электрохромных элементов на воздухе. Этот процесс коррелирует с появлением изменений в ИК-спектрах поглощения (см. рис. 2) со временем хранения пленок на воздухе. При этом, по-видимому, часть молекул, адсорбированных в пленке триоксида вольфрама, или же дополнительно поступающие молекулы воды из атмосферы (поскольку интенсивность полос поглощения при  $3400\text{ см}^{-1}$  и  $1630\text{ см}^{-1}$  не уменьшается) переходят в хемисорбированное состояние на поверхности стенок пор пленки. Хемисорбированное состояние воды [43], в отличие от физически адсорбированной воды, в спектрах поглощения которой наблюдаются интенсивные широкие полосы поглощения  $\nu_{HO}$  и малоинтенсивные полосы  $\delta_{OH}$ , характеризуется острыми, более локализованными полосами поглощения колебаний  $\nu_{OH}$  и также интенсивными полосами  $\delta_{OH}$ . В ИК-спектрах поглощения тонких пленок триоксида вольфрама (см. рис. 2) при хранении пленок на воздухе со временем появляется полоса поглощения при  $3180\text{ см}^{-1}$ , появление и исчезновение которой при нагревании пленок хорошо коррелирует с полосой поглощения при  $1420\text{ см}^{-1}$ . Последняя характерна для деформационных колебаний  $OH$ -групп кислотных солей [44]. В подкисленном растворе  $Na_2WO_4$  увеличивающееся со временем поглощение в полосе около  $1400\text{ см}^{-1}$  [45] объясняется поликонденсационными процессами, идущими через взаимодействие гидроксильных групп с отщеплением воды и образованием мостиковых кислородных связей. Возможно, что подобные процессы происходят в тонких аморфных пленках триоксида вольфрама с большим содержанием воды, что приводит к утрачиванию активности мест для присоединения иона-компенсатора  $H^+$  при электроокрашивании.

С этой точки зрения экспериментально наблюдаемое постепенное восстановление свойств окрашивания конденсаторных электрохромных элементов с циклированием (окрашивание—

обесцвечивание) связано с отрыванием хемисорбированных молекул воды (возможно, что такой процесс осуществляется через диссоциацию молекул воды) и восстановлением активных мест.

Таким образом, выявляется двойная роль адсорбированной воды в пленках триоксида вольфрама: с одной стороны, вода способствует переносу иона-компенсатора  $H^+$  и ответственна за появление электрохромного эффекта, с другой стороны, обуславливает ухудшение и исчезновение электрохромных свойств при хранении пленок на воздухе. Такой наш подход к вопросу о роли воды в тонких пленках триоксида вольфрама, как к причине деградации электрохромных свойств, согласуется с предположениями, выдвинутыми в работах [17, 46].

### Выводы

1. Состояние воды в тонких пленках триоксида вольфрама, свежеполученных термическим испарением порошка триоксида вольфрама в вакууме, соответствует физически адсорбированной воде на поверхности пор и капиллярно-конденсированной в мезопорах. Свободных ОН-групп не обнаружено.

2. Аморфная пористая структура пленок, в которой в значительном количестве может адсорбироваться вода, является необходимым условием наблюдения электрохромного эффекта на воздухе. Постепенное ослабление электрохромных свойств при переходе от аморфных к поликристаллическим пленкам и к монокристаллу обусловлено уменьшением пористости и вместе с этим — содержания воды в структуре.

3. Ослабление электрохромных свойств при хранении тонких пленок триоксида вольфрама на воздухе связано с переходом физически адсорбированной воды в хемисорбированное состояние и вызвано уменьшением количества активных мест, необходимых для присоединения протонов при электроокрашивании.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Пининс Я. Я. Электрохромный эффект в тонких слоях  $WO_3$ : роль пористости слоев. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 130—140.

2. Hersh H. N., Kramer W. E., McGee J. H. Mechanism of Electrochromism in  $WO_3$ . — *Appl. Phys. Lett.*, 1975, vol. 27, N 12, p. 646—648.

3. Kramer W., McGee J. H., Hersh H. N. Electrochemical Displays: A Bird's-eye View. — *Society for Information Display*, 1975, April, 75 Digest, p. 48—49.

4. McGee J. H., Kramer W. E., Hersh H. N. A Tungsten Bronze Electrochemical Character Display. — *Ibid.*, n. 50—51.

5. Yamana M. Electrochromic Two-Color Display. — *Jap. J. Appl. Phys.*, 1976, vol. 15, N 12, p. 2469—2470.

6. Montaio M. T., Jague F. Electrolytic Coloration in Alkali Halides. Role of the Space Charge on the Color Propagation. — *J. Phys.*, 1976, Colloque C 7, supplement au n° 12, T. 37, p. 86.

7. Crandall R. S., Faughnan B. W. Dynamics of Coloration of Amorphous Electrochromic Films of  $WO_3$  at Low Voltages. — *Appl. Phys. Lett.*, 1976, vol. 28, N 2, p. 95—97.
8. Клявинь Я. К., Миллере И. В. Водородовольфрамовые бронзы. — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1980, т. 5, с. 531—550.
9. Faughnan B. W., Crandall R. S., Heyman P. M. Electrochromism in  $WO_3$  Amorphous Films. — *RCA Rev.*, 1975, vol. 5, p. 177—197.
10. Green M. Atom Motion in Tungsten Bronze Thin Films. — *Thin Solid Films*, 1978, vol. 50, p. 145—150.
11. Deb S. K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide. — *Phil. Mag.*, 1973, vol. 27, N 7, p. 801—822.
12. Zeller H. R., Beyeler H. U. Electrochromisms and Local Order in Amorphous Tungsten Trioxide. — *Appl. Phys (DBR)*, 1977, vol. 13, N 3, p. 231—237.
13. Reihman B., Bard A. J. The Electrochromic Process at  $WO_3$  Electrodes Prepared by Vacuum Evaporation and Anodic Oxidation of W. — *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sc. and Technology*, 1979, vol. 126, N 4, p. 583—591.
14. Hurditch R. J. Electrocoloration in Tungstic Oxide and Related Compounds. — *J. Electrochem. Soc.: Rev. and News*, 1976, vol. 123, N 8, p. 258C.
15. Sichel E. K., Gittleman J. I. Transport and Optical Properties of Electrochromic Au- $WO_3$  Cermets. — *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, N 7, p. 564—566.
16. Hitchman M. L. Proton Diffusion in Hydrogen Tungsten Bronzes. — *Thin Solid Films*, 1979, vol. 61, p. 341—348.
17. Knowles T. J. Optical Regeneration of Aged  $WO_3$  Electrochromic Cells. — *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 31, N 12, p. 817—818.
18. Thomas C. B., Lloyd P. Electrochromic Transformations in Tungsten Oxide. — *Microelectronics*, 1976, vol. 7, N 3, p. 29—34.
19. Schiavone L. M., Dautremont-Smith W. C., Beni G., Shay J. L. Electrochromic Iridium Oxide Films Prepared by Reactive Sputtering. — *Appl. Phys. Lett.*, 1979, vol. 35, N 10, p. 823—825.
20. McInture J. D. E., Peck W. F. Contrast Enhancement in Electrochromic Surface Films. — *J. Electrochem. Soc.: Rev. and News*, 1979, vol. 126, N 8, p. 338C.
21. Физические основы надежности интегральных схем. Под ред. Ю. Г. Миллера. М., 1976. 320 с.
22. Патмалниекс А. А., Вейспалс А. А., Клявинь Я. К., Раманс Г. М. Вакуумная эпитаксия электрохромных тонких слоев триоксида вольфрама. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, с. 154—157.
23. Shiojiri M., Saito Y., Okada H., Sasaki H. Densities of Amorphous Thin Films. — *Jap. J. Appl. Phys.* 1979, vol. 18, N 10, p. 1931—1936.
24. Shiojiri M., Mivno T., Kaito C. Electron Microscopic Studies of Structure and Crystallization of Amorphous Metal Oxide Films. — *Jap. J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, N 10, p. 1937—1945.
25. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 411 с.
26. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970. 408 с.
27. Hanafi Z., Khilla M. A. The Colour Problem of Tungsten Trioxide Infrared Measurements. — *Revue de Chimie minerale*, 1973, t. 10, p. 451—456.
28. Schwarzmann E., Birkenberg R. Zur Struktur der Wasserstoffanaloga der Wolframbronzen. — *Z. Naturforsch.*, 1971, Bd. 266, N 10, S. 1069—1070.
29. Пиментель Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М., 1964. 462 с.

30. Золотарев В. М., Первеев А. Ф., Аркатова Т. Г., Муранова Г. А. Исследования микропористых пленок  $\text{SiO}_2$  методом МНПВО. — Ж. прикладн. спектроскопии, 1972, т. 16, вып. 2, с. 331—338.
31. Золотарев В. М., Широкина З. В., Тихомиров Г. П. Влагосодержание и структура тонких пленок окислов. — Оптико-мех. пром., 1974, № 10, с. 24—28.
32. Schwarzmann E., Glemser O. Zur Bindung des Wassers in den Hydraten des Wolframtrioxides. — Z. anorg. allg. Chemie, 1961, Bd. 312, N 1/2, S. 45—52.
33. Freedman M. L. The Tungstic Acids. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 81, p. 3834—3839.
34. Наран-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969. 504 с.
35. Chevrier J., Siclet G. Preparation electrochimique des bronzes d'hydrogene et de tungstene. — Bull. Soc. Chim. France, 1976, N 7—8, p. 1037—1042.
36. Krebs B., Paulat-Böschel I. Kristallstruktur der sogenannten Kaliumdekamolybdats  $\text{KM}_2\text{O}_{15}\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Acta cryst., 1975, Bd. 32, S. 1697—1704.
37. Newton M. D. Ab initio Studies of the Hydrated  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ion. II. The Energetics of Proton Motion in Higher Hydrates ( $n=3-5$ ). — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 12, p. 5535—5546.
38. Васыко А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977. 171 с.
39. Денисов Е. П., Круглов В. И., Салганик Ю. А., Тихонов Н. А. Изучение процессов электроокрашивания  $\text{WO}_3$  методом рентгеноэлектронной спектроскопии. — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Обнинск, 17—19 окт. 1978 г. М., 1978, с. 94—95.
40. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбционных молекул. М., 1969. 514 с.
41. Физика тонких пленок. Справочник. М., 1967, т. 1, 343 с.
42. Первеев А. Ф., Муранова Г. А. Пористость тонких слоев, полученных нанесением в вакууме. — Оптико-мех. пром., 1973, № 2, с. 73—74.
43. Glemser O. Ergebnisse und Probleme von Verbindungen des Systems Oxid-Wasser. Angew. Chem., 1961, N 24, S. 785—808.
44. Рыскин Я. И. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л., 1972. 166 с.
45. Кабанов В. Я., Спицын В. И. Исследование механизма образования водных высокомолекулярных вольфраматов методом инфракрасной спектроскопии. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, вып. 1, с. 109—112.
46. Persh N., Kramer W., Knowles T. J. Electrochromic and Other Display Materials. — 19th Electronic Materials Conference, New York, 1977, p. 43.

Статья поступила 3 июля 1980 года.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

А. А. ВЕЙСПАЛС, А. А. ПАТМАЛНИЕКС, Г. М. РАМАНС, Г. О. КИМЕНЕ  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследовался химический транспорт  $WO_{3-x}$  в малом зазоре. Исходя из условий равновесия в зонах источника и подложки, при лимитирующей диффузии в газовой фазе определены условия получения  $WO_{3-x}$  с заданным дефицитом кислорода. Исследование спектров поглощения  $WO_{3-x}$  показало их соответствие спектрам поглощения, наведенным при электрохромном окрашивании. Центры поглощения связываются с дефектами структуры, обусловленными дефицитом кислорода в решетке  $WO_{3-x}$ .

### Введение

В электрохромных элементах, как правило, применяются аморфные слои триоксида вольфрама, нанесенные вакуумным испарением, в которых процесс электроокрашивания осуществляется наиболее эффективно. Для оценки возможностей применения электрохромных элементов и улучшения их эксплуатационных характеристик первостепенное значение имеет изучение механизма образования и природы центров окраски, ответственных за наведенное поглощение. Однако проведение исследований на аморфных слоях осложняется из-за трудности одновременного контроля структуры, стехиометрии и содержания воды. Измерения спектров поглощения на монокристаллах триоксида вольфрама в широком диапазоне энергий затруднены ввиду их большой оптической плотности.

Из вышеизложенного следует, что перспективными могут быть исследования на тонких монокристаллических слоях триоксида вольфрама, где вопросы состава, структуры и стехиометрии могут быть разделены и решены значительно проще. Однако в литературе отсутствуют данные о возможностях получения тонких монокристаллических слоев  $WO_{3-x}$ .

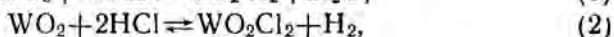
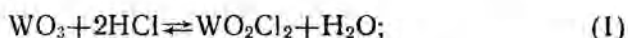
Нами уже сообщалось об условиях получения эпитаксиальных слоев триоксида вольфрама методом химических транспортных реакций в малом зазоре [1], а также о взаимосвязи структуры и морфологии слоев с условиями синтеза [2]. В настоящей

работе рассмотрены условия получения эпитаксиальных слоев триоксида вольфрама с заданным дефицитом кислорода\* при химическом транспорте, а также приведены результаты исследования оптических и электрохромных свойств.

### Термодинамика химического транспорта $WO_{3-x}$ в малом зоре

Из работы Клебера [3] известно, что для получения  $WO_{3-x}$  с заданным дефицитом кислорода при химическом транспорте в закрытой ампуле необходимым условием является применение источников соответствующего состава. Однако для определения оптимальных условий роста необходимы также расчеты скорости переноса в зависимости от условий синтеза, а также определение равновесного газового состава для поддержания заданного дефицита кислорода в слое за время роста.

При дефиците кислорода в источнике постоянство состава растущего слоя в случае реакции с  $HCl$  обеспечивают взаимосвязанные реакции



где  $WO_{3-x}$  представляется как раствор  $x$  молей  $WO_2$  в  $(1-x)$  молях  $WO_3$ . Энтальпией образования раствора  $WO_2$  в  $WO_3$  для малых значений  $x$  можно пренебречь, так как она мала по сравнению с энтальпией реакции. Для расчета скорости переноса  $WO_{3-x}$  следует решить систему уравнений

$$(1-x)K_1 = \frac{P_{WO_2Cl_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{HCl}^2}, \quad (3)$$

$$xK_2 = \frac{P_{WO_2Cl_2} \cdot P_{H_2}}{P_{HCl}^2}, \quad (4)$$

$$(1-x)P_{WO_2Cl_2} = P_{H_2O}, \quad (5)$$

$$P_{HCl}^0 = 2P_{H_2O} + P_{H_2} + P_{HCl} \quad (6)$$

относительно полноты реакции  $\alpha = P_{WO_2Cl_2} / P_{HCl}^0$ , где (3) и (4) — константы равновесия реакций (1) и (2), определяемые из термодинамических величин, (5) — условие стехиометрии, (6) — уравнение материального баланса. Скорость переноса при прочих равных условиях определяется величиной  $d\alpha/dT$ . Решая систему уравнений (3), (4), (5), (6), получаем

\* Дефицит кислорода определяется как недостаток его относительно  $WO_3$ .

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{x(K_2 \frac{\partial K_1}{\partial T} - K_1 \frac{\partial K_2}{\partial T}) + \frac{\partial K_1}{\partial T} [4(1-x)K_1 + \gamma K_1 + \frac{1}{2\gamma K_1}]}{[xK_2 + 2(1-x)K_1 + \gamma K_1]^2}$$

Численная оценка  $\alpha$  и  $\partial\alpha/\partial T$  показывает, что для значений  $x=0,1$  и  $0=0$  эти величины меняются незначительно. Следовательно, при определении скорости переноса  $WO_{3-x}$  влиянием отклонения от стехиометрии можно пренебречь и можно пользоваться результатами, полученными для химического транспорта  $WO_3$  [1].

В малом зазоре, являющемся квазизамкнутой системой, вследствие значительного различия коэффициентов диффузии водорода и остальных компонентов имеет место уход водорода из зазора, что приводит к постепенному окислению растущего слоя по сравнению с исходным. Чтобы обеспечить постоянство состава слоя в условиях малого зазора следует поддерживать отношение парциальных давлений  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ , соответствующее их равновесным давлениям. Решая систему уравнений (3), (4), (5), (6) относительно  $P_{H_2}$  и учитывая, что полнота реакции практически не зависит от  $x$ , получаем

$$P_{H_2} = \frac{x}{(1-x)} P_{HCl}^0 \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{\gamma K_1}{1+2\gamma K_1} \quad (7)$$

Таким образом, в случае реакции с  $HCl$  для получения слоев с заданным  $x$  следует поддерживать давление водорода в системе согласно выражению (7) при условии, что отклонение от стехиометрии в источнике близко к заданному.

При реакции с  $Cl_2$  и  $Br_2$  система получается более замкнутой, так как коэффициент диффузии кислорода значительно меньше, чем водорода. Поэтому при заданном  $x$  в источнике имеется большая возможность сохранения  $x$  в растущем слое без дополнительного введения кислорода.

Однако, как показали исследования [4], перенос агентами  $Cl_2$  и  $Br_2$  осуществляется в основном в кинетической области. Более совершенные слои могут быть получены, если транспорт лимитируется переносом в газовой фазе. Поэтому в условиях малого зазора предпочтительнее использование транспортного агента  $HCl$ .

## Эксперимент

Наращивание слоев  $WO_{3-x}$  проводилось на подложках  $MgO$ , сколотых по плоскости (100) на установке, описанной ранее [4]. Исходный состав  $WO_{3-x}$  с заданным дефицитом кислорода приготавливался восстановлением триоксида вольфрама по методике, описанной в работе [5]. Химический транспорт проводился в малом зазоре при ширине зазора 0,05 см, исходном давлении транс-



портиного агента  $3 \cdot 10^{-3}$  Па при температурах от 1100 до 1200 К. Разность температур между источником и подложкой составляла 20 К. Давление водорода в зазоре оценивалось по выражению (7). Толщина слоев определялась интерференционным микроскопом МИИ-4 и составляла 0,2 мкм и более, в зависимости от условий синтеза. Состав слоя определялся методом электронной микродифракции, так как при больших значениях  $x$  структура триоксида вольфрама известна и достаточно подробно исследована. Для этой цели слой  $WO_{3-x}$  механически снимался с подложки, размельчался в агатовой ступке и помещался в Н-бутанол. Размельченные частицы  $WO_{3-x}$  вылавливались из бутанола, а затем проводилась съемка микродифракционных картин электронным микроскопом УЭМВ-100К. Совершенство слоев исследовалось, используя электронограммы на отражение, полученные на электронографе ЭМР-100. Исследование морфологии слоев проводилось с помощью оптического микроскопа МБИ-15. Спектры поглощения триоксида вольфрама измерялись автоматическим двухлучевым спектрофотометром АСТА-MVII относительно подложки MgO. Для этого в опорный луч вставлялась пластинка MgO той же толщины, что и подложка. Коррекция на отражение при обработке спектров поглощения не проводилась, так как оказалось, что это вносит незначительную поправку.

Окрашивание слоев осуществлялось в растворе  $H_2SO_4$  плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>, используя слой  $WO_{3-x}$  как катод, а платину — как анод. Приложенное напряжение составляло 1,5 В. Интенсивность окрашивания варьировалась, изменяя время проведения процесса.

## Результаты и обсуждение

Особенности образования и структуры эпитаксиальных слоев триоксида вольфрама в зависимости от условий синтеза рассмотрены нами в работе [2]. Оказалось, что с понижением содержания кислорода в слоях  $WO_{3-x}$  характер их морфологии существенно изменяется. Если в областях гомогенности  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз могли быть получены гладкие монокристаллические слои, то при переходе от  $\beta$ - к  $\gamma$ -фазе по направлениям [100] развиваются клетчатобразные утолщения, которые напоминают полые формы, связанные с развитием пластинчатых и, далее, нитевидных кристаллов. При составе слоя, соответствующем  $WO_{2,72}$  ( $\gamma$ -фаза), происходит рост нитевидных кристаллов. Ориентирующая способность подложки при этом ухудшается, вместо монокристаллических слоев получают текстурированные.

Спектры поглощения эпитаксиальных слоев  $WO_{3-x}$ , соответствующие  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазам, показаны на рис. 1. Для  $\alpha$ -фазы (кривая 1) характерна полоса поглощения в ближней ИК-области спектра с максимумом около 0,4—0,6 эВ. При переходе на  $\beta$ -фазу

(кривая 2) интенсивность полосы увеличивается и появляются две новые полосы поглощения с максимумом около 1,0—1,2 и 1,5 эВ. Для состава  $WO_{2,72}$  ( $\gamma$ -фаза) доминирующей является полоса поглощения с максимумом около 1,5 эВ (кривая 3). Поглощение в области от 3 до 4 эВ уменьшается с увеличением дефицита кислорода в слоях, и для состава  $WO_{2,72}$  выявляется плечо перед краем собственного поглощения 3,72 эВ.

Измерения спектров поглощения при азотных и комнатных температурах показали, что интенсивность полос в ближней ИК-области при азотных температурах увеличивается.

Спектры поглощения эпитаксиальных слоев при электрохромном окрашивании представлены на рис. 2. Как видно, при увеличении интенсивности окрашивания  $\alpha$ -триоксида вольфрама максимум основной полосы поглощения (0,6 эВ) сдвигается в сторону больших энергий и выявляется новая полоса поглощения около 1,2—1,5 эВ. При электрохромном окрашивании  $\beta$ -фазы также наблюдается увеличение интенсивности поглощения в ИК-области и смещение при этом основной полосы поглощения (1,2 эВ) в сторону больших энергий (кривая 5, рис. 2).

Интенсивность полосы перед краем собственного поглощения в области энергии от 3 до 4 эВ уменьшается с увеличением степени окрашивания.

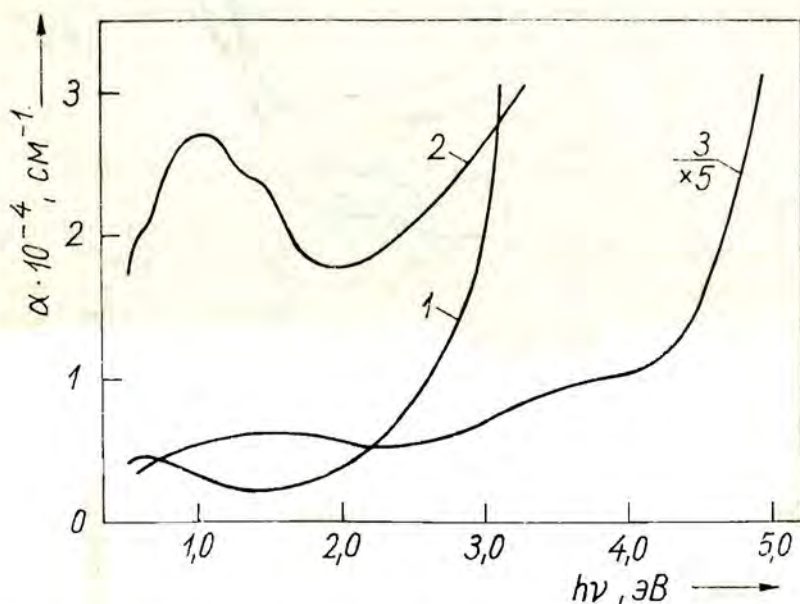


Рис. 1. Спектры поглощения слоев  $WO_{3-x}$ . 1, 2, 3 — соответственно,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы.

Таким образом, как при увеличении дефицита кислорода в слоях, так и при электрохромном окрашивании изменение спектров поглощения похожее, т. е. в обоих случаях выявляется новая полоса поглощения около 1,2—1,5 эВ, максимум основной полосы поглощения сдвигается в сторону больших энергий, интенсивность полосы поглощения в области 3,2 эВ уменьшается. Поэтому можно полагать, что центры поглощения в обоих случаях имеют одинаковую природу.

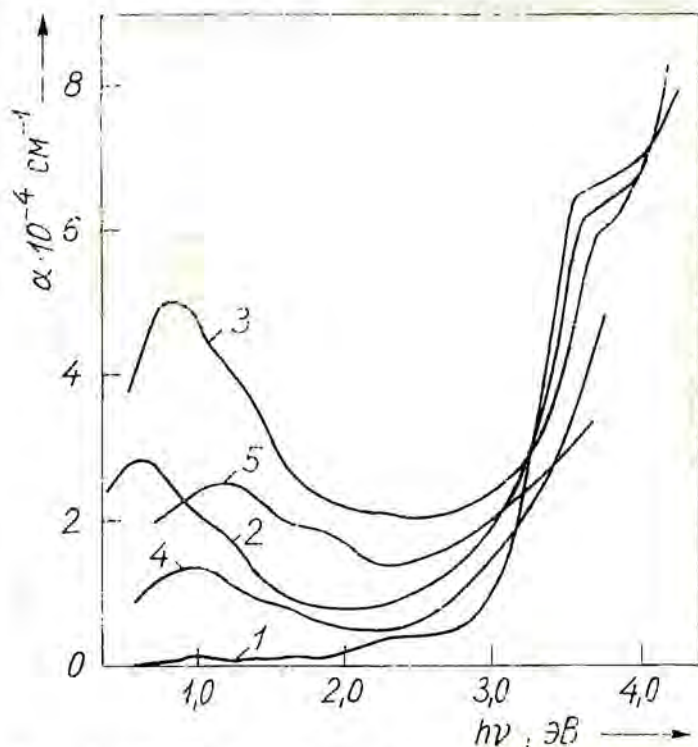


Рис. 2. Спектры поглощения при электрохромном окрашивании.

1, 2, 3 — соответственно, неокрашенный, слабо окрашенный и сильно окрашенный слой  $\alpha$ -фазы; 4, 5 — соответственно, неокрашенный и окрашенный слой  $\beta$ -фазы.

Учитывая увеличение интенсивности поглощения и обнаружение фотопроводимости в ИК-области при низких температурах, можно полагать, что центрами поглощения являются глубокие уровни в запрещенной зоне триоксида вольфрама, связанные с дефектами, обусловленными дефицитом кислорода. Из литературы известно, что такими дефектами в  $WO_{3-x}$  являются плоскости сдвига до значений  $x=0,17$  и тоннельная структура

для значений  $x > 0,17$  [7]. Известно также, что в водородвольфрамовых бронзах  $WO_{3-x}(OH)_x$ , возникающих при окрашивании, группы OH слабо связаны с матрицей  $WO_{3-x}$  и могут быть легко удалены прогревом до температур выше  $100^\circ C$ . Это обстоятельство используется, в частности, для определения содержания водорода в бронзах путем окисления  $WO_{3-x}$  [8]. Во многих случаях установлено, что образование вольфрамовых бронз сопровождается образованием плоскостей сдвига и туннельных структур [9]. Поэтому можно полагать, что центрами окраски в водородвольфрамовых бронзах, как и в  $WO_{3-x}$ , являются именно эти образования.

Значительный интерес представляет вопрос о связи оптических свойств монокристаллических слоев триоксида вольфрама и вольфрамовых бронз с аморфными. Известно, что как при термическом восстановлении, так и при электрохромном окрашивании возникает полоса поглощения в области 1,2 эВ, причем с увеличением интенсивности окраски полоса смещается в сторону больших энергий [10]. Это соответствует тому, что наблюдалось нами при окрашивании  $\beta$ -фазы триоксида вольфрама (рис. 2). Поэтому можно ожидать, что и в аморфной структуре триоксида вольфрама должны существовать элементы структуры, подобные плоскостям сдвига в кристаллическом  $WO_3$ . Особенно вероятно это в случае микрокристаллической модели аморфного триоксида вольфрама, которая подтверждается новейшими исследованиями в области высокоразрешающей электронной микроскопии [11].

### Выводы

1. Определены термодинамические условия и получены эпитаксиальные слои триоксида вольфрама на подложках  $MgO$  с дефицитом кислорода до  $WO_{2,72}$ .

2. Ответственными за поглощение в ближней ИК-области спектра слоев  $WO_{3-x}$  являются дефекты структуры, связанные с дефицитом кислорода.

3. При образовании водородвольфрамовой бронзы создаются дефекты структуры, подобные дефектам в  $WO_{3-x}$ . Эти дефекты ответственны за наведенное поглощение в ближней ИК-области.

4. Предполагается, что в аморфной структуре триоксида вольфрама существуют элементы структуры, подобные дефектам в  $WO_{3-x}$ , которые обуславливают наведенное поглощение в ИК-области.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вейспалс А. А. Исследование термодинамики химического транспорта трехоксида вольфрама. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 1, с. 60—65.

2. Патмалниекс А. А., Вейспалс А. А., Раманс Г. М., Кимене Г. О. Механизм роста эпитаксиальных слоев триоксида вольфрама. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с. 172—182.
3. Kleber W., Raidt H., Dehlwes U. Zur Darstellung von  $WO_2$  — and  $W_{20}O_{58}$  — Kristallen durch chemische Transportreaktionen. — Krist. und Techn., 1968, Bd. 3, S. 156—160.
4. Вейспалс А. А., Патмалниекс А. А. Химический транспорт триоксида вольфрама в малом зазоре. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 3, с. 99—103.
5. Marion M. F., Choain-Maurin C. Determination du Diagramme Tungstene-Oxygene. — Chim. Industrie, 1962, vol. 88, N 5, p. 99—103.
6. Вейспалс А. А., Клеперис Я. Я., Патмалниекс А. А. Оптические свойства эпитаксиальных слоев  $WO_{3-x}$ . — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Обнинск, 17—19 окт. 1978 г. М., 1978, с. 102—103.
7. Pickering R., Tilley R. J. D. An Electron Microscope Study of Tungsten Oxides in the Composition Range  $WO_{2,90}$ — $WO_{2,72}$ . — J. Solid State Chem., 1976, vol. 16, p. 247—255.
8. Wiseman P. J., Dickens P. G. The Crystal Structure of Cubic Hydrogen Tungsten Bronze. — J. Solid State Chem., 1973, vol. 6, p. 374—377.
9. Anderson J. S., Tilley R. J. D. Crystallographic Shear and Non-Stoichiometry. — In: Surface and Defect Properties of Solids. London, The Chemical Society, 1974, p. 1—56.
10. Faughnan B. W., Crandall R. S., Heyman P. H. Electrochromism in  $WO_3$  Amorphous Films. — RCA Rev., 1975, vol. 36, p. 177—197.
11. Makoto Shiojiri, Toschio Miyano, Chihino Kaito. Electron Microscopic Studies of Structure and Crystallization of Amorphous Metal Oxide Films. — Jap. J. Appl. Phys., 1979, vol. 18, p. 1937—1945.

Статья поступила 3 июля 1980 года.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Ю. Л. ЛАГЗДОНС, П. Д. ЦИКМАЧ

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Приводятся результаты комплексного исследования роли центров окраски восстановленных ионов вольфрама в физических свойствах (электрических, оптических, магнитных) вольфрамфосфатных стекол, аморфных тонких пленок триоксида вольфрама. Выдвигаются модели центров окраски, образующихся в результате дефицита кислорода при получении материалов и последующем электроокрашивании. Дается модель плотности состояний, позволяющая объяснить электронные свойства стекол и пленок, содержащих центры окраски.

Открытие электрохромного эффекта (электроокрашивания) в тонких аморфных пленках триоксида вольфрама ( $WO_{3-x}$ ) [1] явилось стимулом для всестороннего исследования вольфрамкислородных соединений и поиска путей технической реализации устройств на электрохромном эффекте. Однако для целенаправленного создания устройств на основе пленок  $WO_{3-x}$  требуется знание механизма электроокрашивания в этом материале. Вопрос о механизме тесно связан с вопросом о структуре и свойствах центров окраски восстановленных ионов вольфрама, образующихся при окрашивании. Другая проблема, от решения которой во многом зависит получение детализованного представления о механизме окрашивания, заключается в выяснении природы и структуры, а также в определении концентрации возможных дефектов, возникающих при получении пленок из газовой фазы в результате дефицита кислорода. В настоящее время информацию о дефектах и центрах окраски в неупорядоченных материалах получают косвенным путем из зависимостей ряда свойств от концентрации дефектов [2]. Поскольку состав и свойства тонких пленок  $WO_{3-x}$  существенно зависят от внешних условий (атмосфера, температура) [3], то для решения вопросов, связанных с дефектами и центрами окраски в вольфрамкислородных соединениях, нами была выбрана модельная система — вольфрамфосфатные стекла (ВФС), которые по ряду характе-

ристик аналогичны пленкам и которые также способны электроокрашиваться [4]. Для того, чтобы уменьшить количество неизвестных параметров, определяющих результат электроокрашивания, целесообразно этот процесс моделировать. Сущность моделирования заключается в том, что стекла подвергают внешним воздействиям (термообработка в водороде, облучение ионизирующей радиацией), механизмы которых более изучены на сегодняшний день и которые приводят к образованию центров окраски, аналогичных обнаруживаемым при электроокрашивании.

Настоящая работа является обобщением полученных нами ранее результатов по исследованию свойств и определению концентрации дефектов и центров окраски, образующихся в ВФС при их варке и под внешними воздействиями. Результаты сопоставляются с данными о свойствах тонких пленок  $WO_{3-x}$ , полученных термическим напылением в вакууме.

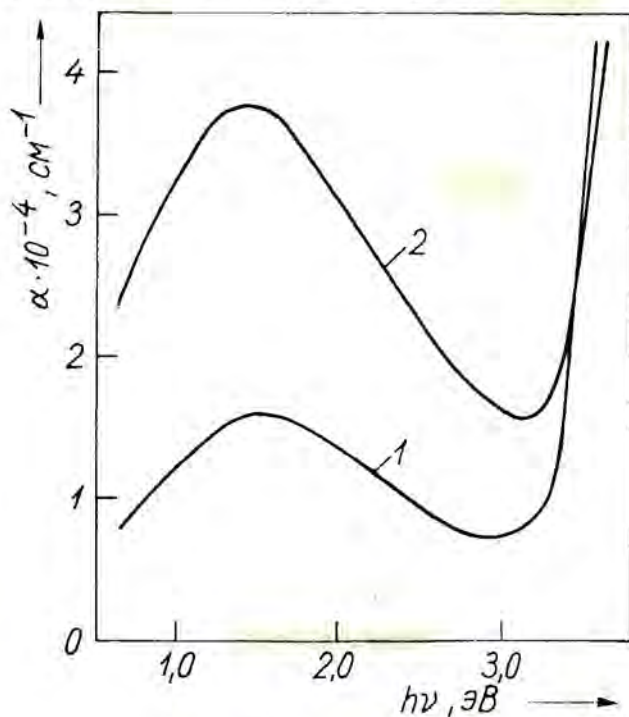


Рис. 1. Спектры поглощения тонкой аморфной пленки  $WO_{3-x}$  до (1) и после (2) окрашивания под действием электрического тока.

В качестве объектов исследований были использованы стекла систем  $BaO-P_2O_5-WO_3$ ,  $WO_3-SiO_2-P_2O_5$  и  $Na_2O-$

$P_2O_5-WO_3$ . Методики синтеза стекол, измерения электронных спектров поглощения, спектров ЭПР, электропроводимости на постоянном токе и определения концентрации восстановленных ионов вольфрама химическим анализом приведены в работах [5, 6]. Методика экспериментов по термообработке ВФС в водороде и облучению ионизирующей радиацией описана в [7] и [8], соответственно.

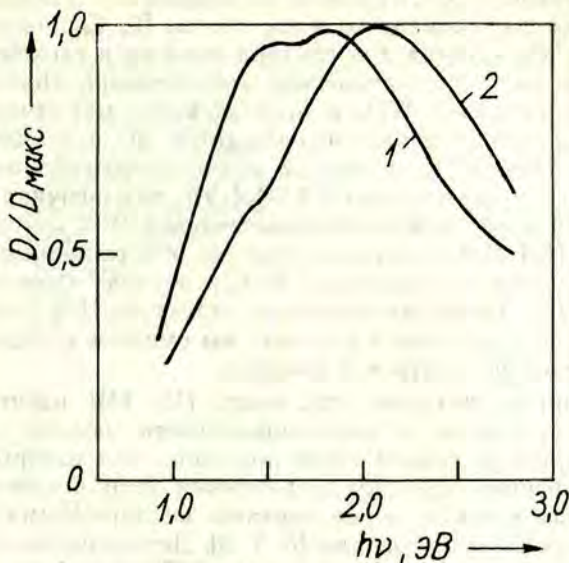


Рис. 2. Нормированные полосы поглощения, возникающие в спектре стекол системы  $Na_2O-P_2O_5-WO_3$  при синтезе (1) и электроокрашивании (2) [4]. Нормировка относительно максимума оптической плотности.

В результате дефицита кислорода в ВФС и пленках  $WO_{3-x}$  образуются центры окраски, которые обуславливают сложные полосы при 0,5—3,0 эВ в спектре поглощения этих материалов (кривые 1 на рис. 1 и 2). Эффект электроокрашивания в пленках проявляется в возрастании поглощения в рассматриваемой полосе (кривая 2 на рис. 1). При этом сохраняется форма полосы и энергетическое положение максимума (1,2—1,4 эВ). В свою очередь полоса наведенного поглощения (кривая 2 на рис. 2), образующаяся при электроокрашивании стекол, существенно отличается от полосы, образующейся в спектре при синтезе стекол (кривая 1 на рис. 2). Наша задача заключалась в изучении характеристик центров, ответственных за поглощение в рассмотренных случаях.

Проанализируем данные о центрах окраски, образующихся в



ВФС и свежеполученных пленках. За окраску ВФС ответственна сложная полоса поглощения с двумя более или менее выраженными максимумами при 1,5 и 2,0 эВ (кривая 1 на рис. 2). Такая полоса обнаружена нами как в спектрах стекол систем  $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$  [5, 6, 9], так и в спектрах стекол системы  $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  [10], которые, как известно [11], построены из  $\text{WO}_6$ -октаэдров и  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Сопоставление результатов по оптическому поглощению с данными о структуре стекол исследованных нами систем [6, 12] показывает, что эта полоса характерна для центров окраски в стеклах, содержащих вольфрам в октаэдрической координации. Постепенно увеличение содержания  $\text{WO}_3$  в этих стеклах, максимум в районе 2,0 эВ становится менее выраженным и при концентрации  $\text{WO}_3 \geq 60-70$  мол. % в спектре видна асимметричная полоса с основным максимумом при 1,2—1,4 эВ, аналогичная обнаруживаемой в спектре свежеполученных пленок  $\text{WO}_{3-x}$  (см. кривую 1 на рис. 1) [10]. Следовательно, центры, ответственные за окраску ВФС с большим содержанием  $\text{WO}_3$  и окраску свежеполученных пленок  $\text{WO}_{3-x}$ , имеют аналогичную структуру [10]. Изучив характеристики этих центров в стеклах, мы сможем сделать заключение относительно центров в пленках.

Большинство авторов (см., напр., [13, 14]) идентифицируют эти центры окраски с восстановленными ионами вольфрама  $\text{W}^{5+}$ . На примере стекол нами показано, что центры, имеющие один неспаренный электрон, образуются лишь в случае, если эти ионы изолированы, т. е. не связаны кислородными мостиками с другими ионами вольфрама [5, 7, 9]. Детекторами центров  $\text{W}^{5+}$  в ВФС являются аксиальный сигнал ЭПР в районе  $g \approx 1,6-1,7$  и две индивидуальные полосы поглощения с максимумами при 1,5—1,7 и 3,8 эВ, имеющие силу осциллятора  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$ , соответственно [5, 9]. Следовательно, сложную полосу в интервале 0,5—3,0 эВ, ответственную за окраску стекол и пленок, нельзя связывать с изолированными ионами вольфрама в фиксированном зарядовом состоянии  $5+$ . Путем изменения содержания  $\text{WO}_3$  в стеклах удалось доказать, что поглощение в рассматриваемой полосе является коллективным эффектом и обусловлено разнозарядными ионами вольфрама в кластерах  $\text{WO}_6$ -октаэдров [5]. Наличие разнозарядных ионов вольфрама и высокая сила осциллятора (0,16 [6]), характерная для полос с переносом заряда, указывает на то, что мы имеем дело с оптическими межвалентными переходами [5, 6]. Исходя из этого, восстановленные ионы вольфрама, находящиеся внутри кластеров  $\text{WO}_6$ -октаэдров, названы нами центрами межвалентных переходов (ЦМП) [5]. Прежде всего следует отметить, что эти центры не дают сигнала ЭПР при 77 К [5, 6]. Исследования электропроводимости ВФС [6] и пленок  $\text{WO}_{3-x}$  [15] на постоянном токе показали, что именно ЦМП ответственны за электронную проводимость в рассматриваемых материалах. Получено, в частности, что высоко-

температурная энергия активации существенно уменьшается (от 1,0 до 0,12 эВ) при увеличении концентрации ЦМП в пленках  $WO_{3-x}$  [15]. Если в проводимости и поглощении участвуют одни и те же электроны, то согласно теории поляронов [16] и теории межвалентного переноса [17] термическая ( $E_T$ ) и оптическая ( $E_{opt}$ ) энергии активации взаимосвязаны, т. е.  $E_{opt} \leq 4E_T$ . Но,

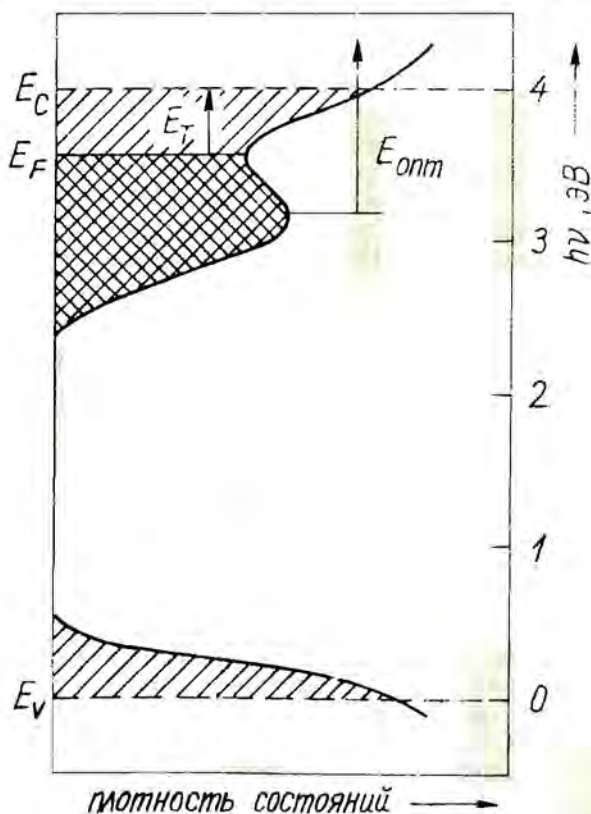


Рис. 3. Модель плотности электронных состояний вольфрамфосфатных стекол и пленок  $WO_{3-x}$ , содержащих центры восстановленных ионов вольфрама. Заштрихованы локализованные состояния;  $E_V$  и  $E_C$  — пороги подвижности;  $E_F$  — уровень Ферми;  $E_T$  и  $E_{opt}$  — термическая и оптическая энергии активации.

исходя из таких предположений, трудно объяснить постоянство энергетического положения максимума сложной полосы ( $E_{opt} = 1,2-1,4$  эВ) при существенном уменьшении  $E_T$  (от 1,0 до 0,12 эВ). Количественный анализ данных по электропроводности в рамках поляронно-прыжковой модели [18] показал, что концентрация носителей заряда, как правило, на один-два порядка

ниже концентрации ЦМП [6], т. е. не все ЦМП участвуют в электропереносе.

Полученная совокупность данных указывает на двухэлектронную структуру ЦМП. Поясним это в рамках предлагаемой нами модели плотности электронных состояний ВФС и пленок  $WO_{3-x}$ , содержащих ЦМП (рис. 3). Края валентной зоны и зоны проводимости образованы, соответственно, из  $2p$ -состояний кислорода и  $5d_{2g}$ -состояний вольфрама. Дефектные двухэлектронные  $5d$ -состояния вольфрама образуют полосу в запрещенной щели под дном зоны проводимости. Уровень Ферми «прикреплен» к полосе дефектных состояний и отделяет полностью заполненные состояния от пустых. В проводимости в данном случае как при низких, так и высоких температурах участвуют только электроны вблизи  $E_F$ , а в оптическом поглощении — все двухэлектронные состояния. Этим объясняется более низкая концентрация носителей заряда, чем концентрация ЦМП. Что происходит при постепенном увеличении концентрации ЦМП? При малых концентрациях ЦМП плотность состояний на уровне Ферми мала, значения  $E_T$  большие и  $E_T$  связана с активацией подвижности (расстояние  $E_F - E_C$  на рис. 3). С увеличением концентрации ЦМП плотность состояний вблизи  $E_F$  растет,  $E_F$  сдвигается в сторону  $E_C$  и  $E_T$  уменьшается. При значительных концентрациях ЦМП плотность состояний вблизи  $E_F$  большая, носители становятся квазисвободными и  $E_T$  приближается к нулю. Это наблюдается при увеличении дефицита кислорода (значения  $x$ ) в пленках  $WO_{3-x}$  [15]. В конечном итоге может произойти переход Андерсона полупроводник—металл.

Сложная полоса поглощения с основным максимумом при 1,2—1,4 эВ в нашей модели связана с переходами между локализованными основными состояниями двухэлектронных центров и частично делокализованными возбужденными состояниями в зоне проводимости, что в принципе означает те же межвалентные переходы между  $5d$ -состояниями разных ионов вольфрама или фотоионизацию двуэлектронных центров.

По структуре и характеру оптических переходов предлагаемая модель ЦМП во многом аналогична модели хорошо известных в щелочно-галогидных кристаллах двухэлектронных  $F'$ -центров [20]. Следует отметить даже некоторые совпадения формы и энергетического положения полос  $F'$ -центров в КВг и ЦМП в вольфрамкислородных соединениях. Разница лишь в том, что в ЦМП два электрона занимают  $5d$ -орбитали вольфрама, а в  $F'$ -центрах эти электроны локализованы в анионных вакансиях.

Таким образом, отсутствие сигнала ЭПР, а также данные по электропроводимости и оптическому поглощению указывают на то, что ЦМП являются двухэлектронными.

Суждение о геометрической модели ЦМП можно сделать на основании полученных нами результатов по термообработке ВФС в водороде (4—5 часов, 400—450° С, парциальное давление

водорода  $\sim 10^6$  Па) и других атмосферах. Обнаружено, что при обработке в водороде в стеклах, содержащих вольфрам в октаэдрической координации, образуются ЦМП с характерным спектром поглощения в интервале 0,5—3,0 эВ [7] (кривая 1 на рис. 2). Такие же центры образуются при термообработке в нейтральной атмосфере (аргон) или вакууме, однако эффективность образования значительно ниже. Следовательно, водород играет активную роль при создании центров. Они исчезают при прогреве стекол на воздухе или в кислороде. Полученные результаты показывают, что ЦМП образуются в результате улетучивания кислорода из стекла. В структуре из связанных вершинами  $WO_6$ -октаэдров это означает образование пятикоординированных ионов вольфрама. Следовательно, ЦМП — это пятикоординированные ионы вольфрама с двумя электронами на  $5d$ -уровнях.

Нами обнаружено, что ЦМП в ВФС образуются также под действием ионизирующих излучений [8, 19]: рентгеновских-, гамма-квантов, быстрых электронов ( $\approx 3$  МэВ). Так как аналогичные центры образуются при всех видах облучения и температура их отжига ( $200$ — $300^\circ\text{C}$ ) значительно ниже той температуры, при которой в кислороде или на воздухе отжигаются ЦМП, образовавшиеся при термообработке в водороде ( $400$ — $450^\circ\text{C}$ ), то можно заключить, что смещение атомов кислорода под действием облучения не происходит. Следовательно, ЦМП образуются в результате захвата электронов дорadiационными дефектами. Ими могут быть атомы вольфрама, координация которых ниже нормальной. Облучение стекол, содержащих  $\geq 30$  мол. %  $WO_3$ , быстрыми электронами в условиях насыщения показало, что концентрация радиационных ЦМП равна их концентрации до облучения [8]. Этот факт, а также идентичность электронной структуры термических и радиационных центров можно объяснить, лишь допустив, что в ВФС наряду с пятикоординированными ионами вольфрама в зарядовом состоянии  $4+$  (т. е. ЦМП) существуют в такой же концентрации пятикоординированные ионы вольфрама (дефекты) в зарядовом состоянии  $6+$ , которые являются центрами захвата электронов. Дефектные узлы в первую очередь могут захватывать инжектированные при электроокрашивании электроны. В результате электроокрашивания в спектре пленок  $WO_{3-x}$  образуется полоса поглощения, по форме и энергетическому положению аналогичная полосе, обнаруживаемой в спектре свежеполученных пленок (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1). Следовательно, центры, образующиеся в результате дефицита кислорода при получении пленок (т. е. ЦМП) и под действием электрического тока, имеют аналогичную электронную структуру. Можно предположить, что и геометрическая структура этих центров аналогичная. Подобное предположение равноценно предположению о существовании в пленках  $WO_{3-x}$  пятикоординированных ионов вольфрама, которые способны захватывать инжектированные электроны.

Результаты по электроокрашиванию ВФС на первый взгляд не подтверждают эти предположения. На рис. 4 видно, что спектр наведенного при электроокрашивании поглощения (кривая 3) существенно отличается от спектра, характерного для ЦМП (кривая 1). Однако в результате термообработки в водороде многокомпонентных ВФС, содержащих вольфрам в октаэдрической и тетраэдрической координациях, нами показано, что любой экспериментальный спектр поглощения этих стекол может быть получен суммированием характерных (с учетом соответствующих вкладов) спектров ЦМП (кривая 1 на рис. 4) и спектров центров восстановленных ионов вольфрама в тетраэдрической координации (кривая 2 на рис. 4) [7]. Экспериментальный

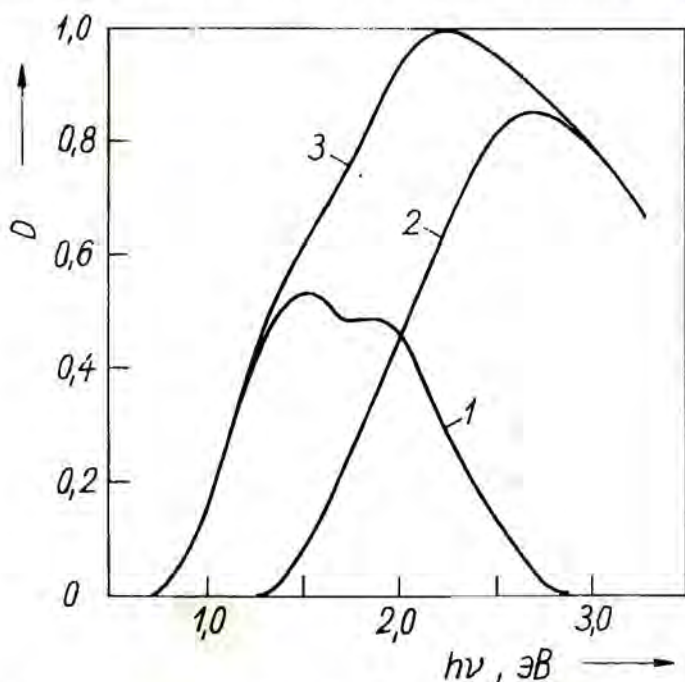


Рис. 4. Разделение полосы наведенного при электроокрашивании поглощения (3) на составляющие: 1 — полоса, характерная для центров восстановленных ионов вольфрама в кластерах  $WO_6$ -октаэдров; 2 — полоса, характерная для центров восстановленных ионов вольфрама в тетраэдрическом окружении.

спектр наведенного при электроокрашивании поглощения (кривая 3 на рис. 4) также очень хорошо может быть разделен на эти же составляющие. Следовательно, при электроокрашивании ВФС происходит захват электронов на ионах вольфрама и образование ЦМП и центров восстановленных ионов вольфрама в

тетраэдрической координации. По приближении состава электрохромных стекол (например, стекло системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ ) к составу вольфраматов щелочных металлов, строящихся из  $\text{WO}_4$ -тетраэдров, основной вклад в наведенное поглощение дают восстановленные ионы вольфрама в  $\text{WO}_4$ -тетраэдрах. Соответствующая им полоса поглощения, как видно из рис. 4, имеет максимум в области ( $\approx 2,5-2,6$  эВ).

### Заключение

На основе результатов проведенных комплексных исследований структуры, строения и электронных свойств (электрических, оптических, магнитных) ВФС, их изменения под внешними воздействиями (термообработка в водороде, облучение) и сопоставления свойств ВФС с аналогичными свойствами тонких аморфных пленок  $\text{WO}_{3-x}$  можно сделать следующие выводы.

Дефицит кислорода в структурах из неупорядоченно связанных вершинами  $\text{WO}_6$ -октаэдров (ВФС, пленки  $\text{WO}_{3-x}$ ) приводит к образованию дефектных вольфрамкислородных полиэдров, которые можно представить как пятикоординированные ионы вольфрама.

Центры окраски, возникающие в рассматриваемых структурах в результате дефицита кислорода или под действием электрического тока, связаны с  $5d$ -электронами ионов вольфрама. Состояния электронов локализованы в запрещенной щели под дном  $5d$ -зоны проводимости. Оптические, электрические и магнитные свойства указывают на то, что центры являются двухэлектронными (аналог  $F'$ -центра). Сложная асимметричная полоса поглощения в интервале  $0,5-3,0$  эВ с основным максимумом при  $1,2-1,4$  эВ связана с оптическими переходами между основными состояниями двухэлектронных центров и  $5d$ -зоной проводимости. Определенная в работе сила осциллятора оптических переходов (0,16) может быть использована для оценки концентрации этих центров в ВФС и пленках  $\text{WO}_{3-x}$ .

При электроокрашивании электрохромных стекол происходит захват электронов на ионах вольфрама и образование рассмотренных двухэлектронных центров и центров восстановленных ионов вольфрама в тетраэдрическом окружении. Используя в качестве электрохромных материалов стекла, приближающиеся по составу к вольфраматам щелочных металлов, можно будет создавать высокоэффективные электрохромные устройства, работающие в области максимальной чувствительности глаза ( $\approx 2,5$  эВ).

Предполагается, что дефектные узлы (пятикоординированные ионы вольфрама) в пленках  $\text{WO}_{3-x}$  или ВФС могут служить центрами захвата инжектированных при электроокрашивании электронов. Их концентрацию можно оценить по данным радиацион-

но-оптических исследований в условиях насыщения, используя при этом формулу Смакулы и полученное нами значение силы осциллятора (0,16) для ЦМП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S. K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide. — *Phil. Mag.*, 1973, vol. 27, p. 801—821.
2. Закас Ю. Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с. 3—36.
3. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Пиннис Я. Я. Электрохромный эффект в тонких слоях  $WO_3$ : роль пористости слоев. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 130—138.
4. Евдокимова Т. Ф., Краевский С. Л., Прасолов А. П., Солинов В. Ф., Шишменцева Э. В. Природа центров окрашивания в вольфрамфосфатных стеклах. — Тезисы докладов IV Всесоюз. симп. по оптическим и спектральным свойствам стекол. Рига, 19—21 октября 1977 г. Рига, 1977, с. 159—160.
5. Лагздонс Ю. Л., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р. Электронные спектры поглощения и структура центров вольфрама в вольфрамфосфатных стеклах. — *Физ. и хим. стекла*, 1979, т. 5, № 2, с. 141—146.
6. Лагздонс Ю. Л., Шульц И. А., Витиня И. А., Седмалис У. Я., Бука Ю. А. Восстановление формы вольфрама в вольфрамфосфатных и алюмосиликофосфатных стеклах и электропроводимость этих стекол. — *Физ. и хим. стекла*, 1980, т. 6, № 1, с. 90—96.
7. Лагздонс Ю. Л., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р. Проблема центров поглощения в вольфрамкислородных соединениях. — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Материалы межотр. научн.-техн. конф., совещ., семин. и выставок. М., 1980, ч. 1, с. 70—81.
8. Григорьева Л. Г., Клява Я. Г., Клеперис Я. Я., Лагздонс Ю. Л., Пуранс Ю. А. Комплексные исследования воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1977, вып. 5, с. 61—73.
9. Лагздонс Ю. Л., Клеперис Я. Я. Восстановленные формы вольфрама и край поглощения в вольфрамфосфатных стеклах. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 97—113.
10. Лагздонс Ю. Л., Клеперис Я. Я. Электронные спектры поглощения барийвольфрамфосфатных стекол. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, вып. 4, с. 124—131.
11. Skancke A., Kierkegaard P. X-Ray Studies of Some Wolfram Oxide Phosphate Glasses. — *Arkiv Kemi*, 1967, vol. 29, N 19, p. 197—212.
12. Цикмач П. Д., Лагздонс Ю. Л., Лусис А. Р. Исследование структуры вольфрамфосфатных стекол систем  $BaO-P_2O_5-WO_3$  и  $CaO-P_2O_5-WO_3$  методом магнитной восприимчивости. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 89—96.
13. Saley R. H. Electrical Conductivities and Optical Absorption Spectra of Tungsten-Vanadium-Phosphate Glasses. — *J. Can. Ceram. Soc.*, 1970, vol. 39, N 1, p. 7—10.
14. Sayer M., Lynch G. F. Impurity Effects in Tungsten Phosphate Glasses: II. Electrical and Optical Properties. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1973, vol. 6, p. 3673—3688.
15. Клявинь Я. К., Лагздонс Ю. Л., Лусис А. Р., Пиннис Я. Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев триоксида вольфрама. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, вып. 4, с. 142—149.
16. Полярны. Под ред. Ю. Я. Фирсова. М., 1975. 423 с.
17. Allen G. C., Hush N. S. Intervalence-Transfer Absorption. I. — *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, vol. 8, p. 357—444.

18. Austin I. G., Mott N. F. Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials. — Adv. Phys., 1969, vol. 18, N 71, p. 41—102.

19. Ларздонс Ю. Л., Шендрик А. В. Воздействие радиации на электрохромные вольфрамфосфатные стекла. — Тезисы докладов Всесоюз. семинара по радиационным явлениям в широкозонных оптических материалах. Самарканд, 23—25 мая 1979 г. Ташкент, 1979, с. 95—96.

20. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978, т. 2. 359 с.

Статья поступила 3 июня 1980 года.



## ЭЛЕКТРООКРАШИВАНИЕ В ПЛЕНКАХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Я. Я. КЛЕПЕРИС

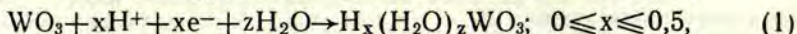
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Рассмотрение опубликованных экспериментальных данных по катодному восстановлению триоксида вольфрама позволяет предположить, что в медленной стадии процесса электроокрашивания пленки триоксида вольфрама образуется водородвольфрамовая бронза, а предшествующая быстрая стадия электроокрашивания характеризуется образованием поверхностных центров окраски со строением, напоминающим восстановленные полиэдры  $[WO_6]_n$  с координационно-связанными молекулами воды.

### Введение

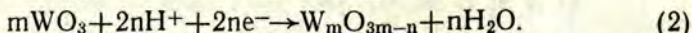
Исследуя процесс электроокрашивания аморфных пленок триоксида вольфрама ( $WO_3$ ), реакцию окрашивания пленки разные авторы записывают по-разному. Главное различие состоит в продукте реакции:

а) водородвольфрамовая бронза или ее аналог [1—8]

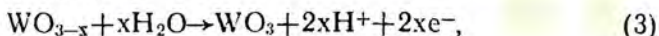


где  $zH_2O$  — адсорбированная вода в пленке  $WO_3$ ;

б) нестехиометрический оксид вольфрама [9—11]



Однако в настоящее время из существующего экспериментального материала предпочитается водородвольфрамовая бронза. Было известно свойство  $WO_3$  приобретать синюю окраску в присутствии атомарного водорода [10, 11] и лишь недавно доказано образование водородвольфрамовой бронзы в реакции триоксида вольфрама с водородом при комнатной температуре (в присутствии каталитических добавок — металлической платины и воды) [12, 13] и в катодном процессе восстановления  $WO_3$  в протонном электролите [14, 15]. Установлено также [14], что в начале катодного процесса поверхность нестехиометрического оксида  $WO_{3-x}$  окисляется до  $WO_3$



который затем восстанавливается путем образования водород-вольфрамовой бронзы. Прямое взаимодействие триоксида вольфрама с водородом наблюдается при температурах выше  $400^{\circ}\text{C}$ , когда  $\text{WO}_3$  восстанавливается до нестехиометрических оксидов синего цвета [12] в соответствии с реакцией (2).

Очевидно, справедливо предположить, что в результате электроокрашивания пленки  $\text{WO}_3$  также образуется синяя водород-вольфрамовая бронза (согласно реакции (1)). Однако водород-вольфрамовой бронзой определено соединение  $\text{H}_x\text{WO}_3$  [16—18] с известными свойствами. Структуры  $\text{H}_x\text{WO}_3$ , а также  $\text{WO}_3$  являются производными от структуры типа  $\text{ReO}_3$ , т. е. характеризуются  $\text{WO}_6$ -октаэдрами, соединенными вершинами. Структура пленок  $\text{WO}_3$  аморфная и, как показывают исследования [19], может характеризоваться кластерами типа  $[\text{WO}_6]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (подобно изополивольфрамовым кислотам, хотя характерное для них расстояние  $\text{W}-\text{W}$  в соединенных ребрами  $\text{WO}_6$ -октаэдрах в пленках  $\text{WO}_3$  не найдено [19]). Авторами работы [20] предложена кристаллитная модель пленок  $\text{WO}_3$  (размеры кристаллитов порядка  $10-100 \text{ \AA}$ ); тогда кластерами типа  $[\text{WO}_6]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , возможно, будет заполнено межкристаллитное пространство. Установление пористости пленок  $\text{WO}_3$  (см. [21]) ведет к необходимости учитывать каталитическую активность всей развитой поверхности пленки. Из вышеупомянутого следует, что вряд ли продукт реакции электроокрашивания пленки  $\text{WO}_3$  будет просто аналогом известных водородвольфрамовых бронз  $\text{H}_x\text{WO}_3$ .

В настоящей работе с учетом двухстадийного механизма окрашивания [21, 22] проведен анализ центров окраски и соответственно продуктов реакции двух типов — поверхностных и объемных, образовавшихся при электроокрашивании пленок  $\text{WO}_3$ .

## Эксперимент

Исследовались аморфные пленки  $\text{WO}_3$ , полученные термическим испарением в вакууме\* на стеклянных подложках с проводящим и прозрачным слоем электрода  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а также желтые (стехиометрические) и синие (с дефицитом кислорода)\*\* кристаллы оксида вольфрама.

Пленки  $\text{WO}_3$  окрашивали в 0,1 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  напряжением порядка  $-0,5 \text{ В}$  (вспомогательным электродом служила пластинка металлической платины) и путем нагревания их в ва-

\* Замоздик Т. В., Клеперис Я. Я. Электрофизические свойства электрохромных элементов. — См. наст. сб.

\*\* Вейспалс А. А., Патмалниекс А. А., Раманс Г. М., Кимене Г. О. Получение и свойства эпитаксиальных слоев нестехиометрического триоксида вольфрама. — См. наст. сб.

кууме 0,013 Па при 400° С в течение часа. Кристаллы  $WO_3$  окрашивали в 0,1 н. растворе  $H_2SO_4$  напряжением порядка  $-1$  В. Вольфрамовую синь в растворе  $HCl$  получали с помощью реакции 1 н. раствора  $HCl$  с металлическим цинком в водной суспензии порошка  $WO_3$ .

Оптические спектры поглощения пленок и кристаллов снимались на автоматическом спектрофотометре АСТА-MV11. Кинетика возрастания окраски пленки  $WO_3$  при ее электроокрашивании определялась на электрохромном элементе со структурой  $In_2O_3|WO_3|SiO_x|Au$  путем анализа временных характеристик индуцированного поглощения, снятых при разных длинах волн проходящего через электрохромный элемент света.

### Результаты эксперимента

При электроокрашивании в пленке  $WO_3$  индуцируется несимметричная полоса поглощения около 1,3 эВ (рис. 1, кривая 1). Индуцированная полоса поглощения аппроксимируется суммарной полосой, полученной из полос поглощения синего стехиометрического кристалла  $WO_{3-x}$  и аниона  $[P_2W_{18}O_{62}]^{-7}$  [23] (рис. 1, кривая 2). Разностная кривая 3 (рис. 1) нормированных кривых 1 и 2 указывает на присутствие и некоторых других типов центров окраски в пленках  $WO_3$ , нормированные спектры поглощения которых приведены на рис. 1 (кривые 5, 6, 8, 9). Исследования кинетики накопления центров окраски в пленке  $WO_3$  (рис. 2), подтверждающие возможность такого разделения полосы индуцированного поглощения на несколько характерных полос разных центров окраски.

### Обсуждение результатов

Для объяснения наблюдаемых изменений индуцированной током оптической плотности пленок  $WO_3$  мы предложили механизм двух стадий [21, 22]: начальной быстрой стадии, когда лимитирующим является процесс диффузии протонов по адсорбированной в пленках  $WO_3$  воды, и последующий медленный, во время которого проявляется диффузия протонов в кристаллитах пленки  $WO_3$ . Величина коэффициента диффузии протонов для быстрой стадии электроокрашивания  $D_p = 10^{-6} - 10^{-9}$   $cm^2/c$ , а для медленной стадии  $D_p = 10^{-13}$   $cm^2/c$  [21]. Можно заметить, что расчеты, проведенные авторами [1, 24] для пленок  $WO_3$  в начальных моментах процесса окрашивания (или обесцвечивания), дают величину коэффициента диффузии протонов, близкую к величине  $D_p \cong 2 \cdot 10^{-8}$   $cm^2/c$ , характерной для быстрой стадии, а расчеты, проведенные авторами [8] для равновесных областей процессов,

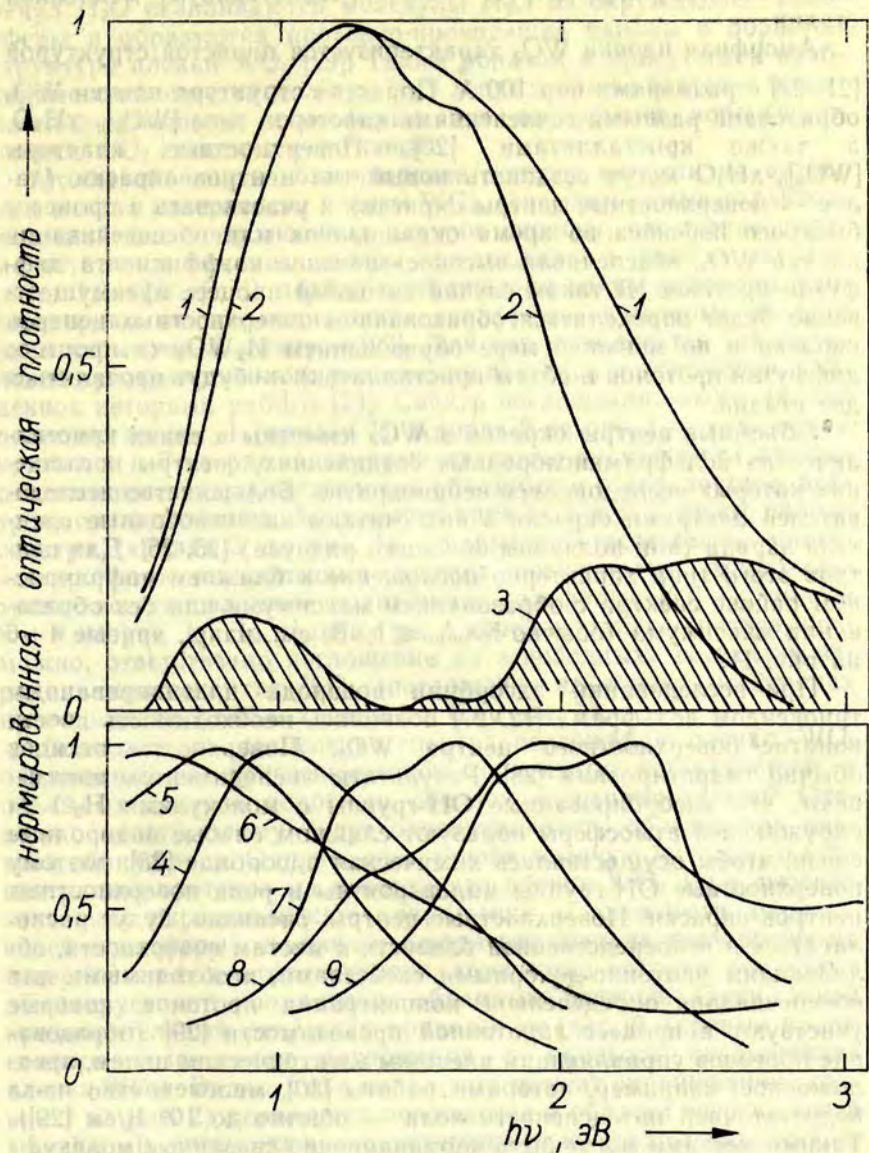


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения аморфной окрашенной пленки  $\text{WO}_3$  (кривая 1); синего кристалла  $\text{WO}_{3-x}$  (кривая 4); окрашенного желтого кристалла  $\text{WO}_3$  (кривая 5); пленки  $\text{WO}_3$ , прогретой в вакууме при  $400^\circ\text{C}$  (кривая 6); аниона  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{-7}$  (кривая 7) [23]; аниона  $[\text{P}_3\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{-9}$  (кривая 8) [23]; «вольфрамовой сини» в растворе  $\text{HCl}$  (кривая 9). Кривая 2 получена суммированием нормированных спектров 4 и 7, а кривая 3 — разность между кривыми 1 и 2.

дают величину  $D_p = 1,8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, свойственную медленной стадии.

Аморфная пленка  $WO_3$  характеризуется пористой структурой [21, 23] с размерами пор 100 Å. Пористая структура пленки  $WO_3$  образована разными сочленениями кластеров типа  $[WO_6]_n \cdot xH_2O$ , а также кристаллитами [20]. Поверхностные кластеры  $[WO_6]_n \cdot xH_2O$  могут создавать новый тип центров окраски (далее — поверхностные центры окраски) и участвовать в процессе быстрого переноса во время окрашивания или обесцвечивания пленки  $WO_3$ , обеспечивая высокое значение коэффициента диффузии протонов. В таком случае катодный процесс преимущественно будет определяться образованием поверхностных центров окраски и по меньшей мере образованием  $H_xWO_3$  (в процессе диффузии протонов в объем кристаллитов) — будут проявляться две стадии.

Объемные центры окраски в  $WO_3$  известны в синих кристаллических вольфрамкислородных соединениях, спектры поглощения которых исследовались неоднократно. Большинство исследователей центрами окраски в них считают квазисвободные носители заряда (или поляроны большого радиуса) [25, 26]. Для центров этого типа характерно поглощение в ближнем инфракрасном районе спектра с образованием максимума или без образования максимума (обычно  $h\nu_{\max} \leq 1$  эВ, см., напр., кривые 4—6 на рис. 1).

При исследовании адсорбции водорода платинированным триоксидом вольфрама [12, 27] появилась необходимость ввести понятие поверхностного центра  $WO_3$ . Поверхность оксидов обычно гидратирована [28]. Результаты экспериментов показывают, что адсорбированные ОН-группы с молекулами  $H_2O$  из окружающей атмосферы образуют слишком слабые водородные связи, чтобы осуществилась химическая адсорбция [28], поэтому поверхностные ОН-группы маловероятны в роли поверхностных центров окраски. Поверхностные центры, очевидно, будут располагаться в непосредственной близости к местам поверхности, обладающим протонно-донорными свойствами, необходимыми для обеспечения определенной концентрации протонов, которые участвуют в процессе протонной проводимости [29] (образование протонов управляющим внешним электрическим полем, предложенное, например, авторами работы [30], маловероятно из-за недостаточной интенсивности поля — обычно до  $10^6$  В/см [29]). Такими местами могут быть координационно-связанные молекулы  $H_2O$  (в первой координационной сфере поверхностного  $WO_6$ -октаэдра) с образованием кластеров типа  $[WO_6]_n \cdot xH_2O$ . Этому способствует и склонность незаполненных d-орбиталей ионов вольфрама к образованию координационных связей на поверхности кристаллитов с молекулами  $H_2O$  [28] и склонность  $WO_6^{6-}$ -анионов к полимеризации в виде разных полианионов, особенно вместе с молекулами  $H_2O$  [31]. Около координационно-связанных мо-

лекул  $\text{H}_2\text{O}$  скапливаются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  из окружающей атмосферы и образуются протонно-проводящие каналы в пористой структуре пленки  $\text{WO}_3$  [29]. Таким образом в присутствии необходимого количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (определенное значение влажности окружающей атмосферы) вся внутренняя поверхность пленки  $\text{WO}_3$  становится активной.

Чтобы объяснить возникновение центров окраски на активных местах поверхности пленки  $\text{WO}_3$ , вспомним самые характерные свойства поверхностных центров окраски: отсутствие парамагнетизма и наличие полосы поглощения в районе энергии света 1,0—2,0 эВ. В первом приближении таким условиям удовлетворяют любые полианионы вольфрама, в которые внедрен один избыточный электрон [23]. Для них выполняется также условие пространственного разделения протонов и электронов, найденное авторами работы [24]. Спектр поглощения такого аниона приведен на рис. 1 (кривая 7). Кривая 2 на рис. 1 — суммарная кривых 4 и 7 из рис. 1, которые являются возможными претендентами на спектры поглощения объемных и поверхностных центров, соответственно. За разницу кривых 1 и 2 в синем районе спектра (кривая 3 на рис. 1), возможно, ответственны многоэлектронно-восстановленные центры поверхности (многоэлектронно-восстановленные полианионы вольфрама [23] — кривые 8 и 9 на рис. 1). За разницу же в красном районе спектра, возможно, ответственно поглощение на «свободных» носителях заряда в кристаллитах  $\text{WO}_3$  (поглощение на зонных электронах проводимости  $\text{WO}_3$  — кривые 5 и 6 на рис. 1).

Возможно ли разделение спектра поглощения пленки  $\text{WO}_3$  окрашенной электрическим током, на спектры поверхностных и объемных центров подобным образом экспериментально? Очевидно, мешать этому будут одновременность образования центров обоих типов. Однако, обеспечивая высокую начальную концентрацию протонов на поверхности пленки  $\text{WO}_3$  (при высоких значениях окрашивающего напряжения и влажности окружающей атмосферы), должно наблюдаться сначала поглощение на поверхностных центрах окраски, количество которых все время доминирует над количеством объемных центров. Один такой предварительный результат приведен на рис. 2 (кривые постепенного возрастания поглощения в процессе окрашивания пленки  $\text{WO}_3$ ). Видно, что в начальный момент окрашивания (кривая 1 на рис. 2) появляется поглощение в области энергии света 1,0—1,8 эВ (возможно, что поверхностные центры окраски), а в дальнейшем — поглощение в ближнем инфракрасном районе спектра около 1 эВ и в синем районе спектра около 2 эВ (кривые 2—6 на рис. 2).

Вопрос об электронной структуре поверхностных центров окраски, а именно: описываются ли они моделью межвалентного переноса, зонного перехода и т. п. будет выяснен в дальнейших исследованиях.

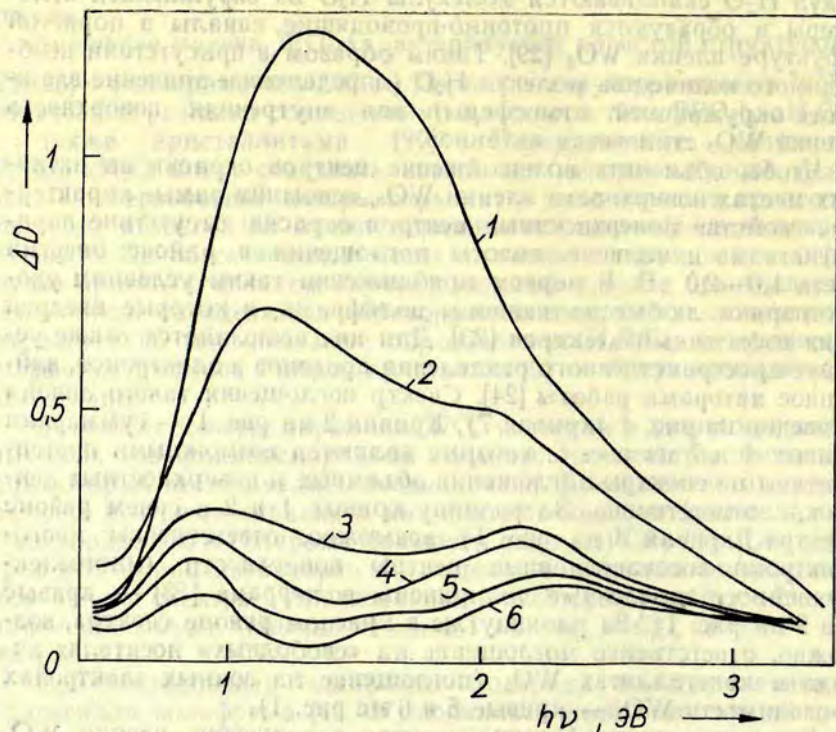


Рис. 2. Изменения оптической плотности электрохромного элемента на основе пленки  $WO_3$  при электроокрашивании на 1—6-й секундах напряжением 3 В, кривые 1—6, соответственно.

### Вывод

Электроокрашивание пленки триоксида вольфрама приводит к образованию водородвольфрамовой бронзы, под которой в рамках двухстадийной модели окрашивания понимаются поверхностные центры окраски (кластеры типа  $[WO_6]_n \cdot xH_2O$ , восстановленные на один электрон) и объемные центры ( $H_xWO_3$  в кристаллитах пленки  $WO_3$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Faughnan B. W., Crandall R. S., Heyman P. M. Electrochromism in  $WO_3$  Amorphous Films. — *RCA Rev.*, 1975, vol. 36, N 1, p. 177—197.
2. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Микис А. П., Пиннис Я. Я., Тифенталс А. Х. Подвижность носителей заряда в трехокиси вольфрама. — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Обнинск, 17—19 октября 1978 г. М., 1978, с. 78—79.

3. Hitchman M. L. Proton Diffusion in Hydrogen Tungsten Bronzes. — *Thin Solid Films*, 1979, vol. 61, p. 341—348.
4. Лусис А. Р. Окислы переходных металлов как материалы с электрически управляемым светопропусканием. — В кн.: Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Материалы межотраслевых научно-техн. конференций, совещаний, семинаров и выставок. М., 1980, ч. 1, с. 17—24.
5. Hurditch R. Electrochromism in Hydrated Tungsten Oxide Films. — *Electronics Lett.*, 1975, vol. 11, N 7, p. 142—144.
6. Paola A. Di, Quarto F. Di, Sunseri C. Electrochromism in Anodically Formed Tungsten Oxide Films. — *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, N 8, p. 1344—1347.
7. Эрлих Ю. И., Анни К. Л., Пальм У. В. Изучение анодного окисления ионов  $\text{NO}_2^-$  на золотом электроде. — *Электрохимия*, 1978 т. 14, № 7, с. 1066—1069.
8. Hollinger G., Duc T. M., Deneuville A. Charge Transfer in Amorphous Colored  $\text{WO}_3$  Films, Observed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. — *Phys. Rev. Lett.*, 1977, vol. 37, N 23, p. 1564—1567.
9. Chang I. F., Gilbert B. L., Sun T. I. Electrochromic Systems for Display Applications. — *J. Electrochem. Soc.*, 1975, vol. 122, N 7, p. 955—962.
10. Кобозев Н. И. Об адсорбционной теории водородного перенапряжения. Избранные труды. М., 1978, т. 2, с. 282—322.
11. Полторацк О. М. Об активных формах катодного водорода и стационарном состоянии поляризуемого катода. — *Ж. физ. химии*, 1952, т. 27, № 4, с. 599—606.
12. Sermon P. A., Bond G. C. Studies of Hydrogen Spillover. Part I. — *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1976, vol. 172, N 3, p. 730—744.
13. Levv R. B., Boudart M. The Kinetics and Mechanism of Spillover. — *J. Catal.*, 1974, vol. 34, p. 304—314.
14. Alquie-Redon A. M., Aldaz A., Lamy C. Anodic Oxidation of Hydrogen on Substoichiometric Tungsten Trioxides. — *Surf. Science*, 1975, vol. 49, p. 627—644.
15. Chevrier J., Siclet G. Preparation Electrochimique de Bronzes et de Tungstene. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, N 7—8, p. 1037—1042.
16. Glemser O., Naumann Ch. Kristallisierte Wolframblauverbindungen; Wasserstoffanalog der Wolframbronzen  $\text{H}_x\text{WO}_3$ . — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, Bd. 265, S. 288—302.
17. Wiseman P. J., Dickens P. G. The Crystal Structure of Cubic Hydrogen Tungsten Bronze. — *J. Solid State Chem.*, 1973, vol. 6, p. 374—377.
18. Wright C. J. Inelastic Neutron Scattering Spectra of the Hydrogen Tungsten Bronze  $\text{H}_{0.4}\text{WO}_3$ . — *J. Solid State Chem.*, 1977, vol. 20, p. 89—92.
19. Zeller H. R., Beveler H. U. Electrochromism and Local Order in Amorphous  $\text{WO}_3$ . — *Appl. Phys.*, 1977, vol. 13, p. 231—237.
20. Shiojiri M., Miyano T., Kaito C. Structure and Crystallization of Very Thin Amorphous  $\text{WO}_3$  Films. — *Jap. J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 17, N 3, p. 567—568.
21. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Пинис Я. Я. Электрохромный эффект в тонких слоях  $\text{WO}_3$ : роль пористости слоев. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 131—141.
22. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р. Электрохромные свойства аморфных тонких слоев триоксида вольфрама. — В кн.: Сборник докладов конференции «Аморфные полупроводники '78». Пардубице, сентябрь 1978 г. Прага, Пардубице, б. г., с. 676—679.
23. Вильдт А. П., Цыганок Л. П. Об электронных спектрах поглощения фосфоровольфрамата. — Депонировано в ВИНТИ, 1975, № 956—75 деп.



24 Crandall R. S., Faughnan B. W. Dynamics of Coloration of Amorphous Electrochromic Films of  $WO_3$  at Low Voltages. — Appl. Phys. Lett., 1976, vol. 28, N 2, p. 95—97.

25. Пиннис Я. Я., Замоздик Т. В., Клеперис Я. Я., Клявинь Я. К., Лусис А. Р., Раманс Г. М. Изменение оптических и электрических свойств тонких слоев триоксида вольфрама при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. — В кн.: Сборник докладов конференции «Аморфные полупроводники '78». Пардубице, сентябрь 1978 г. Прага, Пардубице, 6. г., с. 448—451.

26. Berak J. M., Sienko M. J. Effect of Oxygen Deficiency on Electrical Transport Properties of Tungsten Trioxide Crystals. — J. Solid State Chem., 1970, vol. 2, p. 109—133.

27. Benson J. E., Kohn H. W., Boudart M. On the Reduction of Tungsten Trioxide Accelerated by Platinum and Water. — J. Catal., 1966, vol. 5, p. 307—313.

28. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., 1978. 256 с.

29. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М., 1979. 235 с.

30. Hajimoto Y., Matsushima M., Ogura S. Solid State Electrochromism in  $WO_3$ . — J. Electronic Mat., 1979, vol. 8, N 3, p. 301—310.

31. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977. 171 с.

Статья поступила 5 июня 1980 года.

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Т. В. ЗАМОЗДИК, Я. Я. КЛЕПЕРИС

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследованы вольтамперные и вольтсветопропускные характеристики твердотельных электрохромных элементов на основе аморфных пленок  $WO_3$  с разными диэлектрическими пленками —  $SiO_x$ ,  $MgF_2$  или  $GeO_x$ . Найдено, что различия в вольтамперных характеристиках в основном определяются различиями в химической природе материалов  $SiO_x$ ,  $MgF_2$  и  $GeO_x$  относительно пленки верхнего электрода Au. На основе потенциодинамических кривых отдельных электродов, составляющих электрохромный элемент, сделан вывод, что вид вольтамперных характеристик электрохромного элемента определяется электродными свойствами золотого электрода. Анализ вольтамперных характеристик при циклической работе электрохромного элемента позволяет выявить признаки деградации электрохромного элемента.

### Введение

Проблема создания безызлучательных индикаторов с большой рабочей поверхностью продолжает оставаться актуальной. Многообещающей альтернативой решения этой проблемы является создание устройств на основе электрохромного эффекта [1, 2]. Основной частью таких устройств являются твердотельные электрохромные элементы (ЭХЭ), представляющие собой многослойные покрытия конденсаторного типа. ЭХЭ состоят из двух электродов (один из них должен быть прозрачным) и расположенных между ними пленок электрохромных материалов и ионопроводящих материалов. Электрохромные устройства могут работать как в режиме пропускания, так и в режиме отражения светового потока.

Первые твердотельные ЭХЭ конденсаторного типа создавались с использованием пленки диэлектрика  $SiO_x$  между пленкой  $WO_3$  и пленкой верхнего электрода [1]. При этом пленке  $SiO_x$  была отведена роль диэлектрика, обеспечивающего несимметричную электронную проводимость ЭХЭ, т. е. инжекцию электронов в  $WO_3$  при одной и экстракцию — при другой полярности внешнего поля [1]. Когда стала ясна электронно-ионная природа электрохромного эффекта в пленках  $WO_3$  [3], возникла необходи-

мость интерпретации электроокрашивания ЭХЭ с диэлектрической пленкой  $\text{SiO}_x$ . Было высказано предположение, что напыленные пленки  $\text{WO}_3$  и  $\text{SiO}_x$  пористы и содержат большое количество воды, адсорбированной из окружающей атмосферы [4]. Эта вода в пленках является и источником, и средой переноса ионов — протонов, участвующих в процессе окрашивания (обесцвечивания) ЭХЭ [5].

В настоящее время исследуются различные сочетания ионных проводников и электрохромных материалов [6], однако физический механизм функционирования и причины деградации таких ЭХЭ пока неизвестны. Много внимания уделяется исследованию свойств электрохромных пленок (см. обзор [2]), чего нельзя сказать об ЭХЭ. Электрофизические свойства (вольтамперные и вольтсветопропускные характеристики) ЭХЭ на основе электрохромных пленок  $\text{WO}_3$  также исследовались мало [1, 2]. В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел, исследуя электрофизические свойства ЭХЭ в зависимости от их состава и количества циклов окрашивания—обесцвечивания.

### Получение ЭХЭ и методика их исследования

Структуру исследованных ЭХЭ образуют: электрохромная пленка  $\text{WO}_3$ ; диэлектрическая пленка  $\text{SiO}_x$  или  $\text{MgF}_2$  или  $\text{GeO}_x$ ; полупрозрачный электрод  $\text{Au}$  и прозрачный электрод  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 1, а). Для одновременного снятия вольтамперных и вольтсветопропускных характеристик (ВАХ и ВПХ, соответственно) использована специальная установка (рис. 1, б). Напряжение развертки в виде пилообразного сигнала от генератора 1 подавалось на ЭХЭ 2 и на ось  $x$  двухкоординатных регистрирующих приборов 6 и 7. Скорость развертки напряжения — 0,1 В/с. Направление оси  $x$  соответствовало полярности напряжения, приложенного к верхнему электроду ЭХЭ  $\text{Au}$ . Напряжение на сопротивлении  $R_{3T}$  пропорционально току в цепи ЭХЭ и регистрировалось прибором 6. Изменение светопропускания ЭХЭ соответствует напряжению на сопротивлении  $R_T$  и обусловлено изменением тока в цепи ФЭУ 5, который освещался лампой накаливания 3 через монохроматор 4 и ЭХЭ 2. Монохроматором 4 выделялся лучок света длиной волны 1032 нм, соответствующей максимуму полосы поглощения окрашенных пленок  $\text{WO}_3$ .

Потенциодинамические кривые отдельных пленок  $\text{WO}_3$  на  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Au}$  на стекле сняты со скоростью развертки потенциала 0,1 В/с с помощью потенциостата П-5848 в 1,0 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  относительно насыщенного каломельного электрода.

В качестве подложек для ЭХЭ использовались стекла, покрытые пленкой прозрачного электрода  $\text{In}_2\text{O}_3$  толщиной около 1 мкм. Электрохромные пленки триоксида вольфрама  $\text{WO}_3$  толщиной  $\approx 1$  мкм получали методом термического испарения в ва-

кууме порошка  $WO_3$  марки ч. д. а. При этом давление остаточных газов в камере испарения составляло  $0,013$  Па, температура подложки —  $200^\circ\text{C}$ , температура испарителя —  $1200^\circ\text{C}$ , скорость осаждения пленки —  $100 \text{ \AA}/\text{мин}$ . На пленку  $WO_3$  осаждали пленку  $SiO_x$  ( $1 < x < 2$ ) или  $MgF_2$ , или  $GeO_x$  ( $1 < x < 2$ ) толщиной  $1000 \text{ \AA}$  и пленку верхнего электрода  $Au$  толщиной около  $500 \text{ \AA}$ .

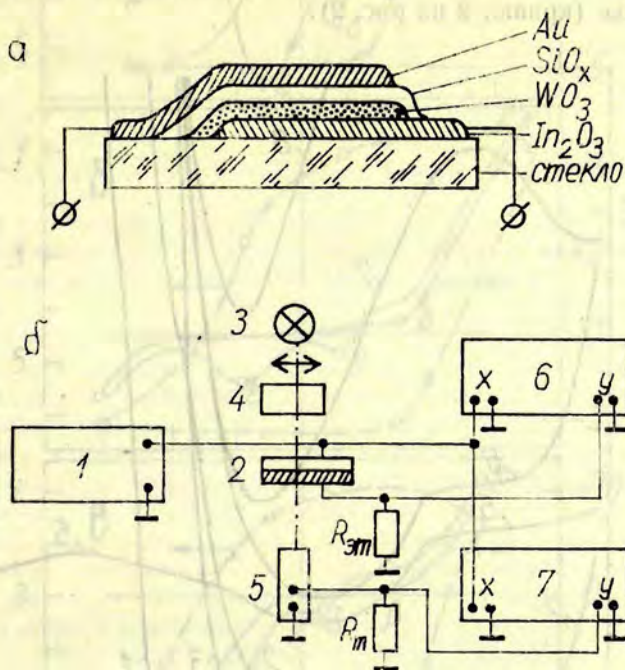


Рис. 1. Структура ЭХЭ (а) и блок-схема установки для снятия ВАХ и ВПХ (б):

1 — генератор пилообразного напряжения, 2 — ЭХЭ, 3 — лампа накаливания, 4 — монохроматор, 5 — ФЭУ, 6, 7 — двухкоординатные регистрирующие приборы.

Оптические спектры поглощения электрохромного элемента и составляющих его слоев, нанесенных на кварцевые подложки, снимали на спектрофотометре АСТА-MVII.

Циклирование ЭХЭ проводили на автоматической установке. При этом определялся период окрашивания и обесцвечивания, соответствующий изменению оптической плотности ЭХЭ в белом свете на  $0,35$ .

## Результаты и их обсуждение

Начальное светопропускание для данной структуры ЭХЭ не превышает 30% в белом свете. Оно главным образом определяется полупрозрачной пленкой электрода Au (рис. 2). При окрашивании импульсом напряжения 3 В длительностью 0,5 с в спектре поглощения ЭХЭ появляется выраженная полоса поглощения с максимумом в ближнем ИК-районе около 1,2 эВ (кривая 7 на рис. 2). Повышение напряжения приводит к более интенсивной окраске (кривая 8 на рис. 2).

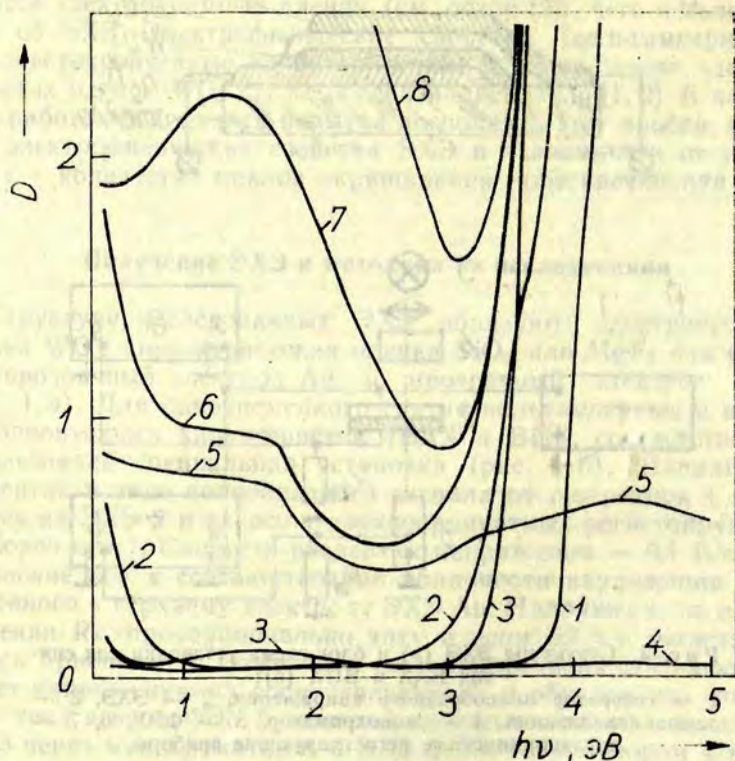


Рис. 2. Величины оптической плотности пленок, составляющих ЭХЭ и самого ЭХЭ в целом.

1 — стеклянная подложка, 2 — пленка  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 3 — пленка  $\text{WO}_3$ , 4 — пленка  $\text{SiO}_x$ , 5 — пленка Au, 6 — ЭХЭ в исходном состоянии, 7 — ЭХЭ, окрашенный напряжением 3 В, 8 — ЭХЭ, окрашенный напряжением 4 В.

Вольтамперные и вольтсветопропускные характеристики. ВАХ и ВПХ для ЭХЭ с диэлектрическими пленками  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{MgF}_2$  и  $\text{GeO}_x$  имеют следующие общие свойства (рис. 3):

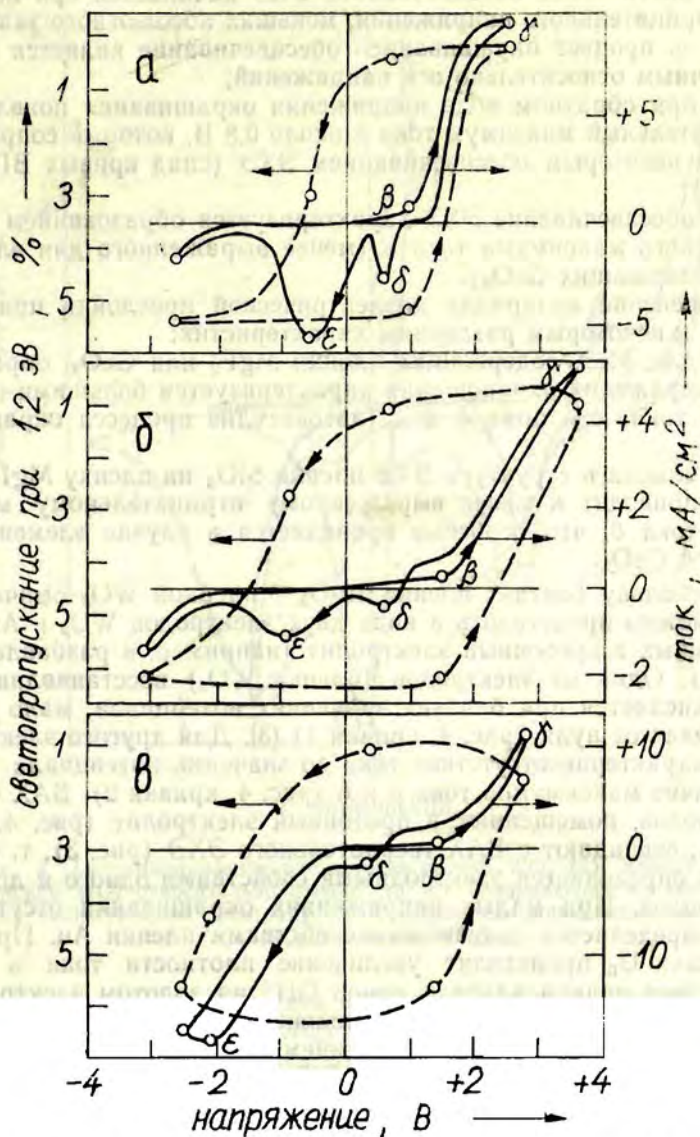


Рис. 3. ВАХ и ВПХ для ЭХЭ с пленками  $\text{SiO}_x$  — а,  $\text{MgF}_2$  — б,  $\text{GeO}_x$  — в.

- а) окрашивание ЭХЭ начинается при положительном напряжении, превышающем некоторое пороговое напряжение  $U_{\text{п}} \cong 1$  В;  
 б) обесцвечивание ЭХЭ начинается при обратном ходе положительного напряжения, когда  $U < U_{\text{п}}$ ;

в) интенсивное обесцвечивание ЭХЭ начинается при величинах отрицательного напряжения, меньших абсолютного значения  $U_{\text{п}}$ , т. е. процесс окрашивания—обесцвечивание является асимметричным относительно оси напряжений;

г) при обратном ходе напряжения окрашивания появляется отрицательный максимум тока  $\delta$  около 0,8 В, который сопровождается некоторым обесцвечиванием ЭХЭ (спад кривых ВПХ на рис. 3);

д) обесцвечивание ЭХЭ характеризуется образованием отрицательного максимума тока  $\varepsilon$  (менее выраженного для элементов, содержащих  $\text{GeO}_x$ ).

Изменение материала диэлектрической прослойки приводит также к некоторым различиям характеристик:

— для ЭХЭ, содержащих пленки  $\text{MgF}_2$  или  $\text{GeO}_x$ , обратный ход напряжения окрашивания характеризуется большими значениями тока, чем прямой ход (автокатализ процесса окрашивания);

— замена в структуре ЭХЭ пленки  $\text{SiO}_x$  на пленку  $\text{MgF}_2$  или  $\text{GeO}_x$  приводит к менее выраженному отрицательному максимуму тока  $\delta$ , что особенно проявляется в случае элементов с пленкой  $\text{GeO}_x$ .

Поскольку контакт пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  с пленкой  $\text{WO}_3$  омический, ЭХЭ можно представить в виде двух электродов  $\text{WO}_3$  и  $\text{Au}$ , погруженных в протонный электролит (например, в разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Один из электродов (пленка  $\text{WO}_3$ ) восстанавливается или окисляется при близких значениях потенциала, мало отличающихся от нуля (рис. 4, кривая 1) [3]. Для другого электрода ( $\text{Au}$ ) характерно отсутствие тока до значений потенциала  $-1$  В и наличие максимумов тока  $\beta$  и  $\delta$  (рис. 4, кривая 2). ВАХ обоих электродов, помещенных в протонный электролит (рис. 4, кривая 3), совпадают с ВАХ твердотельного ЭХЭ (рис. 3), т. е. ток в ЭХЭ определяется электродными свойствами одного и другого электродов. При малых напряжениях окрашивания отсутствие тока определяется пассивными свойствами пленки  $\text{Au}$ . При напряжении  $U_{\text{п}}$  происходит увеличение плотности тока в ЭХЭ вследствие начала разряда ионов  $\text{OH}^-$  на золотом электроде и образование гидроксидного комплекса золота [7] (максимум тока  $\beta$  на рис. 3 и 4). С увеличением плотности тока также начинается восстановление пленки  $\text{WO}_3$ , т. е. начинается ее окрашивание (участок ВАХ  $\beta$ — $\gamma$  на рис. 3). При обратном ходе напряжения окрашивания разлагается гидроксидный комплекс золота [7], этому процессу соответствует максимум тока  $\delta$  на рис. 3 и 4). Обесцвечивание ЭХЭ характеризуется окислением окрашенной пленки  $\text{WO}_3$  (максимум тока  $\varepsilon$  на рис. 3 и 4). Можно заключить, что появление минимального тока в ЭХЭ ведет к появлению окрашивания или обесцвечивания ЭХЭ (изменение кривых ВПХ на рис. 3) и полностью определяется электродными свойствами золотого электрода.

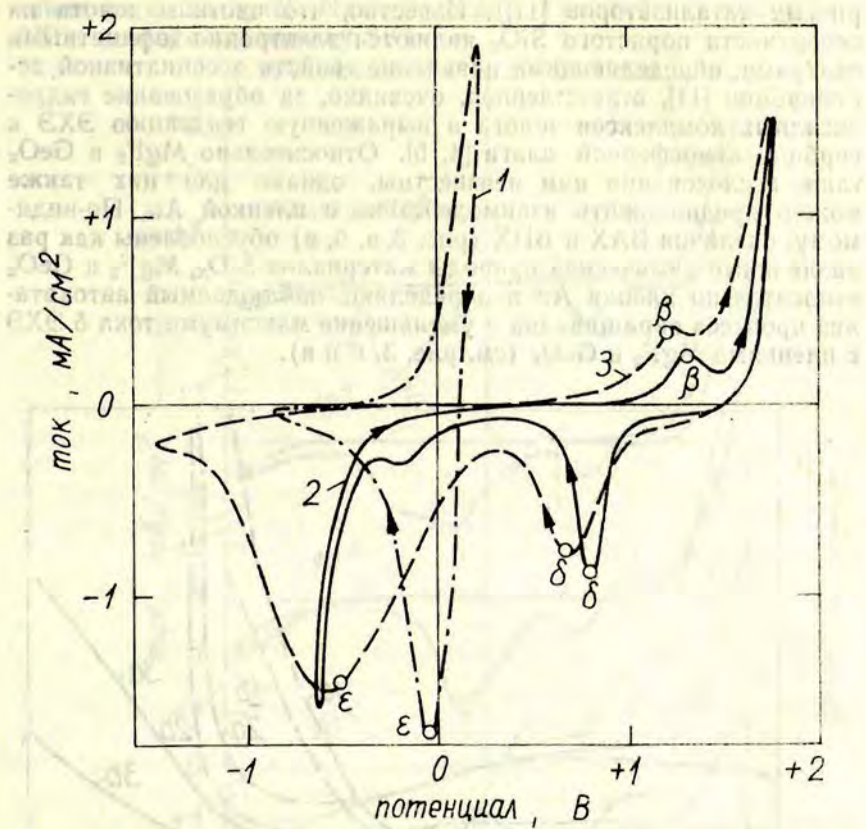


Рис. 4. Потенциодинамические кривые пленки  $WO_3$  (1), пленки Au (2) и пленки  $WO_3$  относительно пленки Au (3) (направления на осях координат соответствуют электроду Au и обращены относительно электрода  $In_2O_3$  с пленкой  $WO_3$ ).

**Влияние диэлектрических пленок на работу электрохромного элемента.** Пленки  $SiO_x$ ,  $MgF_2$ ,  $GeO_x$ , полученные термическим испарением в вакууме, как правило, пористые [8]. Однако, насколько нам известно, отсутствуют исследования о протонной проводимости в таких веществах, хотя о влагосодержании пленок  $SiO_x$  и  $GeO_x$  упоминалось [9, 10]. Можно предположить, что и пленка  $MgF_2$  адсорбирует воду, поскольку ЭХЭ с пленкой  $MgF_2$  обладают свойствами, аналогичными свойствам ЭХЭ с пленками  $SiO_x$  или  $GeO_x$ .

В нашем случае в структуре ЭХЭ пористые пленки  $SiO_x$ ,  $MgF_2$  или  $GeO_x$  покрыты пленкой верхнего электрода Au и можно предполагать, что определенное количество частиц золота встраивается в эти пленки (аналогично, как в случае по-



ристых катализаторов [11]). Известно, что частицы золота на поверхности пористого  $\text{SiO}_2$  являются электронно-дефицитными центрами, определяющими появление свойств ассоциативной хемосорбции [11], ответственной, очевидно, за образование гидроксидных комплексов золота и выраженную тенденцию ЭХЭ к сорбции атмосферной влаги [4, 5]. Относительно  $\text{MgF}_2$  и  $\text{GeO}_x$  такие исследования нам неизвестны, однако для них также можно предположить взаимодействие с пленкой Au. По-видимому, различия ВАХ и ВПХ (рис. 3, а, б, в) обусловлены как различиями химической природы материалов  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{MgF}_2$  и  $\text{GeO}_x$  относительно пленки Au и определяют наблюдаемый автокатализ процесса окрашивания и уменьшение максимума тока  $\delta$  ЭХЭ с пленками  $\text{MgF}_2$  и  $\text{GeO}_x$  (см. рис. 3, б и в).

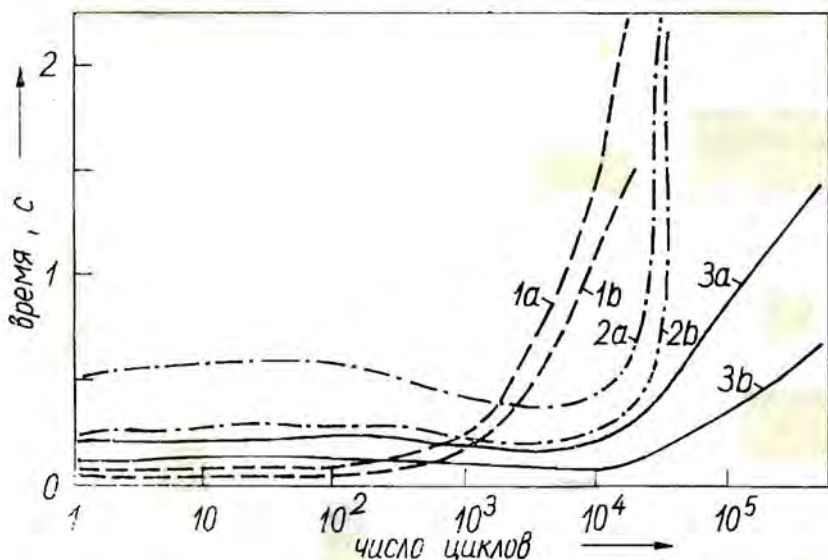


Рис. 5. Период окрашивания (кривые а) и обесцвечивания (кривые б) с изменением оптической плотности ЭХЭ на 0,35 при напряжении 3 В.  
1 — ЭХЭ с пленкой  $\text{GeO}_x$ ; 2 — с пленкой  $\text{MgF}_2$ ; 3 — с пленкой  $\text{SiO}_x$ .

**Циклическая работа электрохромного элемента и его деградация.** При циклической работе окрашивание—обесцвечивание ЭХЭ после определенного количества циклов ( $10^3$ — $10^4$ ) наблюдается увеличение длительности цикла (период окрашивания и обесцвечивания — рис. 5). Это признак деградации ЭХЭ — потеря способности к окрашиванию или обесцвечиванию под воздействием электрического тока. Можно выделить два вида деградации: при работе ЭХЭ в циклическом режиме окрашивание—обесцвечивание и деградация ЭХЭ от времени (после хра-

нения их на воздухе). Нами исследован первый вид деградации ЭХЭ, содержащих пленку  $\text{SiO}_x$ .

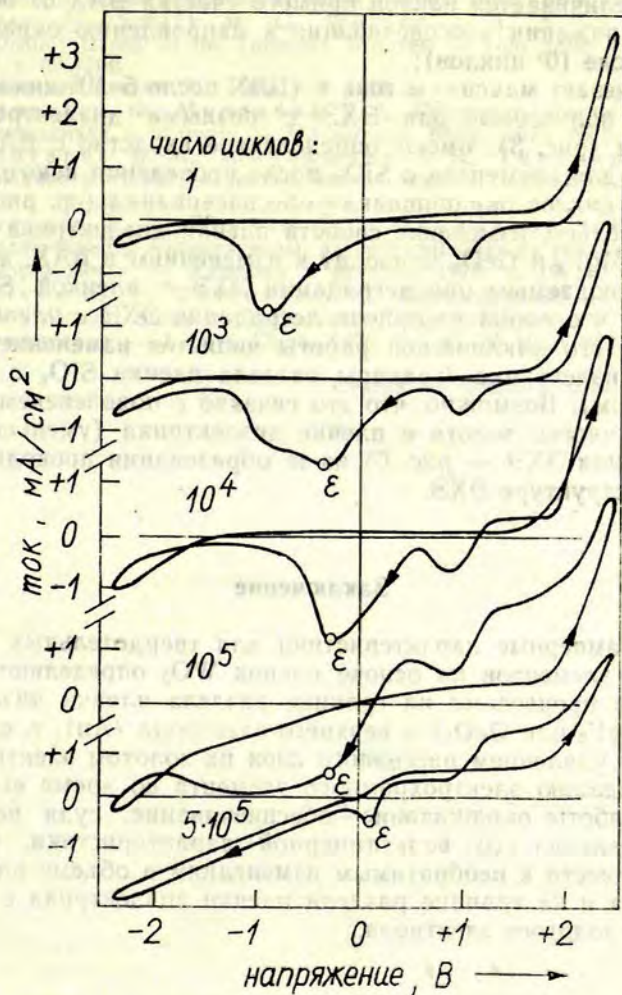


Рис. 6. ВАХ для ЭХЭ после 1;  $10^3$ ;  $10^4$ ;  $10^5$  и  $5 \cdot 10^5$  циклов работы окрашивание—обесцвечивание.

После определенного количества циклов окрашивание—обесцвечивание в ВАХ появляются следующие изменения (рис. 6):

а) максимум тока обесцвечивания  $\epsilon$  расплывается и смещается в сторону меньших значений напряжений (ВАХ после  $10^3$  циклов);

б) «повышается» кривая обратного хода напряжения окра-

шивания к большим значениям тока положительного направления (ВАХ после  $10^4$  циклов);

в) увеличивается наклон прямого участка ВАХ от обратного хода напряжения обесцвечивания к направлению окрашивания (ВАХ после  $10^5$  циклов);

г) исчезает максимум тока  $\epsilon$  (ВАХ после  $5 \cdot 10^5$  циклов).

ВАХ, полученные для ЭХЭ с разными диэлектрическими пленками (рис. 3), имеют определенное сходство с ВАХ, полученными для элементов с  $\text{SiO}_x$  после проведения некоторого количества циклов окрашивания—обесцвечивания (ср. рис. 3 и 6). Следовательно, изменение свойств пленки диэлектрика (замена  $\text{SiO}_x$  на  $\text{MgF}_2$  и  $\text{GeO}_x$  приводит к изменениям в ВАХ, аналогичным наблюдаемым при деградации ЭХЭ с пленкой  $\text{SiO}_x$ . Это означает, что одной из причин деградации ЭХЭ с пленкой  $\text{SiO}_x$  во время его циклической работы является изменение свойств пленки диэлектрика (границы раздела пленки  $\text{SiO}_x$  с золотым электродом). Возможно, что это связано с появлением коллоидальных частиц золота в пленке диэлектрика (уменьшение сопротивления ЭХЭ — рис. 6) из-за образования проводящих каналов в структуре ЭХЭ.

## Заключение

Вольтамперные характеристики для твердотельных электрохромных элементов на основе пленок  $\text{WO}_3$  определяются электродными процессами на границе раздела пленки диэлектрика ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{MgF}_2$  или  $\text{GeO}_x$ ) и верхнего электрода (Au), т. е. образованием и удалением пассивного слоя на золотом электроде.

Деградацию электрохромного элемента во время его циклической работы окрашивание—обесцвечивание, судя по характеру изменения его вольтамперной характеристики, частично можно отнести к необратимым изменениям в объеме пленки диэлектрика и на границе раздела пленки диэлектрика с пленкой верхнего золотого электрода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S. K. Some Aspects of Electrochromic Display Systems. — In: App. Conf. of SSD. New York, 1974, p. 12—15.

2. Электрохромные индикаторы (обзор). — Радиоэлектроника за рубежом, 1977, № 23, с. 17—35.

3. Faughnan B. W., Crandall R. S., Heyman P. M. Electrochromism in  $\text{WO}_3$  Amorphous Films. — RCA Rev., 1975, vol. 38, N 1, p. 177—197.

4. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р. Электрохромные свойства аморфных тонких слоев трехокси вольфрама. — В кн.: Сборник докладов конференции «Аморфные полупроводники '78», Пардубице, сентябрь 1978 г. Прага, Пардубице, б. г., с. 676—679.

5. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р., Пиннис Я. Я. Электрохромный эффект в тонких слоях  $WO_3$ : роль пористости слоев. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с. 130—138.
6. Green M., Smith W. C., Weiner J. A. A Thin Film Electrochromic Display Based on the Tungsten Bronzes. — *Thin Solid Films*, 1976, vol. 38, N 1, p. 89—100.
7. Справочник химика. М., 1965, т. 3. 1008 с.
8. Первеев А. Ф., Муранова Т. А. Пористость тонких слоев, полученных нанесением в вакууме. — *Оптико-мех. пром.*, 1973, № 2, с. 73—74.
9. Золотарев В. М., Широкина З. В., Тихомиров Г. П. Влагосодержание и структура тонких пленок окислов. — *Оптико-мех. пром.*, 1974, № 10, с. 24—28.
10. Киселев В. Ф., Петров А. С., Прудников Р. В. О механизме фотодиссоциации молекул воды, адсорбированных на реальной поверхности полупроводника. — *Кинетика и катализ*, 1978, т. 19, с. 1593—1599.
11. Galvagno S., Pappavano G. Chemical Reactivity of Supported Gold. A Structural Study by Small-Angle X-Ray Scattering and X-Ray Absorption Spectroscopy. — *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, № 19, p. 2527—2538.

Статья поступила 5 июня 1980 года.

Выводы

Выводы  
1. В процессе электрохромного окисления тонких слоев  $WO_3$  в вакууме образуются пористые структуры, которые способствуют увеличению скорости и глубины окисления.  
2. Пористость тонких слоев  $WO_3$  увеличивается с увеличением времени электрохромного окисления.  
3. Пористость тонких слоев  $WO_3$  увеличивается с увеличением температуры электрохромного окисления.  
4. Пористость тонких слоев  $WO_3$  увеличивается с увеличением толщины тонких слоев  $WO_3$ .

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. БРИШКА, О. А. РОДЕ, А. В. ХОФМАРКА  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проведено сравнение спектров светопоглощения фотоэлектрохромных и электрохромных элементов, сравнение динамических вольтамперных и вольт-светопропускных характеристик фотоэлектрохромных элементов при разных уровнях освещенности, сравнение кривых кинетики изменения силы тока и светопропускания при подаче на образец импульса напряжения для фотоэлектрохромных и электрохромных элементов. Рассмотрены также кривые почернения фотоэлектрохромных элементов при разных уровнях освещенности.

Установлено, что фоторезистивный слой действует только как управляемый светом электрический ключ, непосредственно не влияя на ионные процессы в фотоэлектрохромных элементах. Установлено также, что при освещении  $E > E_{\text{крит}}$  не соблюдается закон взаимозаменяемости.

### Введение

Возможность записи изображения светом, используя электрохромный материал в сочетании с фоторезистивным слоем в конденсаторной структуре  $\text{SnO}_2|\text{CdS}|\text{WO}_3|\text{Au}$ , впервые была предложена Дебом [1]. Однако в его системе невозможно было осуществить стирание записанной информации электрическим током. Объединив предложенную Дебом структуру со структурой полученных нами [2] электрохромных элементов, созданы фотоэлектрохромные элементы, в которых запись и стирание информации обуславливается освещением и одновременно напряжением определенной полярности. В литературе анализ функционирования таких устройств преобразования информации до сих пор не дан. В настоящей работе мы рассматриваем некоторые электрические и оптические характеристики фотоэлектрохромных элементов.

### Методика исследований

Спектры поглощения электрохромных и фотоэлектрохромных элементов измеряли автоматическим спектрофотометром АСТА-

MVII. Для определения светочувствительности использовали ксеноновую лампу, светофильтры со спектром светопропускания, близким к спектру фоточувствительности кристаллического CdS [3], стандартную термодару Е-5.

Динамические вольтамперные и вольтсветопропускные характеристики (ВАХ и ВПХ, соответственно) снимали, используя двухкоординатные самопишущие потенциометры, X-координата которых подключалась параллельно образцу, а на Y-координату подавали падение напряжения с последовательно образцу включенного эталонного сопротивления (для ВАХ) и падение напряжения на эталонном сопротивлении в цепи фотоэлектронного умножителя (для ВПХ) при развертке пилообразного напряжения. Фотоэлектрохромный элемент освещали вольфрамовой лампой накаливания, освещенность измеряли селеновым фотоэлементом. Прошедший через образец и монохроматор свет падал на фотоэлектронный умножитель для измерения светопропускания. Изменение светопропускания регистрировали при постоянной длине волны  $\lambda = 1,0$  мкм, т. е. в максимуме наведенной электрическим током полосы поглощения  $WO_3$  [4].

Кривые кинетики окрашивания и обесцвечивания электрохромных и фотоэлектрохромных элементов соответствуют изменениям силы тока и светопропускания при  $\lambda \cong 1,0$  мкм во времени при подаче на образец импульса напряжения соответствующей полярности.

Все измерения проведены при комнатной температуре на воздухе (влажность 40%).

### Результаты и их обсуждение

Изменение оптической плотности фотоэлектрохромного элемента в видимой области спектра (рис. 1) обуславливает наведенная электрическим током широкая полоса поглощения с максимумом в инфракрасной области, простирающая в сторону меньших длин волн придает окрашенному элементу черную окраску. Черную окраску фотоэлектрохромных элементов в отличие от темно-синей окраски электрохромных элементов можно объяснить поглощением света с  $\lambda < 500$  нм фоторезистивным слоем. Предполагается, что различия в спектрах абсорбции света неокрашенных электрохромных и фотоэлектрохромных элементов при  $\lambda = 600-1000$  нм связаны с интерференцией света в тонкопленочной структуре элементов.

ВАХ и ВПХ, снятые в динамическом режиме работы фотоэлектрохромного элемента (рис. 2), сходны с ВАХ и ВПХ электрохромных элементов [5] и отображают протекание электрохимических реакций в тонкопленочной многослойной структуре элемента. Окрашивание и обесцвечивание обуславливает реакция [4, 6]:

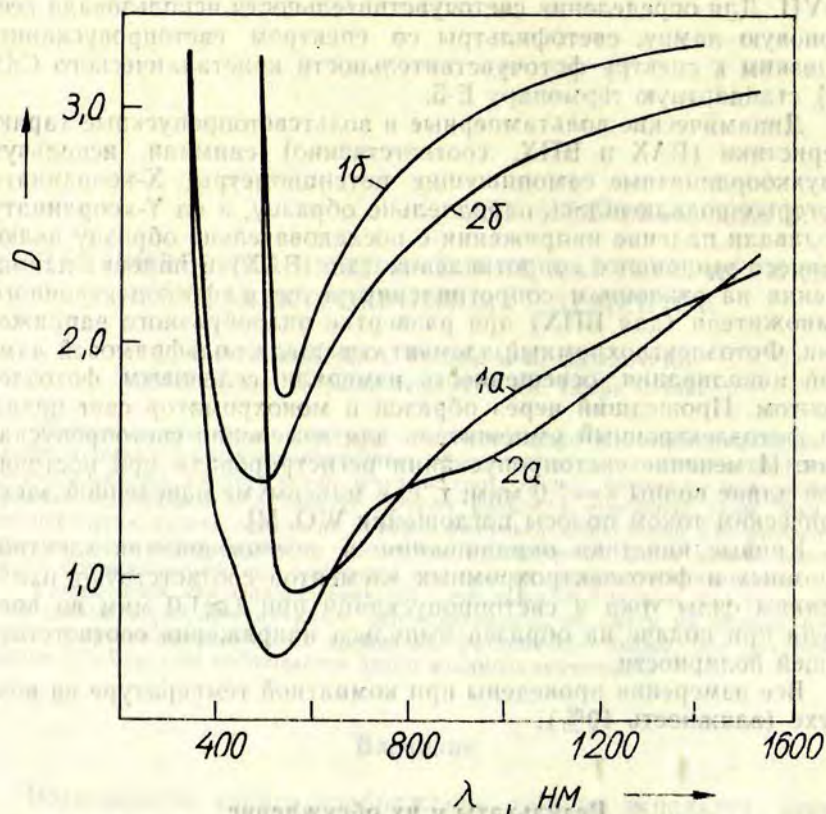
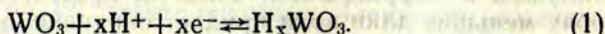


Рис. 1. Спектры поглощения фотоэлектрохромного элемента (1, а и 1, б) и электрохромного элемента (2, а и 2, б). D — оптическая плотность в неокрашенных (1, а; 2, а) и в окрашенных (1, б; 2, б) элементах. Толщина слоя  $WO_3$  (d) в элементах  $\approx 1,0$  мкм.



Источником и средой переноса  $H^+$  является адсорбированная элементом атмосферная влага [5, 6]. Увеличение силы тока (соответственно эффективности окрашивания) при одних и тех же напряжениях с увеличением освещенности показывает действие света на фотоэлектрохромный элемент. Однако положения характерных изгибов ВАХ меняются мало. Из этого видно, что назначение фоторезистивного слоя заключается в исполнении им роли управляемого светом электронного ключа и что непосредственного влияния на протекание реакции (1) фоторезистивный слой не оказывает.

Об этом свидетельствуют также результаты исследования кинетики окрашивания и обесцвечивания электрохромных и фото-

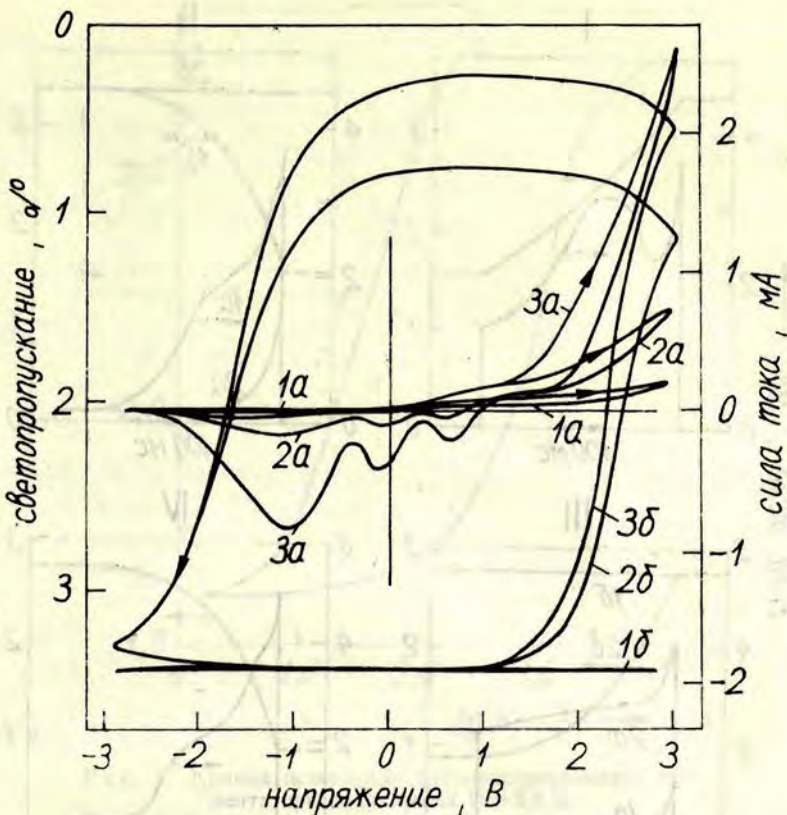


Рис 2. Вольтамперные (1, а; 2, а; 3, а) и вольтсветопропускные (1, б; 2, б; 3, б) характеристики фотоэлектрохромных элементов. 1, а; 1, б — при  $E=0$  лк (элемент не освещен); 2, а; 2, б —  $E=100$  лк; 3, а; 3, б —  $E=500$  лк.

электрохромных элементов (рис. 3). Форму кривых кинетики функционирования электрохромных и фотоэлектрохромных элементов, как и форму ВАХ, определяют электрохимические реакции в тонкопленочной многослойной структуре элемента. Предполагается, что кинетику обесцвечивания (рис. 3; II, IV) обуславливает пространственный заряд протонов, как было показано в работе [7].

Кривые почернения  $D=f(\lg H)$ , где  $H=Et$ ;  $E$  — освещенность (лк),  $t$  — время (с), построенные из кривых кинетики окрашивания фотоэлектрохромного элемента (рис. 4), показывают, что при освещении  $E > E_{\text{крит}}$  не соблюдается закон взаимозаменяемости (кривые смещаются по оси абсцисс в сторону больших экспозиций) при увеличении освещенности. Это воз-



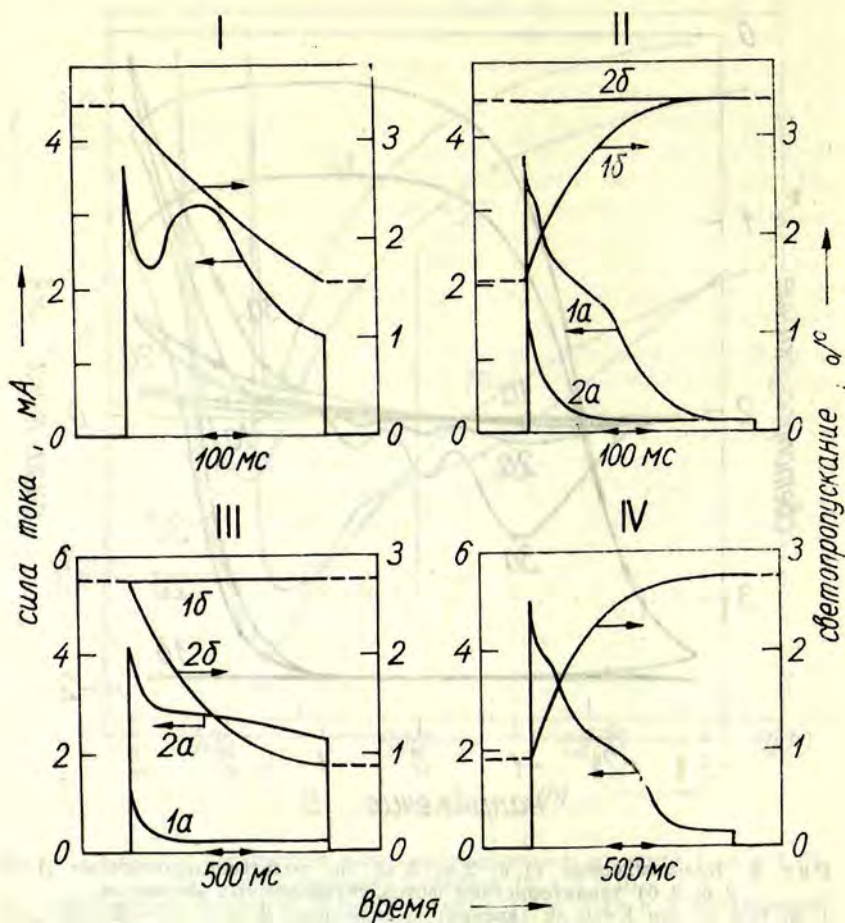


Рис. 3. Кривые кинетики окрашивания (I, III) и обесцвечивания (II, IV) для электрохромных элементов (I, II) и фотоэлектрохромных элементов (III, IV) при напряжении  $U=3,0$  В, при освещенности  $E=500$  лк. В случае III — 1а, 1б  $E=0$  лк (элемент не освещен).

можно по двум причинам: во-первых, когда сопротивление фоторезистивного слоя стремится к постоянной величине и, во-вторых, когда сопротивление фоторезистивного слоя становится на много меньше сопротивления остальной композиции элемента. Определенные с использованием вышеприведенных кривых функциональные параметры фотоэлектрохромных элементов при  $U=3$  В,  $E=500$  лк,  $\Delta D=1,0$  составляют:

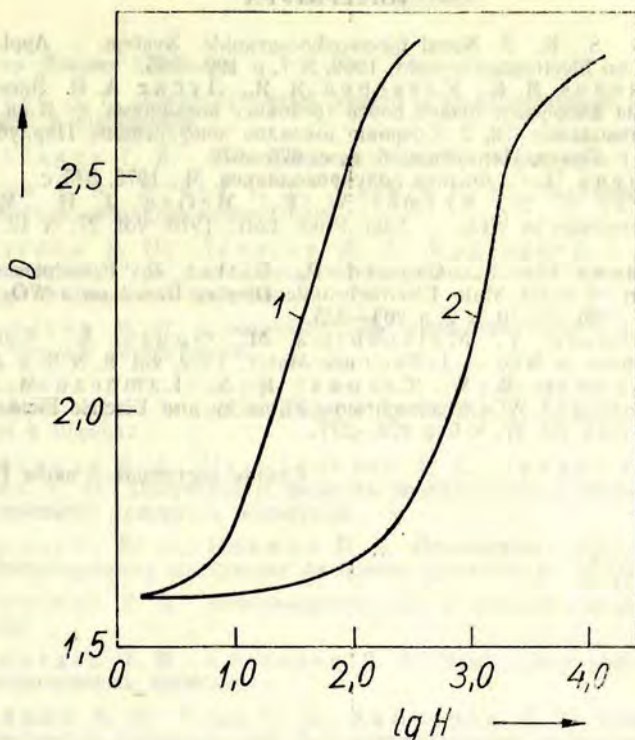


Рис. 4. Кривые почернения фотоэлектрохромного элемента при напряжении  $U=3,0$  В.

$D$  — оптическая плотность;  $H=Et$  — количество освещения. 1 —  $E=50-200$  лк; 2 —  $E=800$  лк.

светочувствительность  $S \approx 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>,  
 электрическая энергия  $Q \approx 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>,  
 время записи и стирания  $\tau=1-5$  с,  
 напряжение управления  $U=2-10$  В.

### Выводы

Окрашивание и обесцвечивание фотоэлектрохромных элементов обуславливает реакция восстановления—окисления  $WO_3$  (1). Тонкопленочный фоторезистивный слой является только управляемым светом электронным ключом и непосредственно не влияет на ионные процессы, протекающие в фотоэлектрохромном элементе.

Фотоэлектрохромные элементы могут быть использованы в устройствах со световым управлением, как, например, бессеребряный аналог фотопластины многократного использования, как устройство динамической памяти, где считывание записанной информации возможно и оптически, и электрически.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S. K. A Novel Electrophotographic System. — Appl. Optics. Supplement on Electrophotography, 1969, N 7, p. 192—195.
2. Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я., Лусис А. Р. Электрохромные свойства аморфных тонких слоев трехокси вольфрама. — В кн.: Аморфные полупроводники '78, 2. Сборник докладов конференции. Пардубице, сентябрь 1978 г. Прага, Пардубице, б. г., с. 676—679.
3. Киреев П. С. Физика полупроводников. М., 1975. 545 с.
4. Hersh H. N., Kramer W. E., McGee J. H. Mechanism of Electrochromism in  $WO_3$ . — Appl. Phys. Lett., 1975, vol. 27, N 12, p. 646—648.
5. Deneuville A., Gerard P., Billat R. Principles and Operation of an all Solid State Electrochromic Display Based on a- $WO_3$ . — Thin Solid Films, 1980, vol. 70, N 2, p. 203—223.
6. Hajimoto Y., Matsushima M., Ogura S. Solid State Electrochromism in  $WO_3$  — J. Electronic Mater., 1979, vol. 8, N 3, p. 301—309.
7. Faughnan B. W., Crandal R. S., Lampert M. A. Model for the Bleaching of  $WO_3$  Electrochromic Films by and Electric Field. — Appl. Phys. Lett., 1975, vol. 27, N 5, p. 275—277.

Статья поступила 3 июля 1980 года.

## СОДЕРЖАНИЕ

Гунар Янович Слайдинь . . . . .	3
Лусис А. Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение . . . . .	13
Слайдинь Г. Я. Электрохимия оксидных электродов . . . . .	38
Укше Е. А., Букун Н. Г., Бакаев В. А. Сверхионная проводимость в оксидных электролитах . . . . .	53
Круглов В. И., Денисов Е. П., Краевский С. Л. Электронная структура электрохромных аморфных пленок триоксида вольфрама и триоксида молибдена . . . . .	66
Широков М. И. О низкочастотной диэлектрической восприимчивости твердых диэлектриков . . . . .	86
Клявинь Я. К., Габрусенок Е. В., Пиннис Я. Я. Электрохромный эффект в тонких пленках триоксида вольфрама: состояние воды в пленках . . . . .	94
Вейспалс А. А., Патмалниекс А. А., Раманс Г. М., Кимене Г. О. Получение и свойства эпитаксиальных слоев нестехиометрического триоксида вольфрама . . . . .	109
Лагздонс Ю. Л., Цикмач П. Д. Исследование центров окраски в электрохромных материалах на основе триоксида вольфрама . . . . .	117
Клеперис Я. Я. Электроокрашивание в пленках триоксида вольфрама . . . . .	128
Замоздик Т. В., Клеперис Я. Я. Электрофизические свойства электрохромных элементов . . . . .	137
Бришка А. А., Роде О. А., Хофмарка А. В. Электрические и оптические характеристики фотоэлектрохромных элементов . . . . .	148

149 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 149

150 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 150

151 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 151

152 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 152

153 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 153

154 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 154

155 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 155

156 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 156

157 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 157

158 Лусис А. А., Фадеева Т. В. Электрохромные материалы на основе оксидов металлов. 158

**ОКСИДНЫЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Межвузовский сборник научных трудов

Редакторы А. Лусис, Т. Фадеева  
 Технический редактор А. Стурите  
 Корректор М. Дреймане

Сдано в набор 05.10.81. Подписано к печати 28.12.81. ЯТ 11504. Формат 60×90/16. Бумага писчая. Литературная гарнитура. Высокая печать. 10 физ. печ. л. 8,0 уч.-изд. л. 9,3 усл. печ. л. Тираж 600 экз. Цена 80 к. Заказ № 7836.

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

Отпечатано в Валмиерской типографии «Лиезма» Государственного комитета Латвийской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 228600, г. Валмiera, ул. А. Упита, 7.

80563

LU bibliotéka



958024710

407

