

Министерство высшего и среднего специального

образования Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного знамени государственный
университет им. Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

На правах рукописи

УДК 539.216+546.78'21

ЦИКМАЧ Петр Донатович

ЭЛЕКТРОХРОМИЗМ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ТРИОКСИДЕ ВОЛЬФРАМА

01.04.07 - физика твердого тела

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

А. Р. ЛУСИС

Рига - 1985

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМ- КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (обзор литературы)	14
I.1. Атомарное строение кристаллических и некристаллических соединений	14
I.1.1. Кристаллические соединения	14
I.1.1.1. Оксиды	14
I.1.1.2. Вольфрамевые бронзы	23
I.1.1.3. Вольфраматы	26
I.1.1.4. Оксигидраты триоксида вольфрама	29
I.1.2. Некристаллические соединения	32
I.1.2.1. Стекла, содержащие триоксид вольфрама	32
I.1.2.2. Аморфные пленки триоксида вольфрама	36
I.2. Природа электрохромного эффекта в вольфрам-кислородных соединениях	40
I.2.1. Явление внедрения ионов	41
I.2.2. Взаимосвязь электросптических характеристик	45
I.2.3. Электрохромный эффект в пленках триоксида вольфрама разного строения	47
I.2.4. Влияние примеси Mo на электрохромные свойства триоксида вольфрама	50

I.3.	Электрохромный эффект с точки зрения электронного строения вольфрам-кислородных соединений и проблема локализации носителей заряда в триоксиде вольфрама	52
I.3.1.	Электронное строение	52
I.3.1.1.	Расчеты электронной структуры ..	52
I.3.1.2.	Фотоэлектронные спектры	59
I.3.2.	Оптические свойства	64
I.3.3.	Электропроводность	69
I.3.4.	Электронный парамагнитный резонанс	73
I.3.5.	Статическая магнитная восприимчивость ...	78
I.4.	Выводы по обзору литературы и формулировка диссертационной работы	79
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ		84
2.1.	Получение монокристаллических, поликристаллических и аморфных материалов	86
2.1.1.	Кристаллы триоксида вольфрама	86
2.1.2.	Поликристаллы триоксида вольфрама с примесью молибдена	86
2.1.3.	Тонкие пленки триоксида вольфрама	87
2.1.4.	Получение электрохромной системы на основе триоксида вольфрама	88
2.1.5.	Синтез стекол	89
2.1.6.	Получение оксигидратов вольфрама	92
2.2.	Методика экспериментов	93
2.2.1.	Исследование состава и структуры материалов	93

2.2.2.	Оптические измерения	94
2.2.3.	Измерение спектров ЭПР	94
2.2.4.	Исследования статической магнитной восприимчивости	96
2.2.5.	Химический анализ содержания восстановленных ионов вольфрама	101
2.3.	Окрашивание аморфных и поликристаллических материалов	102
2.3.1.	Электрохимически	102
2.3.2.	Химически	102
2.3.3.	Облучением УФ лампой	103
2.3.4.	В атмосфере водорода	103
ГЛАВА 3 СТРОЕНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ АМОРФНЫХ И		
	КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА	104
3.1.	Кристаллический и поликристаллический WO_3 ...	105
3.2.	Аморфные пленки триоксида вольфрама	109
3.3.	Строение вольфрамфосфатных стекол	117
3.4.	Выводы	128
ГЛАВА 4 ЭПР И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМ-КИСЛОРОДНЫХ		
	СОЕДИНЕНИЙ	129
4.1.	ЭПР ионов W^{5+} и оптическое поглощение	129
4.1.1.	Аморфные пленки триоксида вольфрама	129
4.1.2.	Аморфный оксигидрат вольфрама $WO_3 \cdot 1,74H_2O$	146
4.1.3.	Поликристаллические пленки триоксида вольфрама	152
4.1.4.	Вольфрамфосфатные стекла с различным содержанием триоксида вольфрама	156

4.2. ЭПР ионов Mo^{5+} и оптическое поглощение в вольфрам-кислородных соединениях с примесью Mo ..	171
4.2.1. Монокристаллы триоксида вольфрама	171
4.2.2. Аморфные пленки триоксида вольфрама ..	174
4.2.3. Монокристаллические пленки триоксида вольфрама	184
4.3. Выводы	187

ГЛАВА 5 СТАТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ВОЛЬФРАМ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	189
5.1. Статическая магнитная восприимчивость стехиометрического триоксида вольфрама	189
5.2. Статическая магнитная восприимчивость нестехиометрических оксидов вольфрама WO_{3-x}	193
5.3. Статическая магнитная восприимчивость поликристаллических пленок триоксида вольфрама ..	202
5.4. Статическая магнитная восприимчивость аморфных пленок триоксида вольфрама	207
5.5. Концентрация парамагнитных центров в вольфрамфосфатных стеклах по данным статической магнитной восприимчивости	209
5.6. Выводы	213

ГЛАВА 6 ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И КИНЕТИКА ОКРАШИВАНИЯ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА	215
6.1. Проблема выбора моделей центров окраски и кинетика окрашивания триоксида вольфрама	215
6.1.1. Изолированные WO_6 -октаэдры	218

6.1.2. Связанные между собой WO_6 -октаэдры в вольфрамфосфатных стеклах с большим содержанием WO_3 и пленках WO_3	220
6.1.3. Связанные между собой вершинами WO_6 -октаэдры в кристалле WO_3	224
6.1.4. Реализации различной степени локализации носителей заряда в одном образце WO_3 .	225
6.2. Связь локализации носителей заряда в WO_3 с электрохромной эффективностью	227
6.3. Роль примеси молибдена на электрохромную эффективность пленок WO_3	231
6.4. Выводы	236
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	238
ЛИТЕРАТУРА	239

В В Е Д Е Н И Е

Триоксид вольфрама является одним из основных электрохромных материалов, интенсивно и широко исследуемых в настоящее время как в нашей стране, так и за рубежом. На основе триоксида вольфрама показана возможность создания принципиально нового типа средств записи и отображения информации — тонкопленочных электрохромных индикаторов и дисплеев, что делает триоксид вольфрама особо перспективным материалом. Размах осуществляемых к настоящему времени исследований электрохромных материалов с целью познания физики функционирования электрохромных систем для приборостроения и конструкционной оптики дает основание считать электрохромизм одной из важнейших проблем нового направления науки — ионика твердого тела, основной частью которой является изучение физических свойств, строения и явлений переноса в твердых ионных проводниках.

Большой практический интерес к триоксиду вольфрама вызван возможностью реализации обратимого электроокрашивания при комнатной температуре в тонких пленках этого материала. Особенности электрохромных систем на основе триоксида вольфрама являются: работа при низких значениях напряжения, способность сохранения окрашенного состояния в отсутствие внешнего напряжения, хорошая контрастность и угол обзора, потенциально не высокая стоимость и простота конструкции [176].

В то же время изучение триоксида вольфрама представляет значительный научный интерес, вызванный необычными физическими явлениями, имеющими место при инъекции водорода в триоксид вольфрама и образовании парамагнитных центров окраски с разной степенью

локализации электрона (в зависимости от строения WO_3). Так, например, для решения фундаментальных проблем физики неупорядоченных тел важно установить связь между свойствами материала и особенностями его строения, что не проделано на примере вольфрам-кислородных соединений.

Предположено, что низшие состояния зоны проводимости в аморфных и поликристаллических пленках WO_3 локализованы [185], однако экспериментального доказательства присутствия локализованных носителей заряда на таких состояниях в окрашенных аморфных и поликристаллических пленках WO_3 не имеется. Известно [144, 185], что окрашивание WO_3 является коллективным эффектом внедрения ионов M^+ (H^+ , Li^+ , K^+ и др.) и электронов в материал и что введенные электроны попадают на $5d$ -состояния атомов вольфрама. Для объяснения возникновения электрохромного окрашивания в WO_3 предложено несколько моделей [176], однако единая модель наведенных центров окраски как парамагнитных центров W^{5+} с динамическим характером локализации электрона, степень которой зависит от строения материала, отсутствует. В научной литературе нет единого мнения о существовании парамагнитных центров W^{5+} в окрашенных пленках триоксида вольфрама. Не выяснена причина различия концентраций восстановленных ионов вольфрама в вольфрам-фосфатных стеклах с большим содержанием триоксида вольфрама, полученных по данным ЭПР и химического анализа. Отсутствуют исследования магнитной восприимчивости этих материалов, позволяющие оценить полную концентрацию локализованных состояний W^{5+} и степень локализации электрона на центрах W^{5+} . Известно [185], что в оптическом спектре окрашенных поликристаллических пленок WO_3 обнаруживается полоса при 0,8 эВ, которую связывают с переходами из локализованных состояний на границе зерен в зону проводимости,

однако нет доказательств локализации электронов, введенных в поликристаллические пленки WO_3 . Мало исследована магнитная восприимчивость кристаллов WO_{3-x} . Предполагалось [221], что в восстановленных оксидах вольфрама выполняется модель квазисвободных электронов, однако при анализе полученных данных магнитной восприимчивости полностью не учитывалось неоднородное строение этих оксидов. Не применялся метод магнитной восприимчивости также для исследования зависимостей типа свойство-состав вольфрамфосфатных стекол с разной концентрацией WO_3 , являющихся прекрасным модельным материалом в изучении зависимости степени локализации электронов на W^{5+} от числа сопряженных WO_6 -октаэдров в объемной структуре [217]. На основе этого материала с постепенно изменяющейся концентрацией WO_3 комплексными исследованиями электронных свойств (оптических, магнитных, электрических) можно было бы продемонстрировать переход от полностью локализованных $5d$ -электронов на ионах W^{5+} к их прыжковому переносу и зонной проводимости.

Рядом с вольфрамом в группе 6 А периодической системы элементов Менделеева расположен молибден. Электронный аналог иона W^{5+} - ион Mo^{5+} характеризуется большей степенью локализации $4d^1$ электрона по сравнению с $5d^1$ электроном вольфрама (вследствие меньшего радиуса $4d$ -волновой функции) [234], в то же время в большинстве координационных соединений (в том числе оксидных) Mo изоморфно замещает W [233]. Исследованы характеристики ЭПР сигнала иона Mo^{5+} в разных кислородных соединениях [218], известно, что примесь Mo в аморфных пленках WO_3 приводит к появлению дополнительной полосы в спектре наведенного окрашиванием поглощения, совпадающей по энергетическому положению с областью максимальной чувствительности человеческого зрения [193]. Однако

детальное исследование центров Mo^{5+} не было проведено. Отсутствуют также сведения о влиянии примеси Mo в тонких пленках триоксида вольфрама на их электрохромную эффективность, что весьма существенно с прикладной точки зрения.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что проблема локализации введенных окрашиванием электронов в разноупорядоченном триоксиде вольфрама, а также определение концентрации парамагнитных центров окраски и соответственно сила осциллятора оптических переходов (вероятность переходов) в них изучены недостаточно. Отсутствуют также сведения о связи параметров локализации электронов в структуре электрохромного материала с их электрохромной эффективностью. Не выяснена и роль примеси Mo в пленках WO_3 , особенно в связи с электроокрашиванием пленок. Эти знания особенно важны в технологическом процессе изготовления разнообразных электрохромных систем, поскольку испарение WO_3 иногда ведется из молибденовых испарителей. Одним из недостатков предшествующих исследований является отсутствие применения магнитных методов изучения электронного и атомарного строения материалов, а также отсутствие комплексного подхода к решаемой проблеме: использование комплекса методов исследований (магнитных, оптических, структурных, электрических) в изучении разноупорядоченных материалов с заданным составом.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе выдвинута следующая цель: изучить взаимосвязь электрохромизма и локализации носителей заряда в триоксиде вольфрама посредством исследований магнитных и оптических свойств WO_3 в зависимости от его строения и влияние примеси Mo на электрохромные свойства WO_3 .

Для достижения этой цели были выполнены следующие конкретные, тесно связанные между собой и совместно решаемые этапы

работы:

1. Получение тонких пленок WO_3 (аморфных и поликристаллических), кристаллов WO_{3-x} , оксигидратов вольфрама и вольфрамфосфатных стекол с различным содержанием WO_3 .
2. Изучение строения исследованных образцов методами дифракции электронов, спектроскопии комбинационного рассеяния, гравиметрии.
3. Изучение параметров ЭПР сигнала ионов W^{5+} и его температурных характеристик в взаимосвязи с наведенным окрашиванием оптическим поглощением в пленках WO_3 с разным упорядочением структуры.
4. Изучение статической магнитной восприимчивости и ее температурной зависимости различно окрашенных аморфных и поликристаллических пленок WO_3 , кристаллов WO_{3-x} и вольфрамфосфатных стекол с разной концентрацией WO_3 . Установление значения силы осциллятора оптических переходов в окрашенных разноупорядоченных пленках WO_3 по концентрационным измерениям парамагнитных центров окраски.
5. Исследование параметров сигнала ЭПР ионов Mo^{5+} в разноупорядоченных окрашенных пленках WO_3 .
6. Установление влияния примеси молибдена в WO_3 на электрохромные свойства пленок (эффективность и кинетику окрашивания).

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы.

В первой главе рассматриваются существенные представления электронного и атомарного строения вольфрам-кислородных соединений, а также природа электрохромного эффекта в этих материалах. Эта глава является обзорной и ее выводы в дальнейшем учитываются в оригинальной части работы при постановке экспериментов и ин-

терпретации полученных результатов.

Во второй главе описана методика получения аморфных и поликристаллических пленок WO_3 , кристаллов WO_{3-x} , оксигидратов вольфрама, вольфрамфосфатных стекол, а также методика исследования их свойств.

В третьей главе описаны результаты исследования структуры и состава образцов.

В четвертой главе анализируются результаты ЭПР спектроскопии и оптических свойств разных пленок и оксидов WO_3 без и с примесью молибдена.

В пятой главе описываются результаты измерения статической магнитной восприимчивости аморфных и поликристаллических пленок WO_3 , кристаллов WO_{3-x} и вольфрамфосфатных стекол с разной концентрацией WO_3 ; делается оценка концентрации парамагнитных центров окраски и определяются значения сил осциллятора оптических переходов в этих центрах.

Шестая глава является обобщающей и в ней проводится оценка причин и степени локализации введенных окрашиванием электронов в аморфных и поликристаллических пленках WO_3 , кристаллах WO_{3-x} , а также изучается связь этих характеристик материалов с электрохромной эффективностью твердотельных электрохромных элементов и роль примеси Mo в свойствах окрашивания электрохромных систем.

На основе результатов проведенных исследований выдвигаются следующие положения, которые отражают основное содержание диссертационной работы и выносятся на защиту :

I. Температурная зависимость спектра ЭПР ионов W^{5+} в окрашенных аморфных пленках триоксида вольфрама обусловлена прыжковой электронной проводимостью по электронным состояниям вольфрама.

2. В аморфных пленках триоксида вольфрама спектры ЭПР W^{5+} и изоморфных примесей Mo^{5+} неэлементарны и обусловлены двумя типами локального окружения.

3. Комплексные оптические и магнитные исследования показали, что в аморфных пленках WO_3 оптическое поглощение обусловлено переходами по локализованным состояниям W^{5+} ($E_{\text{макс}} = 1,3$ эВ), в мелкозернистых поликристаллических пленках WO_3 с переходами по локализованным состояниям W^{5+} ($E_{\text{макс}} = 0,8$ эВ) и свободными носителями и в кристаллическом WO_{3-x} (в пленках и массивных образцах) в основном свободными носителями заряда.

4. Изоморфные атомы молибдена в пленках триоксида вольфрама являются центрами захвата электронов; захват электронов на этих центрах снижает эффективность и скорость электрохромного окрашивания.

Г Л А В А I

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(обзор литературы)

I.I. Атомарное строение кристаллических и некристаллических вольфрам-кислородных соединений

I.I.I. Кристаллические соединения

I.I.I.I. Оксиды

Триоксид вольфрама имеет структуру перовскита типа ABO_3 , в которой узлы А пустые, а узлы В заняты атомами вольфрама, построенную из соединенных в виде трехмерной сетки WO_6 октаэдров [1-3]. Идеализированная структура триоксида представлена на рис. I.I. Октаэдры соединены между собой через связи W-O-W. Кубическая модификация триоксида вольфрама найдена только в очень тонких пленках (толщиной менее 100 Å) [4] и при кристаллизации вольфрамфосфатных стекол [5]. В большинстве других случаев наблюдаются сдвиги от идеальной кубической решетки типа перовскита. Как в большей части соединений перовскитового типа, величина искажений зависит от температуры.

Чистые монокристаллы WO_3 в диапазоне температур 1200 до 90 К имеют пять фаз с изменением структуры в ряде тетрагональ-

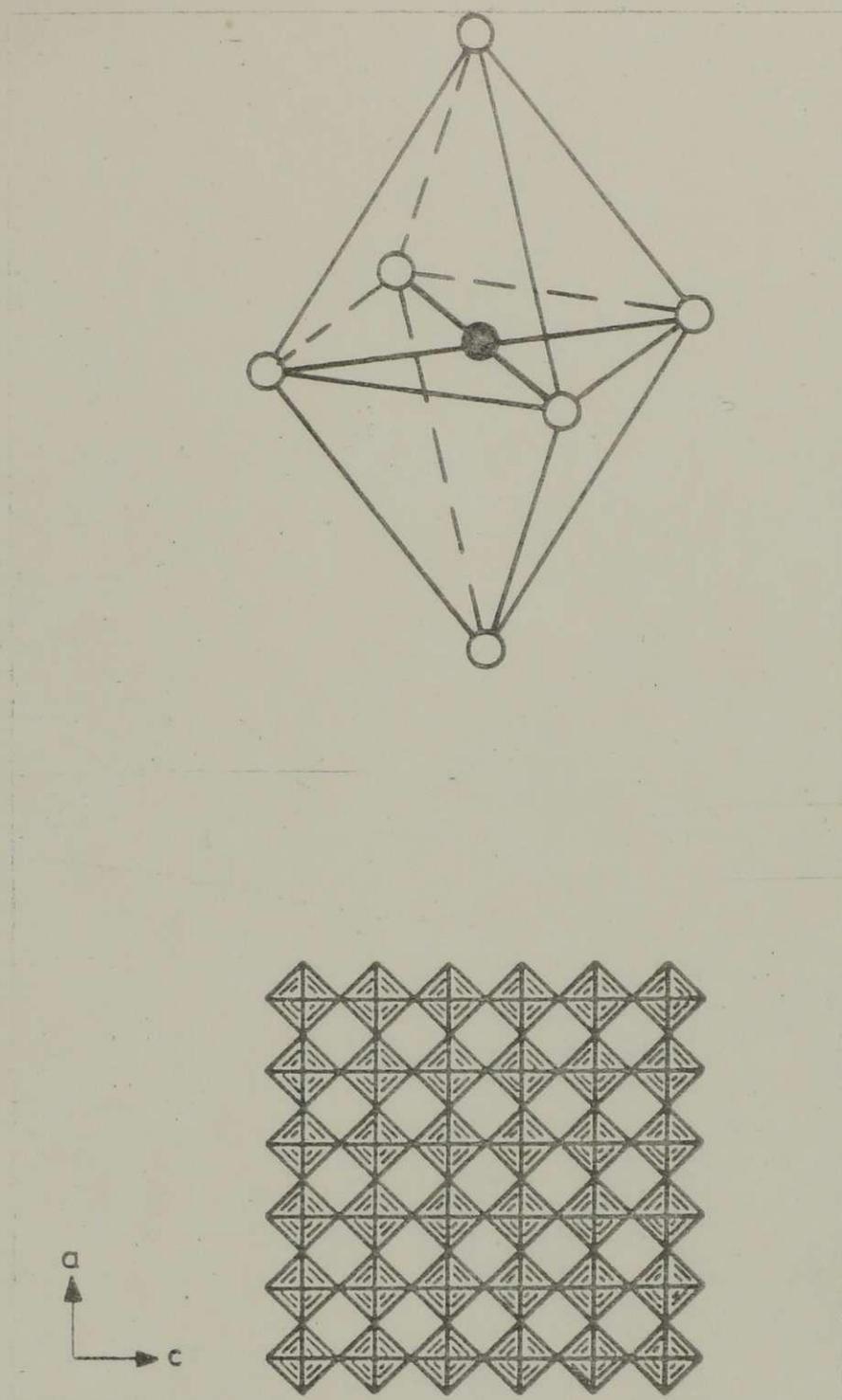


Рис. 1.1. Идеализированная структура WO_3 (кубический ReO_3 тип):
а) октаэдр из атомов кислорода,
б) проекция структуры вдоль оси b .

ная - орторомбическая - моноклинная - триклинная - моноклинная (при охлаждении) [2,6], табл. I. I.

При комнатной температуре моноклинная и триклинная модификации стабильны (или метастабильны). Структура моноклинной фазы исследована более детально [2,7-9]. На рис. I.2. представлены искажения моноклинной, орторомбической и тетрагональных фаз по сравнению с идеальной кубической упаковкой типа ReO_3 . Параметры кубической ячейки в каждом направлении приблизительно удвоены ($a = 7,297$, $b = 7,539$, $c = 7,688 \text{ \AA}$, $\beta = 90,81^\circ$). W-O связи образуют зигзагообразные цепи в направлениях трех кристаллографических осей с W-O-W углами $158 \pm 2,3^\circ$ и O-W-O углами $166 \pm 5,6^\circ$. В направлении "a" связи почти одинаковой длины ($1,9 \text{ \AA}$), в то время как в "b" и "c" направлениях длины связей сильно различаются - длинная $2,1 \text{ \AA}$ и короткая $1,75 \text{ \AA}$.

Недавно дегидратацией гидрата вольфрама $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{ H}_2\text{O}$ получена новая кристаллографическая форма WO_3 - гексагональная [14] в виде белых игольчатых агрегатов. Ее структура образована из слабо искаженных WO_6 -октаэдров, соединенных вершинами в трех- и шестичленные кольца, так что имеются широкие гексагональные каналы (рис. I.3.). Надо отметить, что гексагональный WO_3 нельзя получить из других известных модификаций WO_3 и что при нагревании он необратимо переходит в моноклинную фазу.

Частичное восстановление WO_3 приводит к образованию в определенном диапазоне составов оксидов, состоящих из слоев триоксида WO_3 , соединенных между собой кристаллографическими плоскостями сдвига. В этих фазах кристаллографических сдвиговых плоскостей, которые также образуются в других оксидах переходных металлов (MoO_3 , Nb_2O_5 и TiO_2 [15-17]), выполняется

Таблица I. I

Структура триоксида вольфрама

Симметрия	Температурная область существования	Параметры элементарной ячейки (в Å и град.)	Литер.
Тетрагональная D_{4h}^7	$T > 1013 \text{ K}$	5,250; 3,915; 90°	I
Орторомбическая D_{2h}^{16}	990 K - 600 K	7,341; 7,570; 3,877; 90°	10
Моноклинная C_{2h}^5	620 K - 290 K	7,30; 7,53; 7,38 90; 90,9; 90	2,7 8,9
Триклинная I C_1^I	290 K - 233 K	7,330; 7,52; 7,69 88,83; 90,92; 90,93	2, II, I2
Триклинная II	(300 K)	7,304; 7,514; 3,344; 88,86; 90,84; 90,94	3
Моноклинная C_s^2	$< 233 \text{ K}$	5,27; 5,16; 7,37 90; 91,72; 90	2, I3
Кубическая в тонких пленках	300 K	3,838; 90	4
Кубическая при кристаллизации стекла	300 K	3,764; 90	5
Гексагональная F_{mm}^2	300 K	7,298; 7,798; 30 120; 90	I4

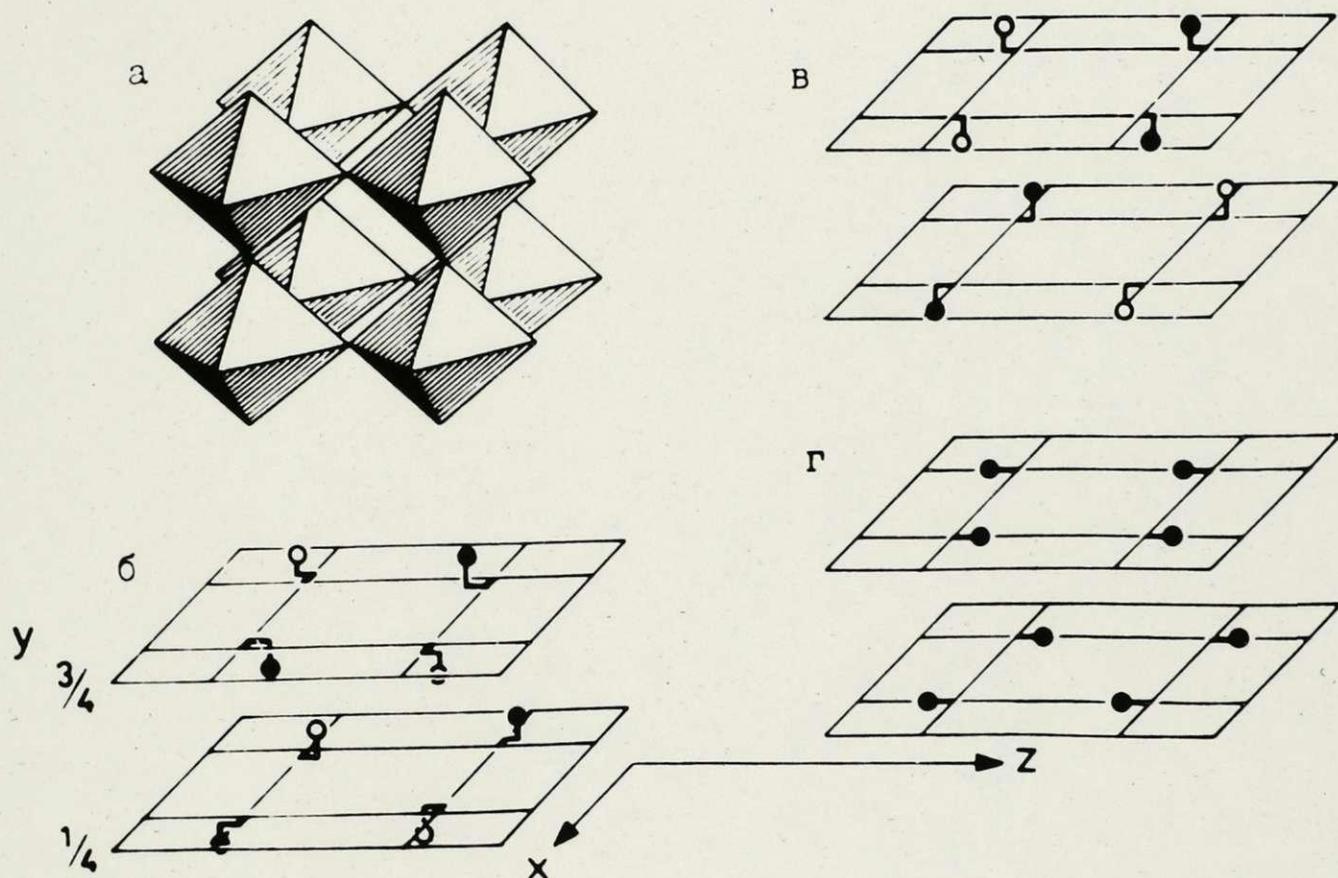


Рис. 1.2. Структура WO_3 , образованная из WO_6 октаэдров (а), и сдвиги атомов вольфрама из центров октаэдра для моноклинной (б), орторомбической (в) и тетрагональной (г) фазы [18].

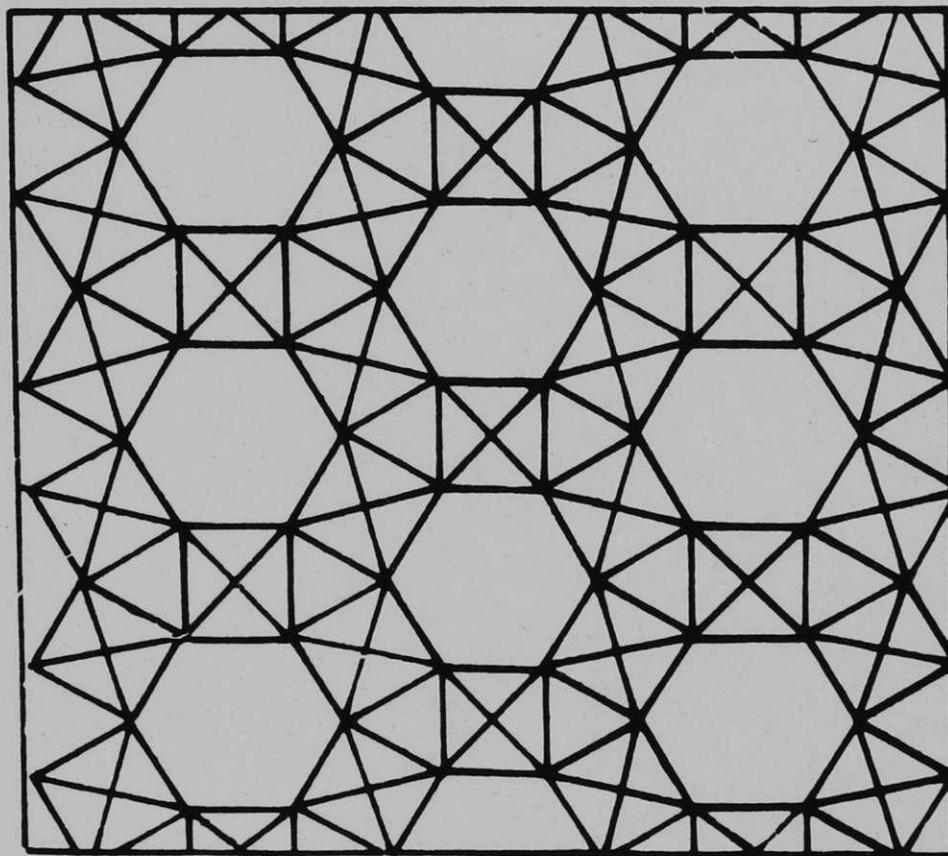


Рис. 1.3. Трех- и шестичленные кольца гексагонального триоксида вольфрама [18],

механизм уменьшения отношения аниона к катиону без изменения координации полиэдра кислорода вокруг каждого атома металла и без образования точечных дефектов. Механизм образования плоскостей сдвига можно рассматривать, как исчезновение плоскостей анионов с одновременным сдвигом структуры [18]. Так, вдоль плоскостей сдвига октаэдры соединены ребрами, а в слоях WO_3 - только вершинами. Для α -фазы оксидов вольфрама в плоскостях сдвига типа $\{102\}$ область, обогащенная кислородом, состоит из групп $4 WO_6$, соединенных ребрами. В начале эти плоскости в структуре разупорядочены, но при больших степенях восстановления образуются квазиупорядоченные $W_n O_{3n-1}$ оксиды [18]. Для составов между $WO_{2,93}$ и $WO_{2,85}$ (β -оксиды вольфрама) преобладают плоскости типа $\{103\}$ и образуются серии оксидов $W_n O_{3n-2}$ с n от 15 до 25. Идеализированная структура оксидов $W_n O_{3n-1}$ и WO_{3n-2} показана на рис. I.4.

Дальнейшее восстановление WO_3 дает стабильные соединения $W_{18}O_{49}$ (γ -оксиды вольфрама), структуру которых можно описать как образованную WO_6 октаэдрами, соединенными вершинами и ребрами так, что образуются гексагональные, а также пяти- и трехсторонние туннели (рис. I.5.), [19, 20].

В области составов $WO_{2,85}$ до $WO_{2,72}$ одновременно сосуществуют оксиды типа $W_n O_{3n-2}$ и $W_{18}O_{49}$ [18, 19, 20].

Диоксид вольфрама WO_2 уже имеет структуру типа рутила, в которой каждый катион октаэдрически окружен шестью анионами, в то время как каждый анион окружен тремя почти компланарными катионами [21].

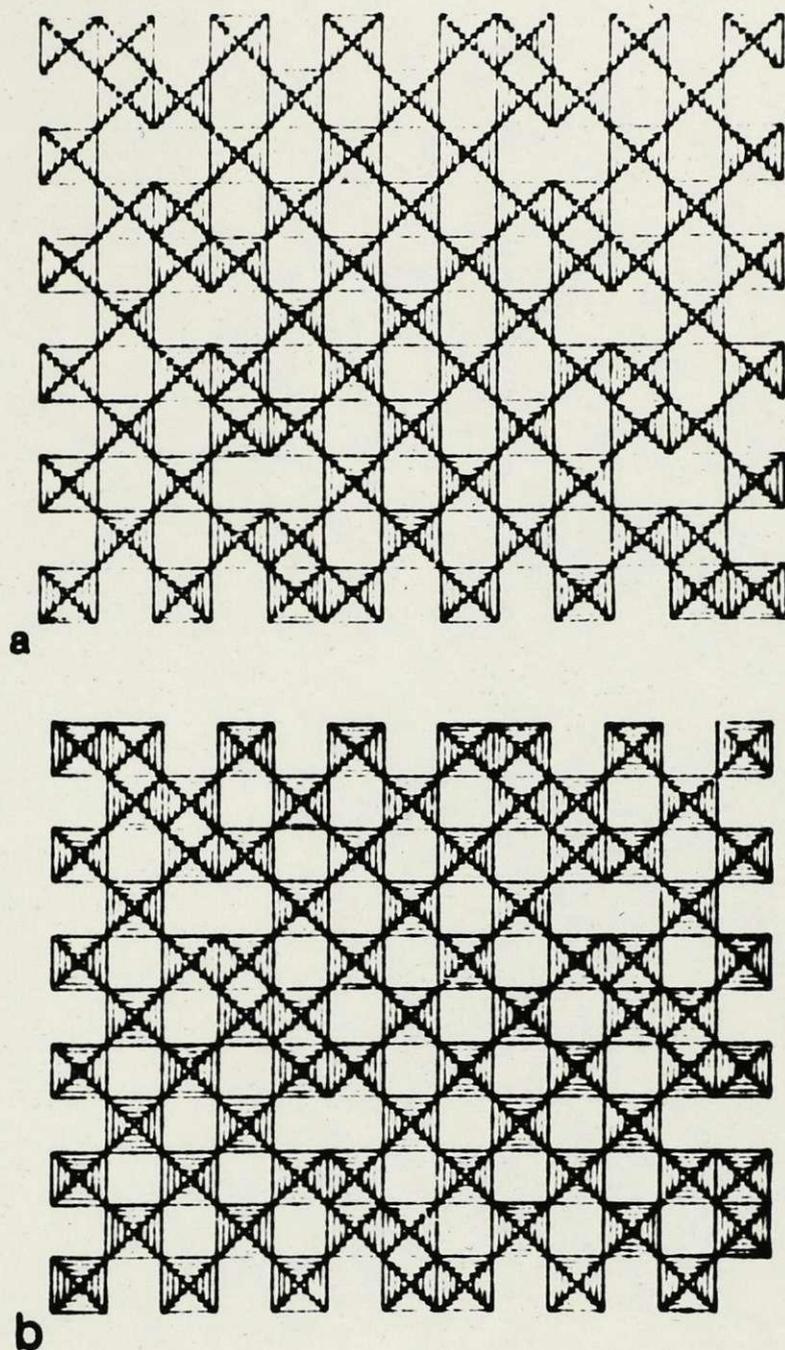


Рис. 1. 4. Идеализированная структура WO_{3n-1} и WO_{3n-2} , проецированная вдоль $[010]$. Показаны плоскости сдвига $[102]$ (а) и $[103]$ (б) [18].

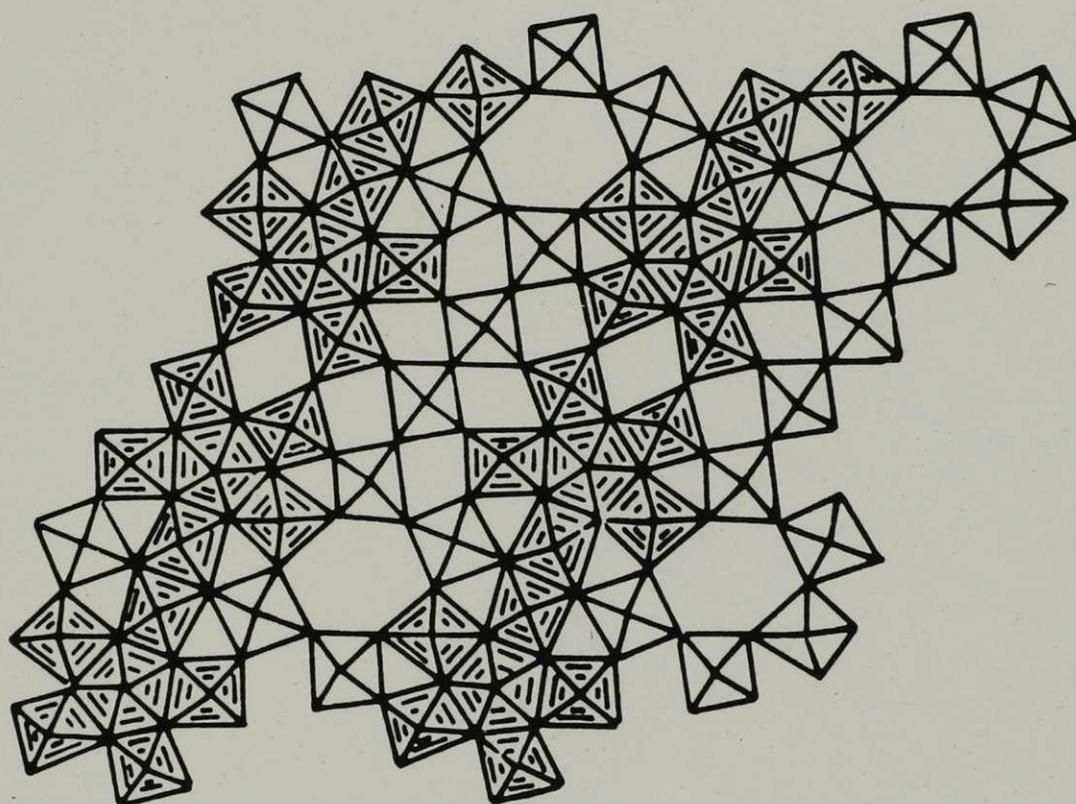


Рис. I. 5. Кристаллическая структура $W_{18}O_{49}$, проецированная на плоскость ac . Затрихованные октаэдры образуют пентагональные колонки [18].

1.1.1.2. Вольфрамовые бронзы

Как уже выше отмечалось, структуру WO_3 можно представить как производную структур перовскита ABO_3 , в которой узлы А пустые, а узлы В заняты атомами вольфрама. Следовательно, в структуре WO_3 имеются пустоты между октаэдрами, в которых могут разместиться ионы относительно небольшого размера (например, ионы щелочных металлов и водород) [22-24].

Соединения типа M_xWO_3 , где $0 < x \leq 1$, называют вольфрамовыми бронзами. Как и в триоксиде вольфрама, основным структурным элементом бронз является WO_6 октаэдр. Общей закономерностью является то, что при увеличении значения x структура бронз изменяется от менее симметричной к более высокой симметрии (табл. 1.12.). При малых x , с увеличением x , характерны превращения, аналогичные полиморфным превращениям с увеличением температуры WO_3 , т.е. структура меняется от моноклинной до орторомбической и тетрагональной типа перовскита. В интервале значений x от 0,15 до 0,6 для большинства вольфрамовых бронз характерна полигонно-сетчатая структура, с гексагональными или тетрагональными туннелями [25]. При значениях $x > 0,6$, как правило, образуются только кубические вольфрамовые бронзы типа перовскита [23].

В структурах вольфрамовых бронз обнаружены дефекты, называемые кристаллографическими сrostками - структурами прорастания, образованными чередованием областей сочленения WO_6 -октаэдров по гексагональному и кубическому законам [19].

Особо следует выделить структуры водород-вольфрамовых бронз. Как известно, результатом электрохромного эффекта в триоксиде вольфрама является образование соединения, подобного

Таблица I.2.

Структура вольфрамовых бронз			
Состав	x	Структура	Литература
H_xWO_3	0,1	ромбическая	31
	0,55	тетрагональная перовскитная	31
	0,55	кубическая	31
	0,33	тетрагональная перовскитная	31
Li_xWO_3	0,31-0,57	кубическая	35
	0,3-0,4	тетрагональная перовскитова	35
	0,3	гексагональная	22
	0,1-0,4	кубическая	23
	0,05-0,3	тетрагональная перовскитная	23
	0,2	гексагональная	36
Na_xWO_3	0,4-0,57	тетрагональная	37
	0,12-0,4	тетрагональная	38
K_xWO_3	0,31	гексагональная	22, 23
	0,47-0,57	тетрагональная	22
	0,27	гексагональная	35
	0,48-0,54	тетрагональная	35
	0,27-0,31	гексагональная	39
	0,13-0,31	гексагональная	36
	0,4-0,57	тетрагональная	37
	0,4-0,6	тетрагональная	40
	0,83-0,9	кубическая	40
	Rb_xWO_3	0,27-0,29	гексагональная
0,3		тетрагональная	22

водородному аналогу вольфрамовых бронз, обобщенные сведения о свойствах которых можно получить в [26, 27]. Водородовольфрамовые бронзы построены из WO_6 -октаэдров, соединенных между собой вершинами [28, 29]. При образовании этих бронз в пустотах между октаэдрами располагаются атомы водорода. Они занимают места в пустотах между октаэдрами с атомными координатами $(000 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ в случае тетрагональных бронз [29]. Монокристаллы водородовольфрамовых бронз получают с x до 0,1 [30], в то время как для поликристаллического порошка это значение достигает 0,55 [31]. В случае образования водородной бронзы при реакции металлического цинка с хлористым водородом при значении $x = 0,55$ получают кубическую бронзу, в то время как при более медленной реакции образования с использованием свинца при $x = 0,55$ получают лишь тетрагональную структуру [31]. Это показывает, что структура водородовольфрамовых бронз сильно зависит также от условий получения.

В случае дейтерий вольфрамовых бронз показано [32], что атомы дейтерия статистически распределены и образуют связи $O-D$ с длиной $1,1 \text{ \AA}$. Однако для водород-вольфрамовых бронз не найдены доказательства образования гидроксильной группы [33].

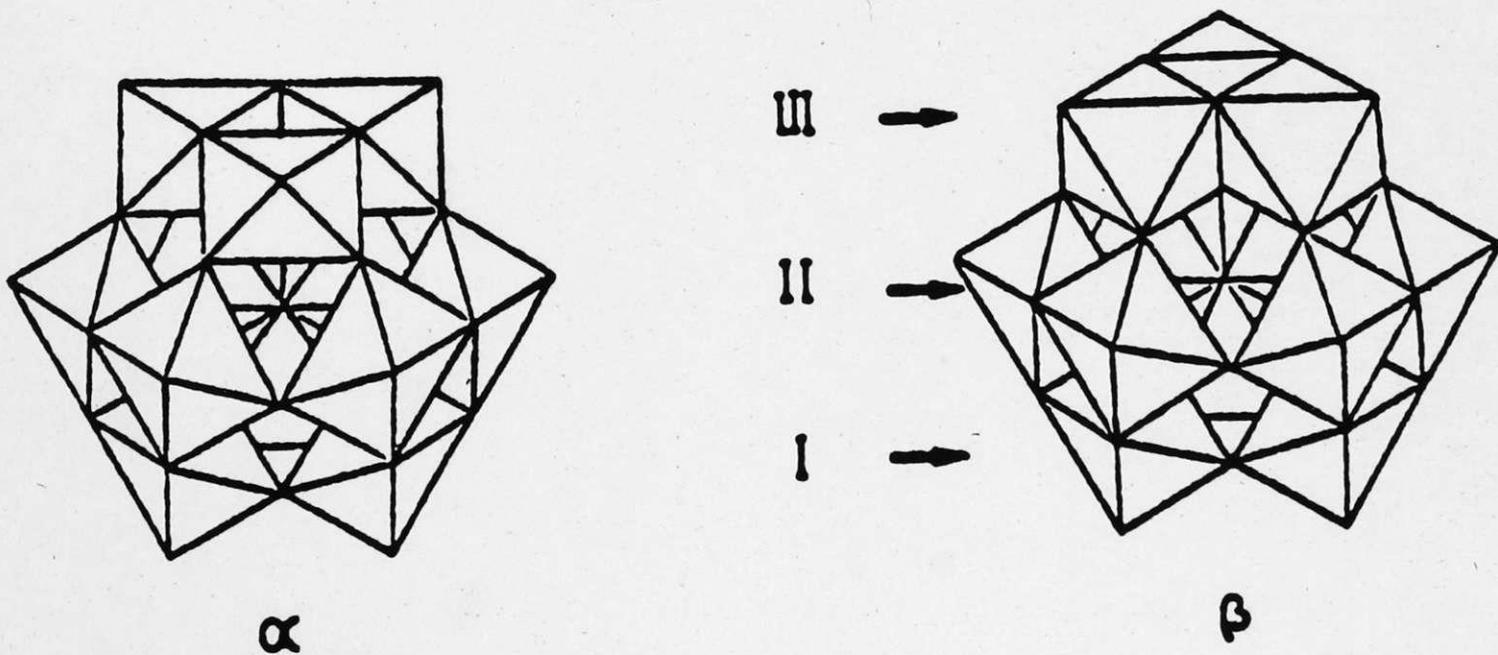
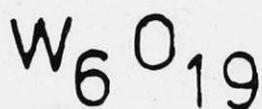
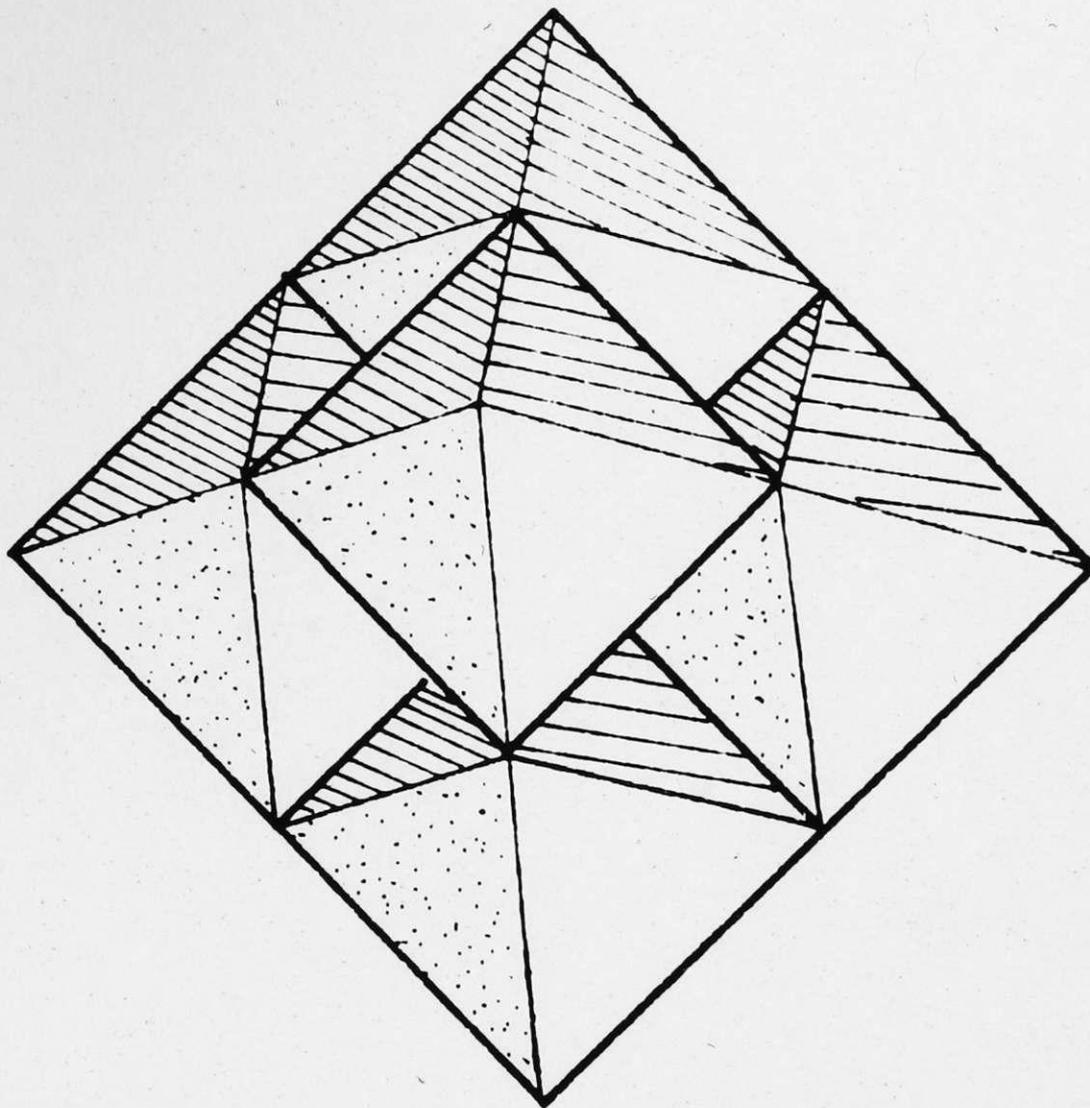
Напротив, исследования подвижности протона в H_xWO_3 методом протонного магнитного резонанса [34] лучше объясняются в рамках модели, в которой водород образует связь OH . Поэтому в отношении структуры связей водород-вольфрамовая бронза соответствует гидроксиду нестехиометрического триоксида вольфрама - $WO_{3-x}(OH)_x$.

I.I.I.3. Вольфраматы

В системе оксид металла - триоксид вольфрама образуются также соединения определенного состава под названием вольфраматы. Основными структурными единицами вольфраматов являются WO_4 -тетраэдры и WO_6 -октаэдры. Изолированные WO_4 -тетраэдры характерны для простых вольфраматов щелочных металлов (Li_2WO_4 , Na_2WO_4 , K_2WO_4), а также для вольфраматов щелочноземельных металлов со структурой шеелита ($CaWO_4$, $BaWO_4$ и др.) [41]. Изолированные WO_6 -октаэдры характерны для Ba_2CaWO_6 [42], пары WO_6 -октаэдров, связанных гранями, - для $Ba_3W_2O_9$ [43], пары октаэдров, связанных ребрами, - для Li_4WO_5 [44]. Зигзагообразные цепи чередующихся WO_6 -октаэдров и WO_4 -тетраэдров характерны для $Na_2W_2O_7$ а зигзагообразные цепи связанных ребрами WO_6 -октаэдров - для $MgWO_4$ [45]. Получены и стеклообразные вольфраматы, в которых WO_4 -тетраэдры образуют длинные цепи [47].

Для вольфрама характерно также образование изополи- и гетерополивольфраматов [48]. Теория изополисоединений вольфрама разработана в работах [48-50]. Достаточно хорошо исследован изополианион W_6O_{19} со структурой Линдквиста (рис. I.6.) [51]. Структура Линдквиста образована шестью WO_6 октаэдрами, соединенными ребрами и имеющими общую вершину. Результирующая структура имеет октаэдрическую симметрию.

В растворах изополианионы обычно протонируются, в их структуру внедряются гидроксильные группы или молекулы воды, изополианион разрывается на сопряженные по вершинам блочные фрагменты, а также появляются другие способы сочленения, при которых обра-



1.3. Идеализированная структура полианионов вольфрама:

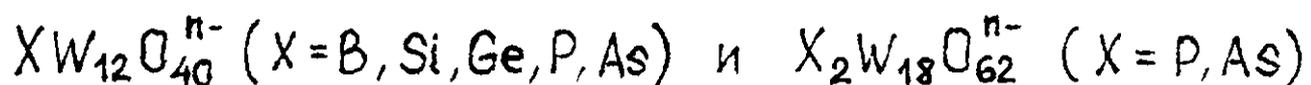
а) изополианион W_6O_{19} типа Линдквиста,

б) α и β изомеры гетерополианионов со структурой Неггина $W_{12}O_{40}^{n-}$ ($X = B, Si, Ge, P, As$).

(I, II, III - различные типы связей W-O)

зуются бесконечные полимерные кислородные соединения, например, гетерополианионы. Гетерополианионы вольфрама составляют обширный класс неорганических соединений - порядка ста [52]. Во всех без исключения случаях гетерополианионы построены из тетрагонально-искаженных октаэдров WO_6 . Эти октаэдры могут иметь один или два концевых атома кислорода. Для вольфрама более известны гетерополианионы, в которых октаэдры имеют по одной концевой или "иловой" связи. Если атомы кислорода связывают два атома вольфрама, то мостики имеют различный изгиб.

Из широкого класса гетерополианионов вольфрама наиболее широко исследованы соединения, имеющие так называемую структуру Кеггина [53] и структуру Довсона [53,54] с общей формулой



соответственно. Основной структурной единицей обоих структурных типов являются группы W_3O_{13} , состоящее из трех связанных ребрами октаэдров, несколько искаженных. Атомы вольфрама смещены наружу. Структура Кеггина (рис. I.5.) состоит из одного XO_4 тетраэдра ($X = Si, Ge, P, \dots$), окруженного четырьмя единицами W_3O_{13} . Единицы W_3O_{13} соединены через атомы кислорода. Структура

β - $XW_{12}O_{40}$ отличается от структуры α -изомера поворотом одной группы W_3O_{13} на 60° вокруг оси симметрии третьего порядка (рис. I.6.)

В определенных условиях могут образоваться анионы типа Довсона $X_2W_{18}O_{62}$, родственные анионам типа Кеггина. Строение их может быть представлено в виде двух половинок, образованных из структур Кеггина, из которых удалены по три октаэдра WO_6 из трех триплетов W_3O_{13} . Эти два фрагмента объединяются вершинами и образуют практически линейные мостики $W-O-W$, которые могут быть немного изогнуты или асимметричны [56].

I.I.I.4. Оксигидраты триоксида вольфрама

Полимеризация анионов вольфрамата в подкисленных водных растворах приводит к образованию вольфрамовых кислот [57] или гидратов вольфрама $WO_3 \cdot nH_2O$ [31, 58-60]. В системе $WO_3 - H_2O$ имеются две определенные фазы $WO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot 2H_2O$ [61]. Дигидрат получают из сильно подкисленных вольфрамовых солей при температуре $25^\circ C$. При $50-100^\circ C$ дигидрат уже переходит в моногидрат.

Дигидрат триоксида вольфрама $WO_3 \cdot 2H_2O$ имеет слоистую структуру, состоящую из связанных вершинами $WO_5(H_2O)$ октаэдров (рис. I.7.) [61]. Слои связаны между собой мостиками водородных связей. В связывании структуры участвует как физически, так и химически (координированная) связанная вода. Каждая молекула координированной воды является донором протонов для двух других межслоевых молекул воды, каждая из которых, в свою очередь, дает атом водорода для несвязанных атомов кислорода следующего слоя. Октаэдры $WO_5(H_2O)$ имеют концевую короткую связь $W=O$, которая является акцептором при образовании водородной связи. Данные протонного магнитного резонанса и ИК исследования показывают, что во всех оксигидратах вольфрама вода присутствует в основном в форме молекул H_2O [61, 63].

Моногидрат имеет также слоистую структуру и отличается от дигидрата отсутствием физически связанных межслоевых молекул воды [59].

Из дигидрата $WO_3 \cdot 2H_2O$ можно получить также другие гидраты вольфрама с отличающейся структурой - $WO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ [14, 64] и $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ [65]. Структура орторомбического $WO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$

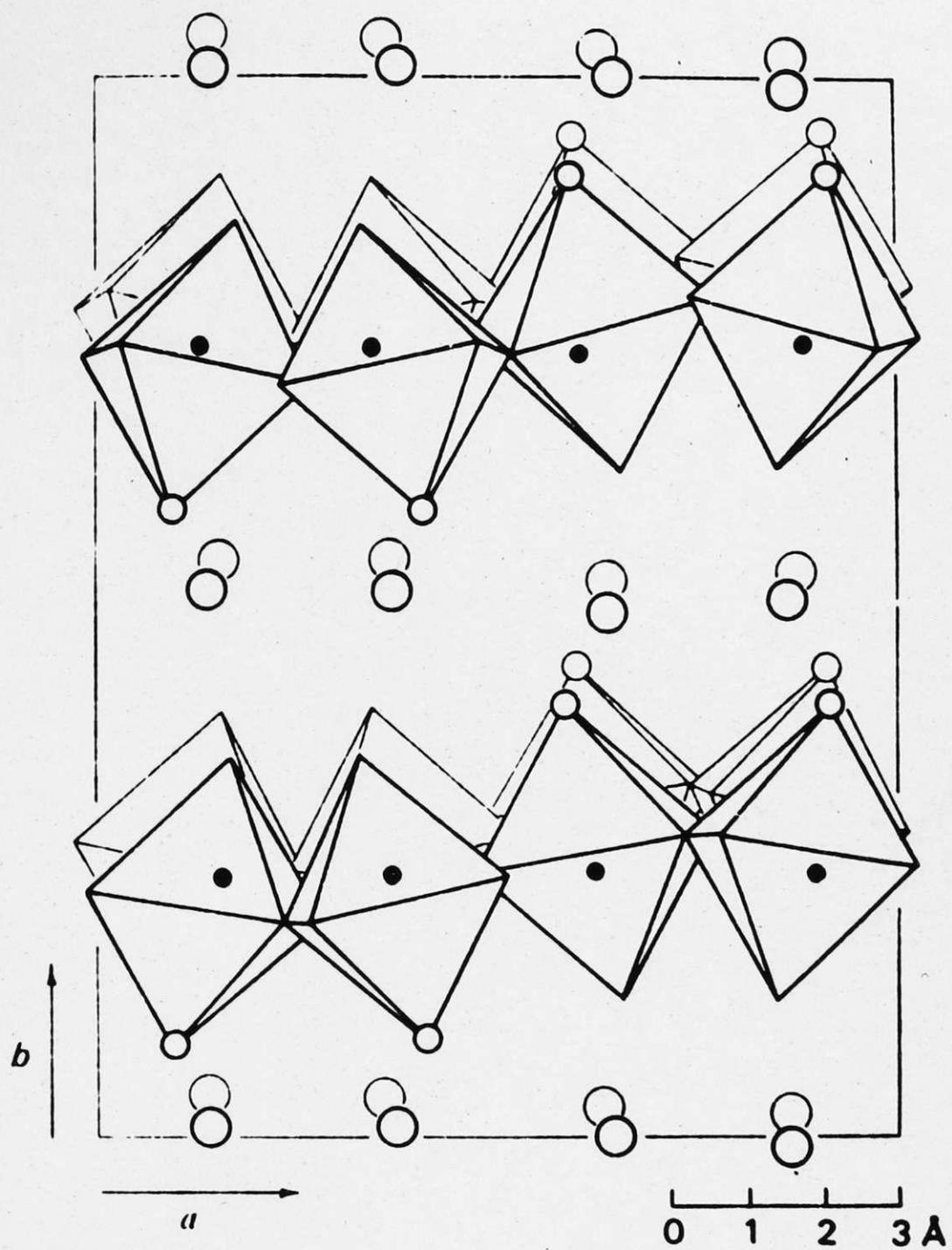


Рис. 1.7. Кристаллографическая структура слоистого оксигидрата $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ параллельно $[001]$.

близка к структуре гексагонального триоксида вольфрама (см. п. I.I.I.I.). Структурная вода, количество которой отвечает вышенаписанной формуле, координированны в форме молекул H_2O . Выше температуры $-80^{\circ}C$ молекулы воды могут вращаться при термической активации. Соединение содержит на поверхности материала небольшое количество гидроксильных групп. Характерно, что в этой структуре часть кислородных вершин WO_6 октаэдров, расположенных напротив гексагональных пустот, являются немостиковыми атомами кислорода. Напротив этой связи расположен атом кислорода молекулы воды. Этот атом кислорода связан с вольфрамом слабо и соответствующая связь наиболее длинная [64].

Структура $WO_3 \cdot 1.74 H_2O$ состоит из плоскостей взаимосвязанных $WO_5(H_2O)$ -октаэдров. Плоскости связаны между собой слабыми водородными связями через молекулы воды [65]. В структуре гидроксида имеется также слабо связанная вода, которая уходит из материала при нагревании выше $160^{\circ}C$.

Недавно [66] из моногидрата $WO_3 \cdot H_2O$ получено новое слоистое соединение, отличающееся от моногидрата тем, что в месте воды располагаются молекулы пиридиния. Полученное соединение имеет межслоевое расстояние более 13 \AA . Вольфрам также имеет октаэдрическую координацию. Он координирован пятью атомами кислорода и атомом азота, принадлежащим пиридинию. Четыре атома кислорода связаны с другими атомами вольфрама, а пятый образует вольфрамыл группу, $W=O$. В транспозиции этому кислороду располагается пиридин. Надо отметить, что это новое соединение триоксида вольфрама с пиридином может быть использовано благодаря большому межслойному расстоянию как новый электрохромный материал.

I.I.2. Некристаллические соединения

I.I.2.I. Стекла содержащие триоксид вольфрама

Триоксид вольфрама имеет слабую склонность к стеклообразованию, но при быстрой закалке его можно перевести в стеклообразное состояние. Для этого необходимо достичь скорость охлаждения около 10^6 °C/с [67]. Но в сочетании с другими окислами щелочных металлов можно получить стекла при обычных скоростях закали, используемых при стекловарении. В бинарной системе

$WO_3 \cdot 2P_2O_5$ можно получить стекла при содержании WO_3 от 0 до 32 мол.% [68]. Проводились систематические исследования стеклообразования и в тройных системах, содержащих кроме WO_3 и P_2O_5 окислы щелочных и щелочноземельных металлов [69-75]. Область стеклообразования в системе $BaO-P_2O_5-WO_3$ (рис. I.8.) примыкает к вершине P_2O_5 в треугольнике состава и ограничивается следующими концентрациями отдельных компонент (в мол.%): BaO 0-53, P_2O_5 - 5-100 и WO_3 0-65 [73]. В системе $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ область стеклообразования (рис. I.9.) главным образом определяется содержанием P_2O_5 . Предельное количество триоксида вольфрама - 70 % [76]. В системе $WO_3-Al(PO_3)_3-SiO_2$ (рис. I.10.) стекла не образуются при содержании $Al(PO_3)_3$ менее 20 мол.% [76].

Предполагается [74], что в стеклах системы $WO_3-P_2O_5$ сетка стекла построена из взаимосвязанных PO_4 -тетраэдров и WO_6 -октаэдров. Одна из кислородных вершин WO_6 -октаэдра остается без сопряжения и это означает, что в структуре стекла имеются немостиковые атомы кислорода.

В трехкомпонентных вольфрамо фосфатных стеклах в зависи-

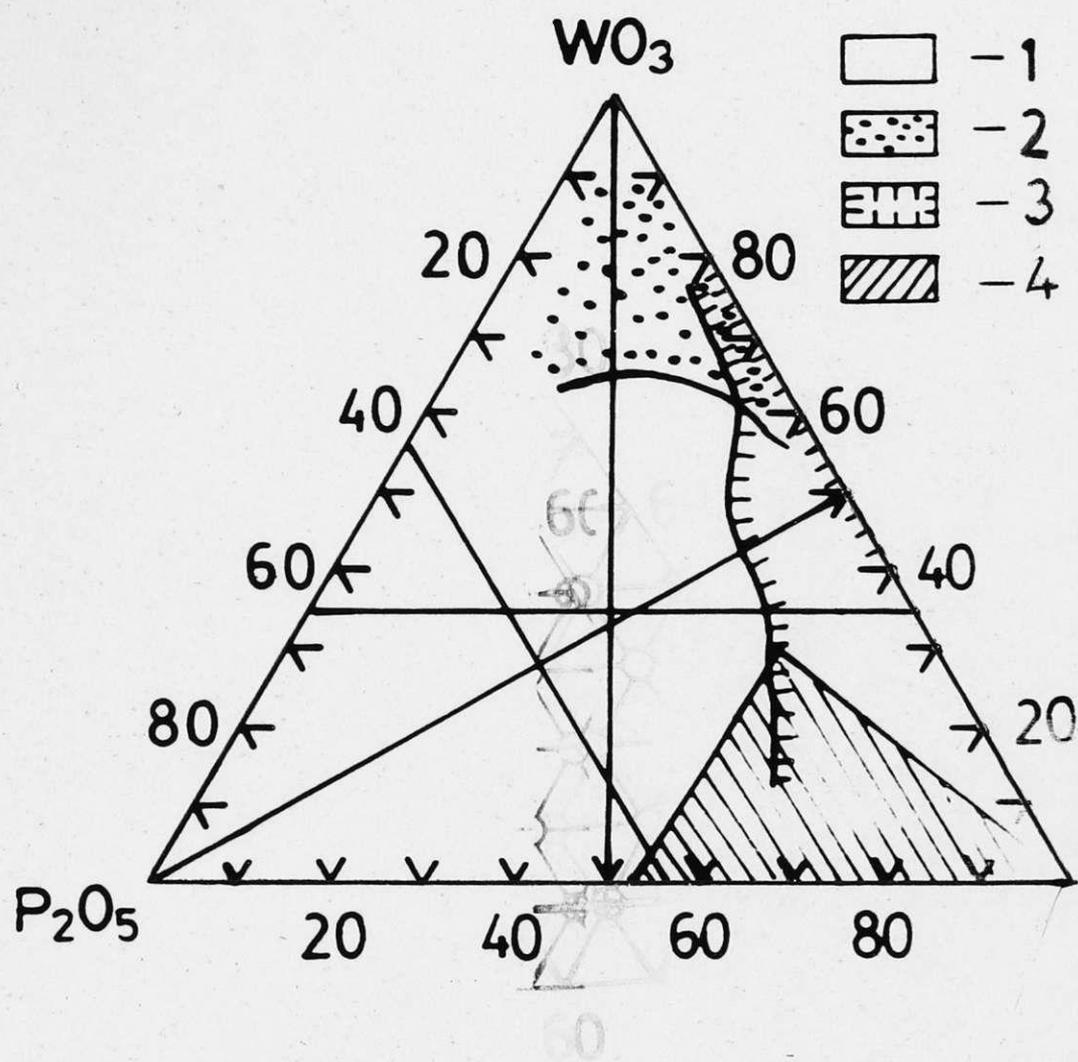


Рис. I.8. Области стеклообразования и кристаллизации в тройной системе $BaO - P_2O_5 - WO_3$.
 1 - стекло, 2 - WO_3 , 3 - вольфраматы, 4 - фосфаты.

Непрерывные линии - разрезы на которых находятся синтезированные нами стекла (см. разд. 2)

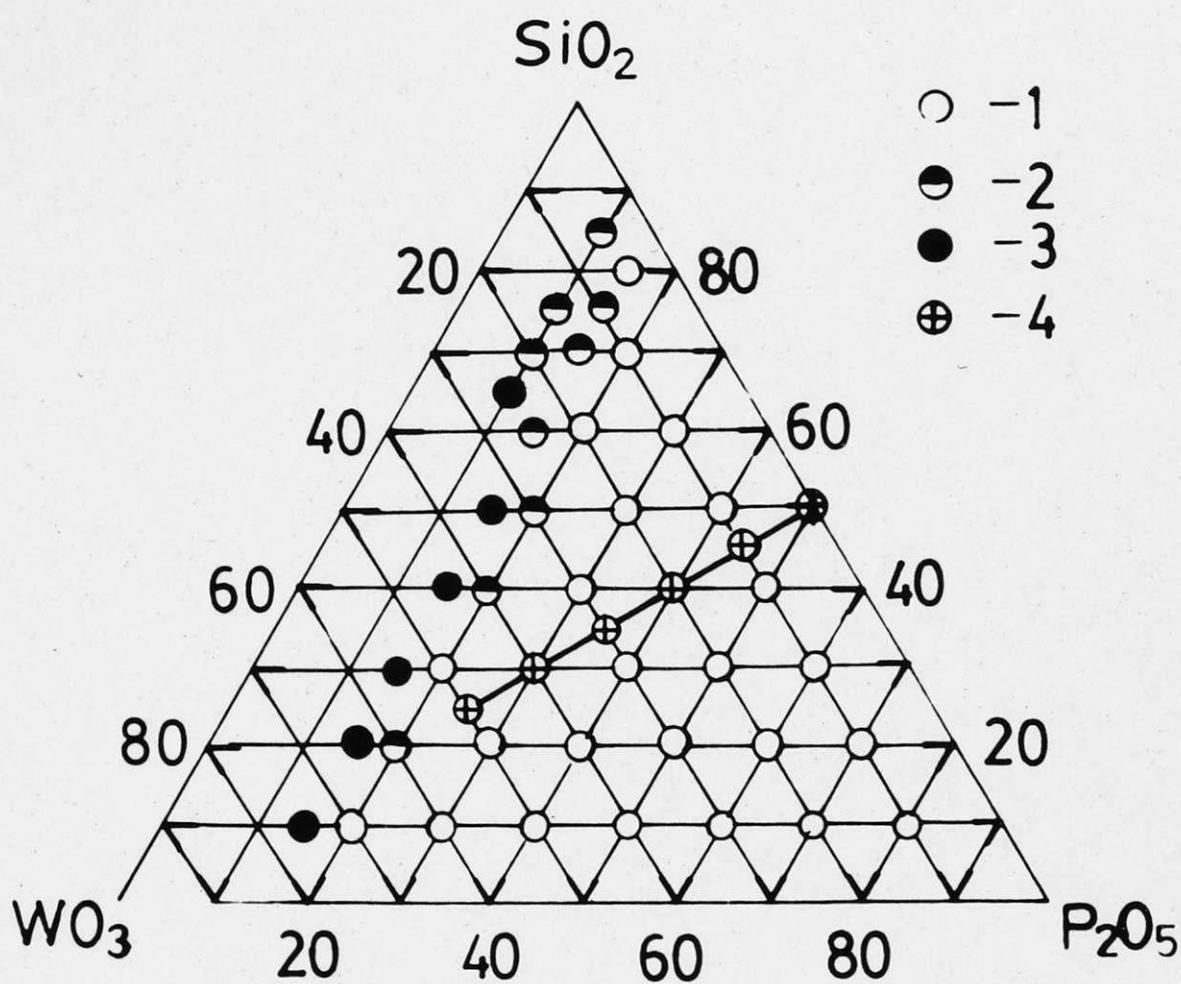


Рис. 1. 9. Область стеклообразования в тройной системе $WO_3-SiO_2-P_2O_5$.

1 - стекло, 2 - частично закристаллизованное стекло, 3 - объемная кристаллизация, 4 - составы синтезированных нами стекол.

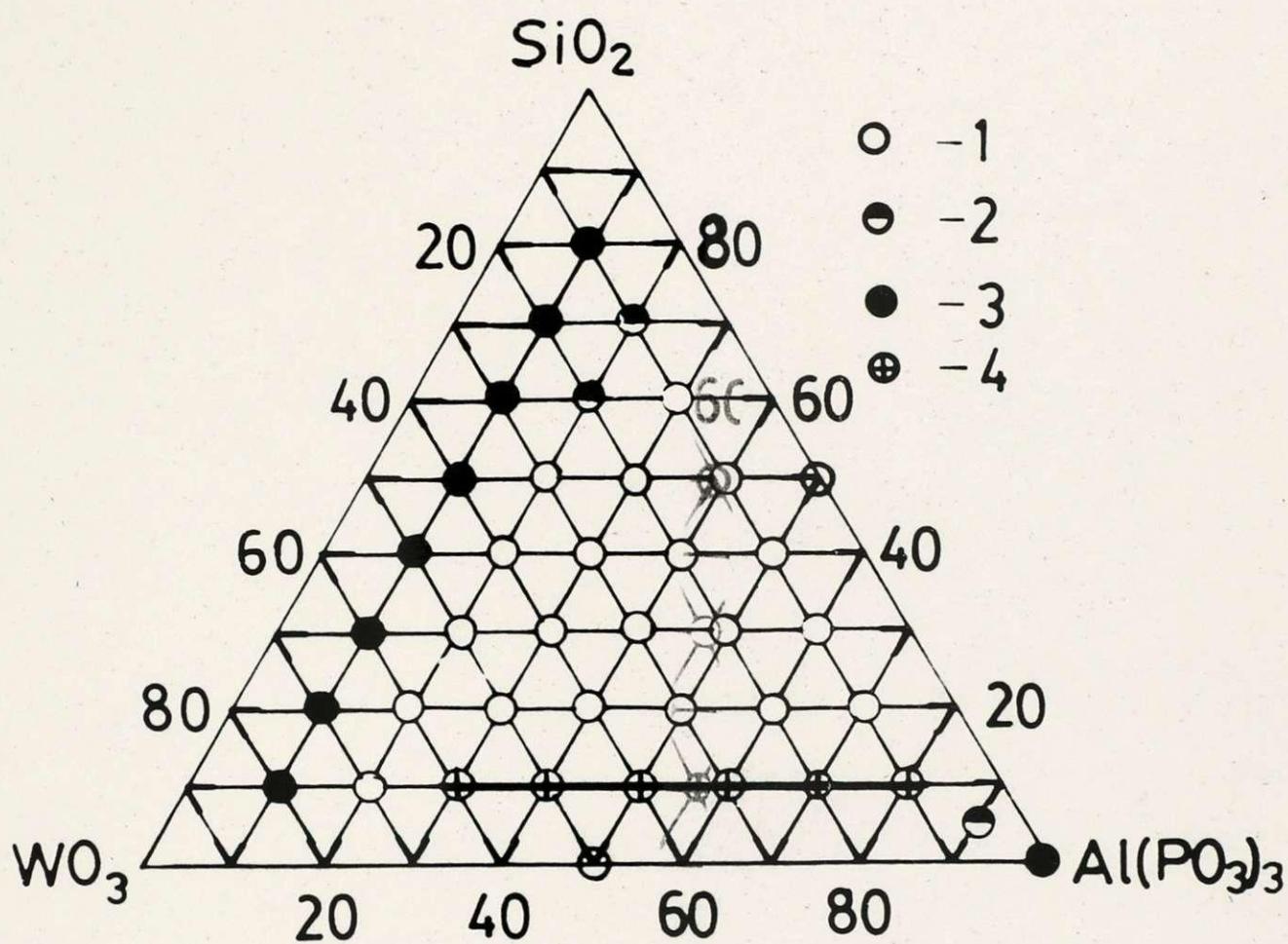
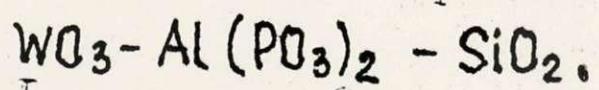


Рис. I.10. Область стеклообразования в системе



I - стекло, 2 - частично закристаллизованное стекло, 3 - спекшаяся масса, 4 - отмечены составы синтезированных нами стекол.

мости от содержания оксида модификатора вольфрам образует как октаэдрические WO_6 , так и тетраэдрические WO_4 структурные единицы [77]. При малых концентрациях WO_3 вольфрамкислородные полиэдры изолированы, а при концентрации WO_3 более 30 мол.% образуется самостоятельная сетка из взаимосвязанных вольфрамкислородных полиэдров [77].

Показано [74], что бинарные вольфрамфосфатные стекла содержат микрообласти размером около 1 мкм, в которых содержание триоксида вольфрама увеличено.

I.I.2.2. Аморфные пленки триоксида вольфрама

На рентгенограммах и электронограммах аморфных пленок триоксида вольфрама, полученных термическим испарением в вакууме на подложки при температурах до 600 К, имеются два размытых кольца, характерных для аморфных веществ [79,80]. Следовательно в аморфной пленке нет упорядоченных областей размерами более 20 \AA .

Аморфные пленки триоксида вольфрама имеют меньшую плотность чем монокристалл WO_3 . Так в работе [81] для пленок, полученных термическим испарением в вакууме около $4 \cdot 10^{-2}$ Па на подложке при комнатной температуре, дается значение плотности $4,96 \pm 0,45 \text{ г/см}^3$. Это значение составляет 69% от плотности кристаллического массивного WO_3 ($7,16 \text{ г/см}^3$). Далее в работе [82] показано, что на плотность аморфных пленок триоксида вольфрама сильно влияет присутствие паров воды в камере напыления. При понижении давления паров воды в камере плотность пленок возрастает и приближается к плотности кристалла WO_3 (рис.I.II.).

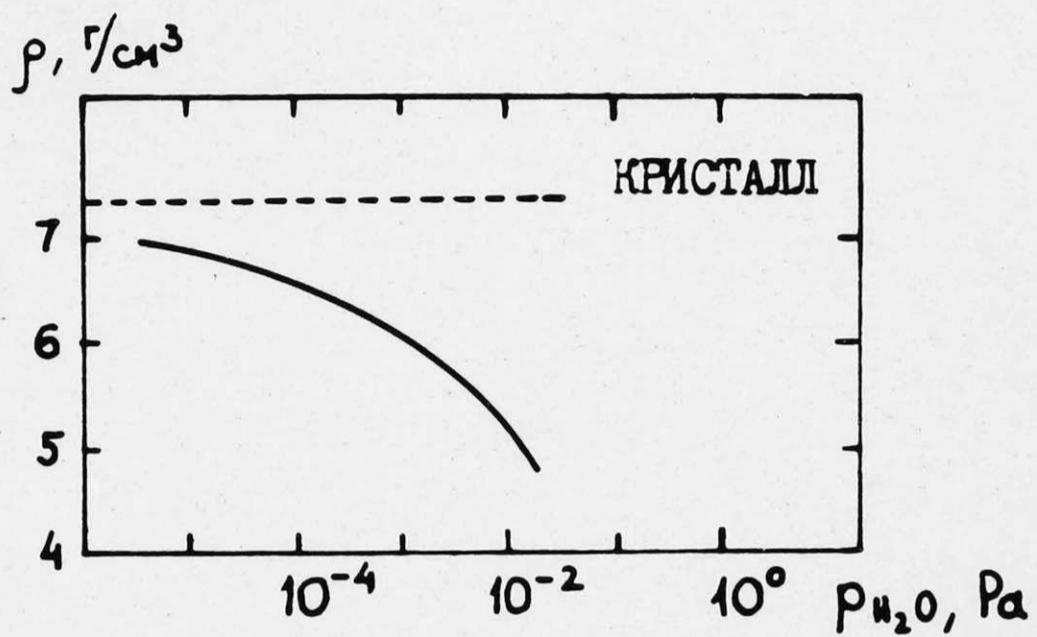


Рис. I. II. Зависимость плотности аморфных пленок триоксида вольфрама от парциального давления паров воды в камере напыления.

На микропористое строение аморфных пленок триоксида вольфрама указывают исследования хемисорбции и ионного обмена [82]. Пленки имеют свойства молекулярного сита, т.е. адсорбируют только молекулы газов определенного размера. На размер пор существенно влияет давление остаточных газов в камере напыления [82].

Исследования ИК-спектров показывают, что аморфные пленки триоксида вольфрама в значительном количестве содержат воду [83]. Соответствующие полосы в спектрах ИК-поглощения растут с увеличением толщины пленок, что указывает на то, что вода встроена в объеме пленок [83]. При хранении пленок на воздухе в ИК-спектре наряду с полосами, характерными для свободной адсорбированной воды, появляются новые полосы, которые приписываются колебаниям воды в хемисорбированном состоянии [82].

Недавние исследования протонного магнитного резонанса пленок триоксида вольфрама подтверждают важную роль воды в строении и свойствах аморфных пленок и показывают, что часть воды в пленках присутствует в виде гидроксильных групп. Существование кислых гидроксильных групп на поверхности пор проявляется в хемисорбции Бронстедовских базисов [82].

Для определения состава аморфных пленок триоксида вольфрама использовались и исследования обратного рассеяния протонов при бомбардировке пленок атомами бора [90-92]. Из этих исследований делаются выводы, что пленки соответствуют формуле состава H_xWO_3 с параметрами 0,5 x 1,55 и 2,68 у 2,95, т.е. пленки в сильной мере нестехиометричны и, следовательно, должны проявлять металлические свойства. Однако это противоречит эксперименту, так как пленки являются полупроводниками [89]. Очевидно, на результате исследования состава пленок с использованием высокоэнергетического облучения сказывается нестабильность состава.

ва пленок при проведении эксперимента.

Выдвинуты несколько моделей строения аморфных пленок триоксида вольфрама. Авторы работы [80] на основе полученных из исследований кривых радиального распределения атомов в пленке выдвинули модель аморфной пространственной сетки, построенной из WO_6 -октаэдров, соединенных вершинами. По их мнению, в пленках не происходит связывание октаэдров ребрами и гранями (в кривых радиального распределения отсутствует максимум, соответствующий коротким $W-W$ расстояниям максимума). Молекулы воды в этой структуре заполняют пустоты разного размера.

На основе исследования структуры пленок электронным микроскопом высокого разрешения выдвинута микрокристаллитная модель [85, 86]. Исследования пленок толщиной до 50 \AA показали присутствие в пленках кристаллитов размерами около 10 \AA . Эти упорядоченные области состоят из соединенных вершинами WO_6 -октаэдров. Структура кристаллитов моноклинная. Прогревание пленок до 650 K приводит к увеличению размера кристаллитов до 20 \AA . Авторы работы [87] также указывают на квазиаморфную структуру пленок триоксида вольфрама, полученных термическим испарением в вакууме. По их мнению, структура аморфных пленок характеризуется наличием кристаллитов, имеющих в основном форму параллелепипеда с размерами $2a$, b , $5c$ и состоящих из элементарных ячеек ромбической сингонии.

В результате анализа процесса растворения аморфных пленок выдвинута также модель кластерного строения [230]. Автор работы [230] считает, что свежеполученная аморфная пленка триоксида вольфрама построена из слабо связанных тримерных кластеров W_3O_9 , которые также преобладают в парах над триоксидом вольфрама WO_3 . Открытая микроструктура пленок - это результат связывания клас-

теров через водородные связи воды. Облучение пленок ионами кислорода (без кристаллизации) приводит к уменьшению растворимости пленок, поэтому автор предполагает существование двух определенных аморфных структур пленок триоксида вольфрама - одной, близкой к структуре молекулярных твердых тел, а другой (перестроенной облучением) - структуры типа непрерывной сетки.

Аморфные пленки триоксида вольфрама меняют растворимость в растворах слабой щелочи также после облучения электронами (структура пленок также рентгеноаморфная) [88].

Из результатов вышепредставленных экспериментальных работ очевидно, что к настоящему времени не существует единой модели, способной достоверно объяснить все экспериментальные факты. Для объяснения структуры центров окраски, ответственных за электрохромизм, необходимы дальнейшие исследования.

1.2. Природа электрохромного эффекта в вольфрам-кислородных соединениях

Электрохимическая природа электрохромного эффекта в вольфрамкислородных соединениях была впервые доказана в работе Чанга и др. [163], однако для других соединений она была известна ранее [164]. Понятно, что для эффективного электрохромного преобразования в твердом теле при комнатной температуре энергия активации самого медленного носителя тока должна быть низкой: 0,4эВ или меньше. Поскольку самым медленным обычно является ионный носитель, к поиску хороших электрохромных материалов в равной мере относится поиск быстроионных (сверхионных) проводников [165].

Аморфные пленки триоксида вольфрама являются одним из лучших материалов для реализации электрохромного эффекта: в них

велика подвижность ионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) и инжекция электронов вызывает сильное оптическое поглощение в видимой области света [163, 144, 166, 167]. Доказано, что инжектированный ион не играет существенной роли в образовании центров окраски (вид спектра наведенного поглощения во всех случаях один и тот же). Ион вводится в кристалл лишь для компенсации заряда [144, 168]. До сих пор неясен вопрос о природе механизма наведенного поглощения - является ли он поляронным [90, 142] или с характером межвалентного переноса [144]. Причина этого в том, что недостаточно исследовано атомарное и электронное строение аморфных и поликристаллических пленок триоксида вольфрама.

1.2.1. Явление внедрения ионов

Проявление электрохромного эффекта в WO_3 можно выразить обратимой электрохимической реакцией восстановления-окисления (редокс) [144, 166] :



где M^+ - ион металла или протон. В зависимости от приложенного напряжения реакция идет в направлении восстановления или в направлении окисления. Продукт реакции M_xWO_3 является материалом внедрения, фазовый состав которого отличается от исходного WO_3 наличием в объеме x атомов металла M . Структура исходного материала сохраняется [144] и внедренные атомы M располагаются в межатомном пространстве решетки WO_3 (так называемое явление интеркаляции). Оказывается, что атомы M внедряются как в монокристалл WO_3 (см., например, [57, 63]), так и в WO_3 в аморфном и поликристаллическом состоянии [144, 163]. Однако скорость диффузии атомов M в кристалле WO_3 очень низка.

($D \approx 10^{-13}$ см²/с [169]), тогда как в поликристаллическом и аморфном состоянии она достигает значений $10^{-8} - 10^{-11}$ см²/с [169,170], что и послужило основой открытия эффективного электроокрашивания в тонкослойных покрытиях.

Очевидно, идеальный электрохромный материал должен обладать как высокой ионной, так и высокой электронной проводимостью, поскольку в ходе реакции восстановления (1) внедряются ионы металла M^+ и восстанавливаются атомы металла основного вещества. Представим такой электрохромный материал, включенный в электрическую цепь таким образом, чтобы с одной стороны к нему прилегал электронно-инжектирующей электрод (например, прозрачный электрод In_2O_3), а с другой стороны ионно-инжектирующей электрод (например, раствор серной кислоты) (рис. I.12.). Вторым электродом (вспомогательным) может служить какой-либо благородный металл (Pt, Pd, Au и др.) или композиционный материал (углерод с H_xWO_3 и т.п.). Такая электрохимическая ячейка с тонкой пленкой триоксида вольфрама является первым электрохромным элементом типа сендвич, который в свое время исследовал Деб [166]. Динамика процессов окрашивания и обесцвечивания в такой системе исследовалась в работах Фаунена, Кренделла и др. [144,172-174].

Контакт между слоями WO_3 и In_2O_3 считается омическим. Между электродом WO_3 и вспомогательным электродом всегда существует э.д.с., пропорциональная разности их химических потенциалов [174]. Кроме того, химический потенциал пленки WO_3 меняется в ходе ее окрашивания (меняется таким образом, что пленка H_xWO_3 становится более положительной по отношению к вспомогательному электроду), т.е. возникающая э.д.с. направлена против приложенного напряжения в случае окрашивания и по напряжению в случае обесцвечивания [172,173]. Последнее обстоятельство и тот

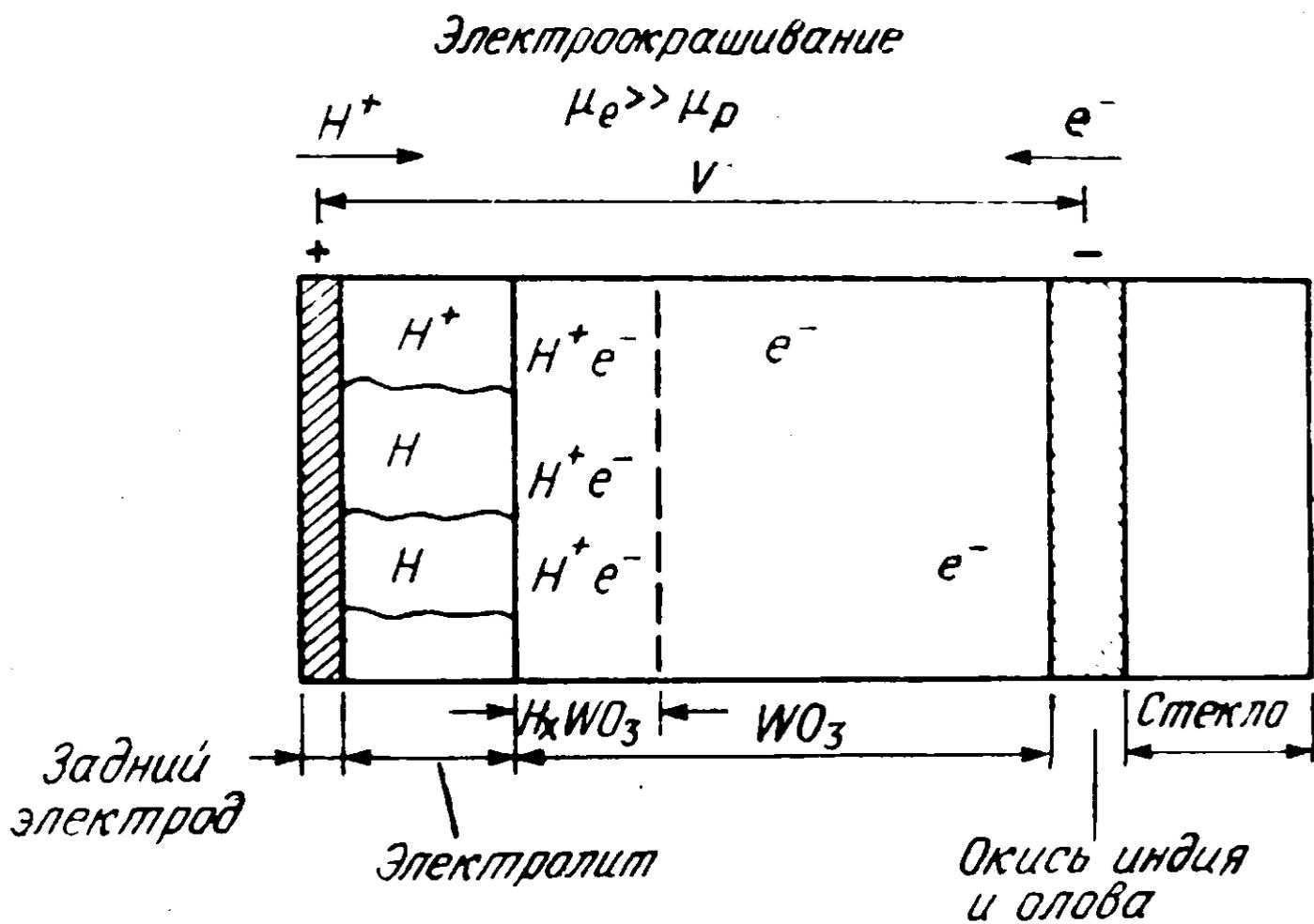


Рис. I.12. Схематическая диаграмма процесса электроокрашивания в триоксиде вольфрама.

факт, что процесс окрашивания в основном регулируется свойствами границы раздела WO_3 - протонный электролит, тогда как процесс обесцвечивания определяется переносом протонов в WO_3 и обуславливает наблюдаемое быстрое обесцвечивание электрохромной системы по сравнению с ее окрашиванием [174]. Необходимость приложения более высокого напряжения для реализации окрашивания, чем для реализации обесцвечивания, также объясняется вышеотмеченным фактом.

Авторами работ [144, 172-174] выделены зависимости для описания вольтамперных характеристик окрашивания и обесцвечивания электрохромных систем. Показано, что процесс окрашивания не определяется диффузией протонов в WO_3 , как это происходит в случае обесцвечивания. Обесцвечивание связано с протонным током, ограниченным пространственным зарядом между областями H_xWO_3 и WO_3 в объеме пленки. На основе теоретических положений найдены также выражения для определения времен окрашивания и обесцвечивания [172], которые показывают, что для получения максимальной скорости при заданном коэффициенте контраста пленка должна быть окрашена до высоких значений x . Однако для успешной продолжительной работы электрохромного элемента не рекомендуется окрашивать пленку до высоких x , поскольку становится возможной реакция выделения водорода на электроде H_xWO_3 .

В электрохромных системах возможно использовать также не-протонные электролиты. Для системы на основе ионов Li^+ в водных растворах характерны значительные скорости переключения, хотя подвижность Li^+ в Li_xWO_3 на порядок ниже, чем подвижность H^+ в H_xWO_3 [175]. Кроме того, окрашенное соединение Li_xWO_3 более стабильно, чем H_xWO_3 .

1.2.2. Взаимосвязь электрооптических характеристик

Экспериментально найдено, что обычно заряд, инжектированный в пленку WO_3 за время окрашивания, равен заряду, удаленному из пленки за время обесцвечивания [144] (отклонения от этой пропорциональности иногда вызываются разными побочными явлениями, см. например, [176]). Качественно форма кривых $\Delta D = f(\Delta, Q)$, где ΔD — изменение наведенного поглощения (в единицах оптической плотности),

ΔQ — инжектированный или экстрагированный в пленку WO_3 заряд (на единицу площади), всегда одинакова и ее можно описать электрической зависимостью вида: $\Delta D \approx k \cdot \Delta Q$. Здесь коэффициент пропорциональности k характеризует электрохромную эффективность, которая в общем случае выражается с помощью такой оптической характеристики среды как сечение поглощения μ [177]: $k = \frac{1}{e} \mu$, где e — заряд электрона (μ вводится как отношение коэффициента поглощения окрашенной области пленки к количеству центров окраски в этой области: $\mu = \alpha/N$). Окрашивание электрохромного материала начинается только при определенном пороговом значении внешнего напряжения U_n на электрохромном элементе. Величину U_n определяет потенциал электрохимической реакции, которая обеспечивает электроны и ионы M^+ для реакции (I). В экспериментально наблюдаемой зависимости $\Delta D = f(\Delta Q)$ выделяется некоторое насыщение при высоких уровнях окрашивания (рис. 1.13) [144]. Это может быть вызвано несколькими причинами: а) при высоком уровне окрашивания не каждый инжектированный электрон образует центр окраски, б) возможно уменьшение интенсивности осциллятора на один электрон при высокой плотности окрашивания [144]. В полностью твердотельной электрохромной системе со структурой Деба $In_2O_3 | WO_3 | SiO_x | Au$ наблюдается аналогичная связь между электрическими и оптическими характеристиками

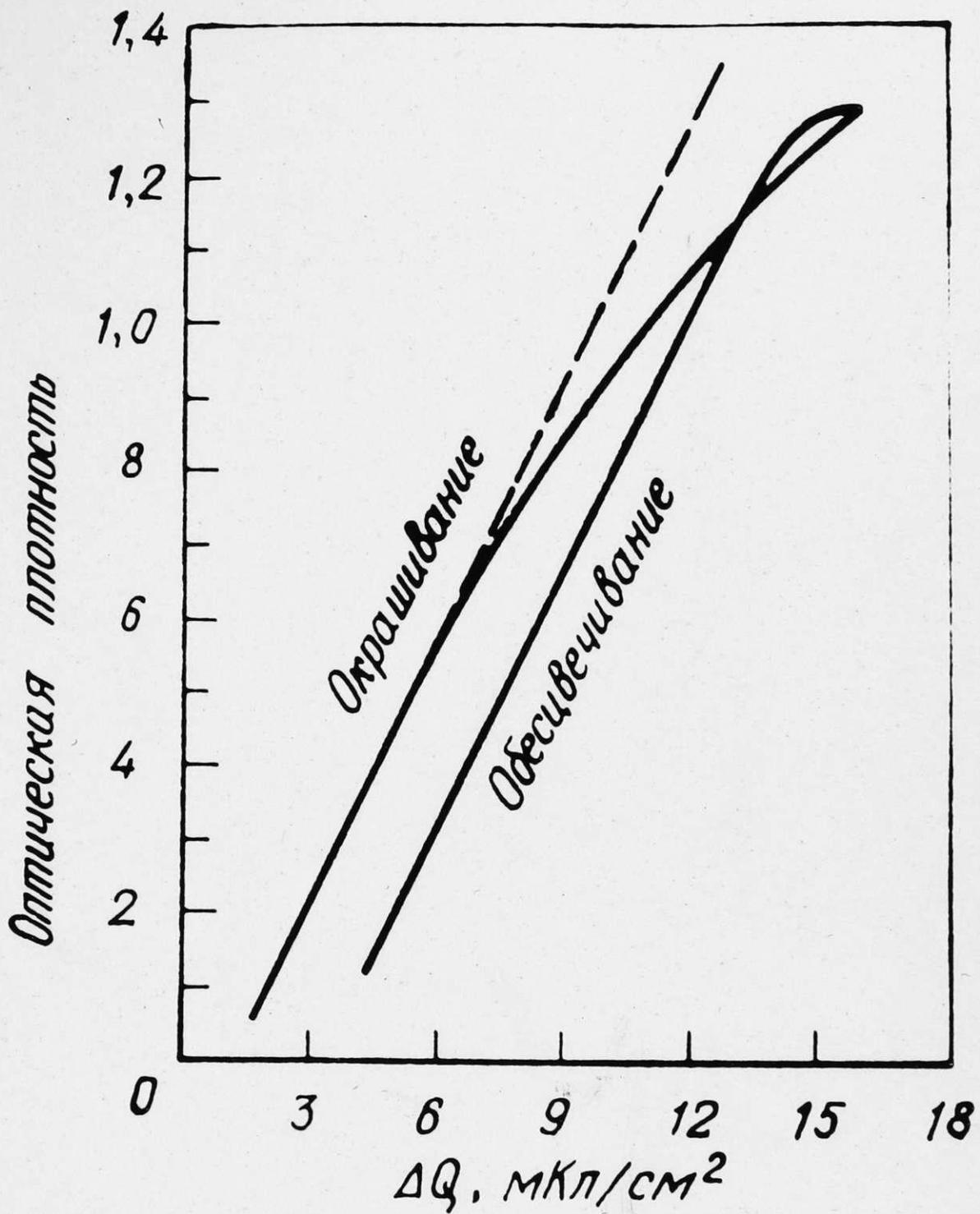


Рис. I. 13. Зависимость плотности окрашивания при 0,633 мкм от инжектированного заряда для электрохромного прибора на основе триоксида вольфрама.

элемента [178]. Разница лишь в том, что если в системе с жидким электролитом кинетика процессов окрашивания - обесцвечивания исследована в трехэлектронной системе (относительно определенного электрода сравнения) [144, 169, 179-183], то в твердотельном электрохромном элементе возможна реализация только двухэлектродных измерений и во всех характеристиках элемента будут появляться и свойства вспомогательного электрода [178, 184]. Так, например, пороговые напряжение окрашивания - обесцвечивания определены потенциалами электрохромных реакций на вспомогательном электроде Au; изменение светопропускания электрохромного элемента коррелирует только с активной проводимостью системы, тогда как полная проводимость отражает и реакции на вспомогательном электроде [178, 184]. Инжектированный заряд совпадает с экстрагированным лишь при работе с окрашивающим напряжением, по величине меньшим напряжения обесцвечивания. Кроме того, в твердотельных электрохромных системах всегда присутствует заметная электронная проводимость элемента [178, 184].

1.2.3. Электрохромный эффект в пленках триоксида вольфрама разного строения

Крутизна прямой зависимости наведенной оптической плотности от величины инжектированного заряда (электрохромная эффективность) сильно зависит от строения пленки WO_3 (аморфная, кристаллическая), морфологии ее поверхности, толщины, природы инжектированных ионов (см. рис. 1.14.). Для сравнительно невысоких уровней инжектированного заряда (3-10 мКл/см²) эта зависимость линейна и электрохромная эффективность для ионов H^+ и Na^+ как для аморфных, так и для мелкозернистых поликристаллических пле-

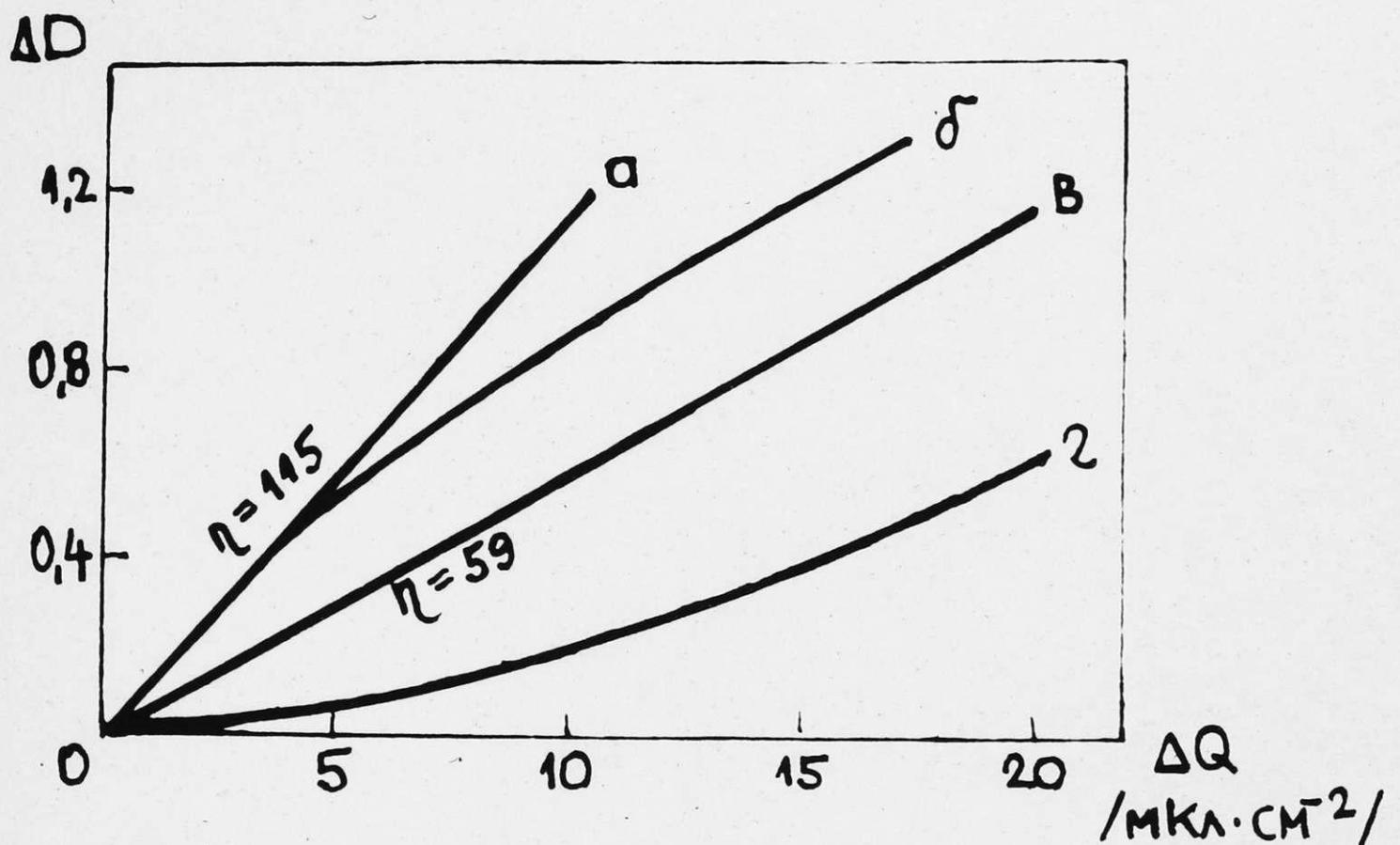


Рис. I.14. Зависимость возрастания оптической плотности пленок триоксида вольфрама от внедренного электрического заряда :

- а) внедрение протонов в аморфные напыленные пленки,
- б) внедрение Na^+ в поликристаллические напыленные пленки,
- в) внедрение Li^+ в пористые аморфные напыленные пленки,
- г) внедрение Li^+ в пористые кристаллизованные напыленные пленки.

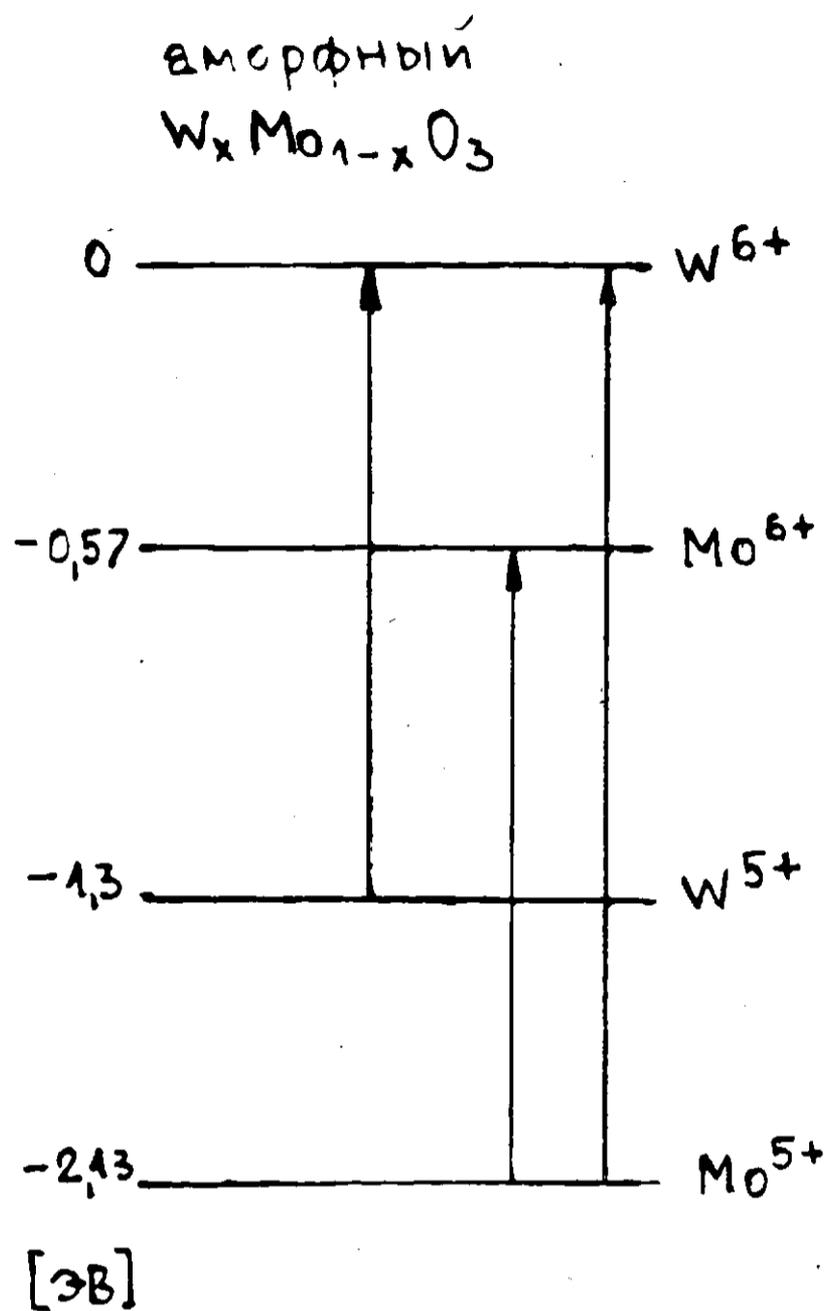
нок триоксида вольфрама почти одна и та же ($115 \text{ см}^2/\text{Кл}$) [185]. Для ионов Li^+ эффективность ниже, а в случае крупнозернистых поликристаллических пленок эффективность имеет наиболее низкое значение ($20 \text{ см}^2/\text{Кл}$) [185]. Уменьшение электрохромной эффективности при увеличении упорядочения строения пленки WO_3 объясняется двумя причинами [176, 185, 186] : уменьшением удельной поверхности пленки и увеличением доли электронной проводимости пленки. Результаты исследования ряда физических свойств тонких пленок [170, 161] с учетом микрокристаллического строения рентгеноаморфных пленок [81, 85] дают основание предполагать, что постепенное упорядочение пленок достигается путем повышения температуры подложки. Если исходная проводимость аморфных и поликристаллических пленок различается на несколько порядков ($10^8 (\text{Ом.см})^{-1}$ и $10^{-3} (\text{Ом.см})^{-1}$ соответственно [161]), то после электрохромного окрашивания до значений x соединений H_xWO_3 порядка 0,3 значения проводимости как аморфных, так и поликристаллических пленок выравниваются ($0,1-1 (\text{Ом.см})^{-1}$) и значение энергии активации приближаются к 0,1 В и менее (подобно переходу полупроводник - металл) [140]. Если окрашивание осуществляется до значений x меньше 0,2, энергии активации проводимости для аморфных и поликристаллических пленок выше 0,1 эВ и определяются разницей деформации соседних WO_6 -октаэдров (в пористом объеме для аморфной пленки и на границе зерен для поликристаллического триоксида вольфрама) [185].

Электрохромный эффект наблюдался также в стеклах, содержащих триоксид вольфрама [185-187]. Скорости окрашивания и электрохромные эффективности для элементов на основе стекол с триоксидом вольфрама значительно меньше, чем для элементов на основе аморфных пленок триоксида вольфрама [189].

1.2.4. Влияние примеси Мо на электрохромные свойства триоксида вольфрама

Электрохромный эффект в тонких аморфных пленках триоксида молибдена был обнаружен раньше, чем в триоксиде вольфрама [190-191], однако для создания электрохромных дисплеев пленки триоксида вольфрама оказались более пригодными. Для аморфных пленок WO_3 механическая прочность и стабильность к растворению в водных электролитах выше, чем для пленок MoO_3 . Исследования природы электрохромного эффекта в пленках MoO_3 [190-192] показали, что максимум полосы наведенного поглощения находится в районе 1,5 эВ, величина наведенного поглощения пропорциональна величине инжектированного заряда. Скорость диффузии электронов и протонов в аморфных пленках MoO_3 сравнима с теми же параметрами в аморфных пленках WO_3 [193,192].

Определенный интерес, связанный с улучшением возможности визуального наблюдения электрохромного эффекта, представляли пленки триоксида вольфрама с примесью Мо, поскольку в таких пленках ожидалось появление следующих полос наведенного поглощения (рис. I.15.) [194]: перенос заряда от Mo^{5+} к Mo^{6+} (1,56 эВ), перенос заряда от W^{5+} к W^{6+} (1,3 эВ), перенос заряда от Mo^{5+} к W^{6+} (2,1 эВ) [193,194]. Максимум последней полосы как раз находится в области максимальной чувствительности человеческого глаза (2,25 эВ). Эти предположения экспериментально проверялись в работах [193,194]. Оказалось, что максимум полосы наведенного поглощения в смешанной пленке $WO_3 \cdot MoO_3$ определяется простыми зависимостями, вид которых зависит от степени окрашивания (x в $H_xWO_3 \cdot MoO_3$) и концентрации "с" содержания MoO_3 в смешанной



I.15. Схема энергетических уровней при межвалентных переходах в триоксиде вольфрама с примесью молибдена.

пленке [193]:

$$E_p = \frac{1-c}{1-x} E_{mw} + \frac{c-x}{1-x} E_{mm} \quad , \text{ если } x < c$$

$$E_p = E_{mw} - c(E_{mw} - E_{mm}) \quad , \text{ если } x \ll 1$$

$$E_p = (2E_{mw} - E_{mm}) - 2c(E_{mw} - E_{mm}) \quad , \text{ если } x \approx 0,5$$

Здесь E_{mm} и E_{mw} обозначают место положения максимума соответствующих полос поглощения ($Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$ и $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$). Вторым случаем относится к низкому уровню окрашивания, а третий — к максимальному. Однако одно обстоятельство задержало широкое применение пленок WO_3 с примесью Mo в качестве электрохромных материалов. Примесь Mo уже в небольших концентрациях заметно понижала электронную проводимость пленок WO_3 [193]. Далее причина этого обстоятельства не была выяснена, отсутствуют также исследования эффективности окрашивания пленок MoO_3 и WO_3 с примесью Mo в полностью твердотельных электрохромных системах, в которых неустойчивость к водным растворам электролитов не играет роли.

1.3. Электрохромный эффект с точки зрения электронного строения вольфрамкислородных соединений и проблема локализации носителей заряда в триоксиде вольфрама

1.3.1. Электронное строение

1.3.1.1. Расчеты электронной структуры

Атомы вольфрама и кислорода имеют электронные конфигурации $5d^4 6s^2$ и $2p^4$, соответственно.

Электронная структура и природа химической связи в оксидах вольфрама и вольфрамовых бронзах качественно определены в рам-

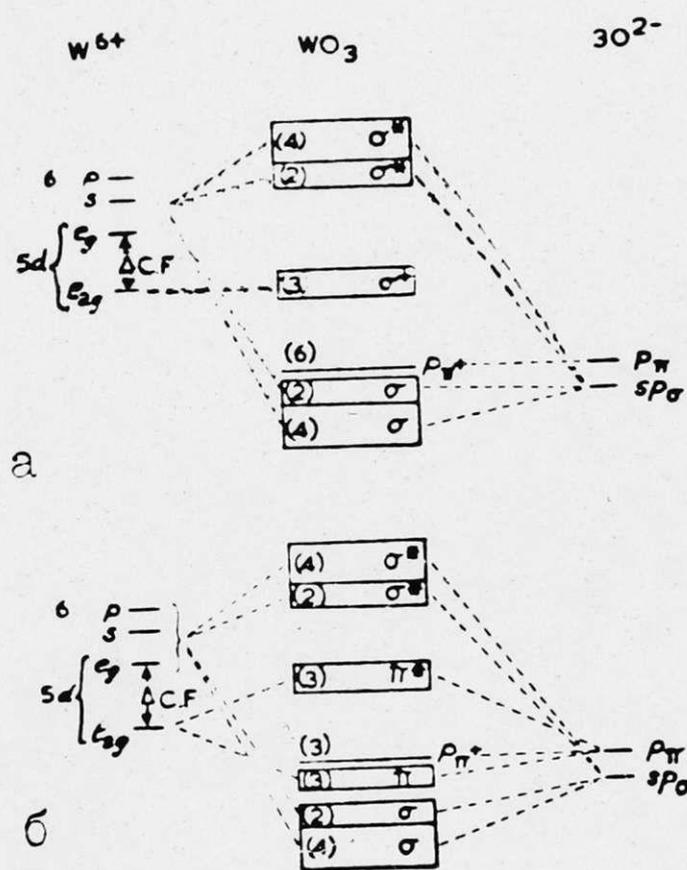


Рис. I.16. Энергетические диаграммы триоксида вольфрама:
 а) модель Сиенко
 б) модель Гуденафа
 (σ и π зоны состоят из связывающих орбиталей, p_{π}^* уровни энергии и σ^* зона несвязывающие и σ^* и π^* антисвязывающие орбитали)

как феноменологической модели авторами [93,94], Каждый атом кислорода может образовать sp гибридные орбитали, направленные к атомам вольфрама. $6s, 6p$ и $5d (e_g)$ орбитали центрального атома вольфрама могут комбинироваться с 6σ орбиталями кислорода. $5d e_g$ -состояния вольфрама, перекрываясь с одним из трех p -состояний кислорода, образуют два связывающих σ - и два разрыхляющих σ^* -состояний. Эти состояния образуют две пары σ -зон. Поскольку не все p -состояния участвуют в связи, то остаются неподеленные пары, из которых образуются "плоские" зоны (рис. I.16.), или они остаются как несвязывающие дискретные $\pi\pi$ уровни [94] (рис. I. 16). В обеих схемах (рис. I. 16) зона проводимости в основном создана $5d (t_{2g})$ орбиталями вольфрама. Проводимость вольфрамовских бронз A_xWO_3 обусловлена электронами в частично заполненной (при $x > 0$) π^* -зоне проводимости, которая определяется взаимодействием атомов подрешетки WO_3 . Последнее утверждение хорошо экспериментально подтверждается тем фактом, что для $NaWO_3$ ЯМР иттовские сдвиги ^{23}Na [95,96] и ^{183}W [97] имеют характер, свидетельствующий о $5d$ -характере электронов проводимости (а не $3s$ -натрия).

Более детальную информацию о электронных свойствах триоксида вольфрама и вольфрамовых бронз можно получить, исходя из расчетов зонной структуры для изоструктурных соединений $ReO_3, SrTiO_3, KTaO_3$ и $KMoO_3$ [98-100], а также кубической вольфрамовой бронзы $NaWO_3$.

Копп и др. [101], исследуя кубическую вольфрамовую бронзу и $NaWO_3$ и гипотетический кубический триоксид вольфрама, показали, что вклад в валентную зону дают как $W5d$, так и $O 2p$ -орбитали, в то время как зона проводимости в основном образована $W5d$ -орбиталями (рис. I. 17). Представленные на рис. I. 17 плотности электронных состояний показывают ковалентную природу

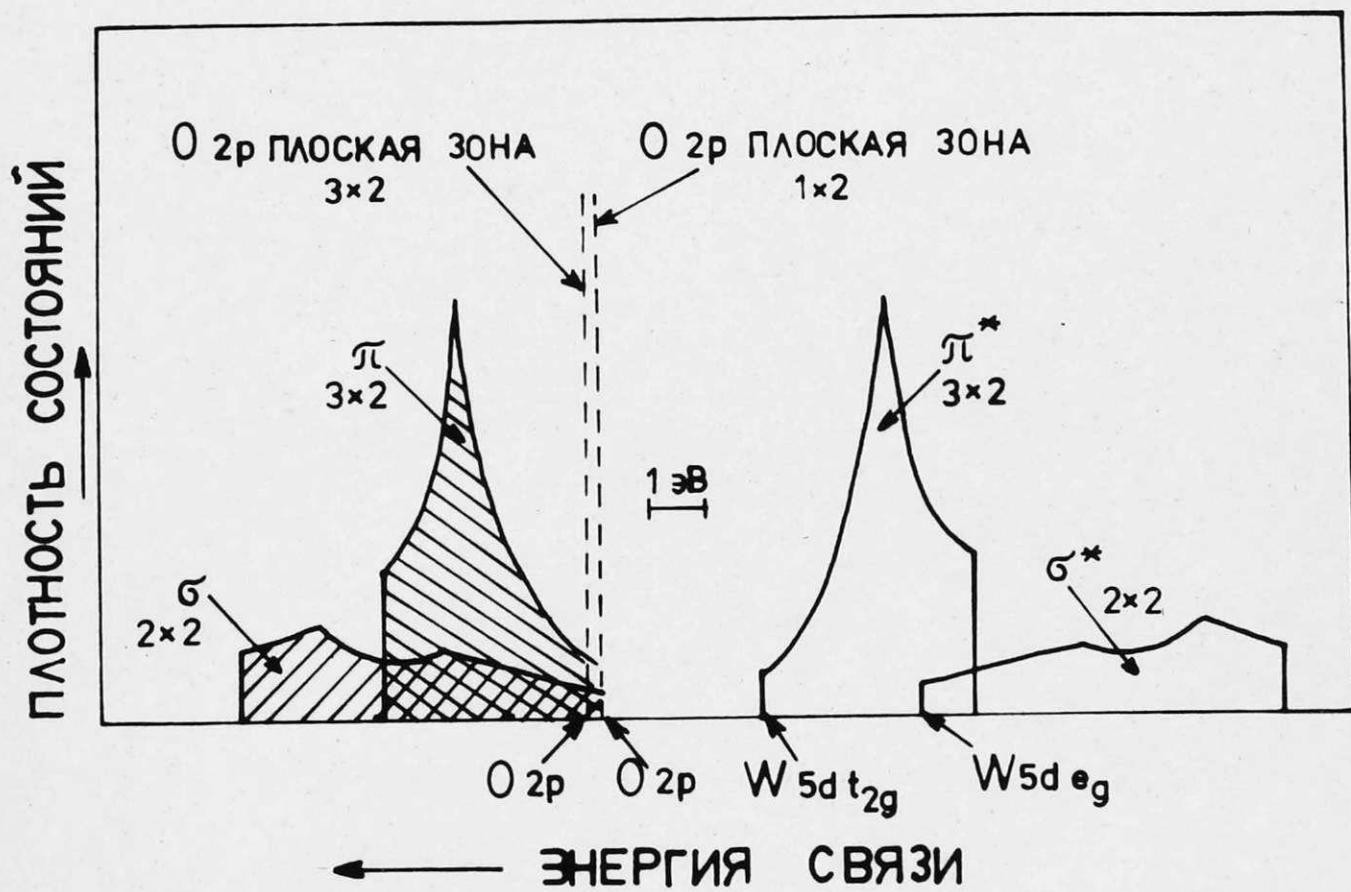


Рис. I. 17. Плотность электронных состояний гипотетического кубического триоксида вольфрама, рассчитанная в работе [101]

химической связи в вольфрамовых бронзах. Доминирование p - и d орбиталей на всех атомных позициях приводит к сильно выраженному несферическому распределению плотности электронного заряда по ним и предполагает направленные связи в NaWO_3 в особенности между вольфрамом и кислородом. Присутствие вклада Na в валентной зоне показывает, что эти состояния натрия всегда влияют на химическую связь и приводят к кристаллографическим изменениям [23,26] с изменением концентрации Na . Однако полученное в работе [101] значение ширины запрещенной зоны приблизительно на 50% меньше, чем полученная из оптических измерений оптическая щель 2,6 эВ [6,102].

Автором работы [103] по квантомеханическому самосогласованному методу с использованием атомных орбиталей проведены дальнейшие исследования химической связи для моноклинного, кубического и орторомбического WO_3 и поверхности WO_3 . Рассчитанные плотности электронных состояний триоксида вольфрама в ряду кубический - орторомбический - моноклинный представлены на рис. I. 18. Отсюда видно, что рассчитанное значение ширины запрещенной зоны в этом ряду меняется в соответствии с экспериментом [104].

Некубические искажения для моноклинной и орторомбической структуры WO_3 приводят к увеличению заселенности d -орбиталей вольфрама и к некоторому сглаживанию особенностей структуры плотности состояний. При образовании поверхности моноклинного триоксида вольфрама не происходит локализация электронов в запрещенной зоне кристалла [103]. Поверхностные состояния образуются только в случае создания кислородных вакансий облучением электронами [105] или бомбардировкой ионами аргона [106].

Недавно проведены кластерные расчеты для кластеров W_nO_m как основных структурных единиц соответствующих кристаллов

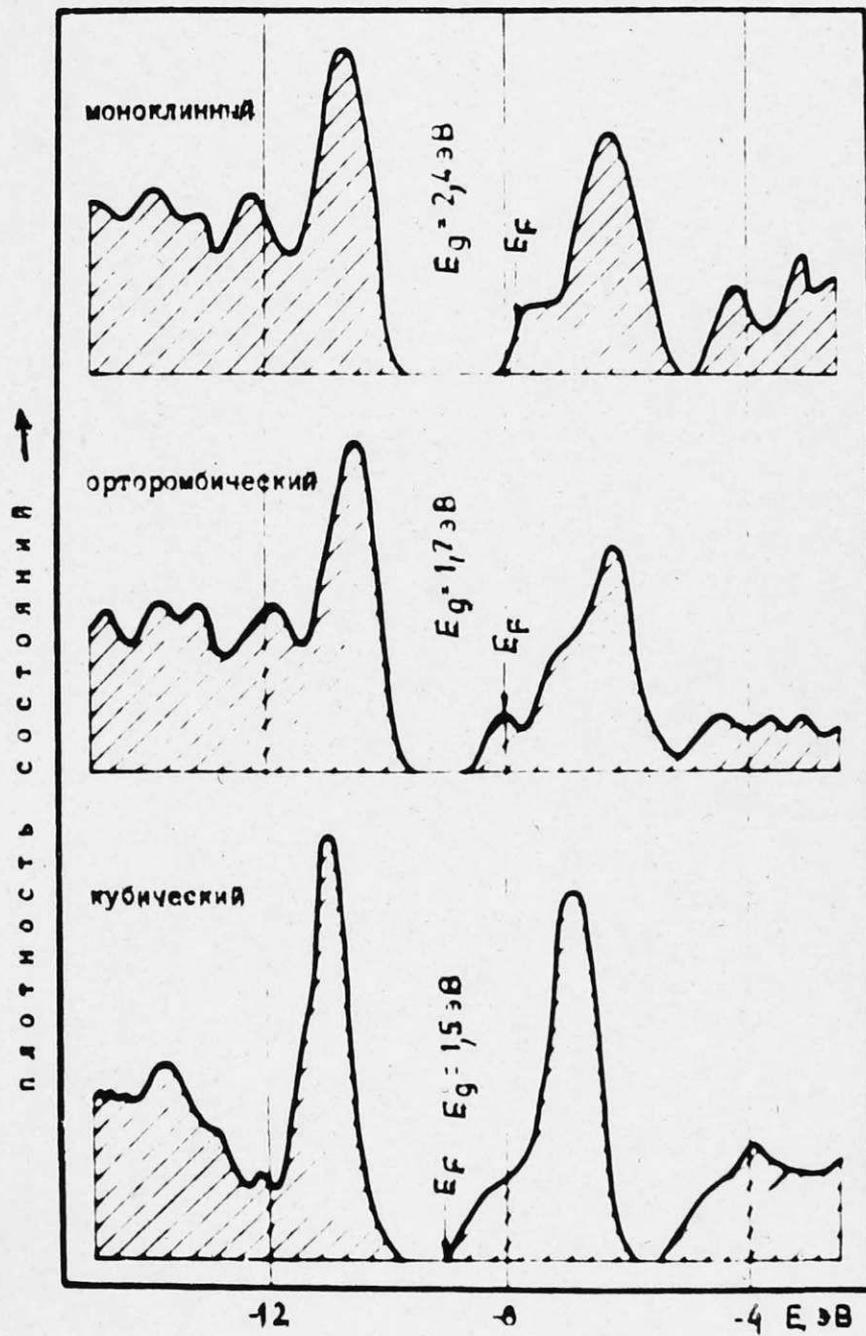


Рис. I.18. Плотность электронных состояний триоксида вольфрама в ряду кубический - орторомбический - моноклинный [103].

WO_{3-x} [107] и M_xWO_3 [108]. Таким образом открывается возможность варьировать координацию атомов вольфрама, их зарядовое состояние [107, 108]. Расчеты, проведенные в [107], подтвердили, что электронное строение верхних валентных и свободных состояний определяется взаимодействием $5d$ -оболочки вольфрама с $2p$ -оболочкой кислорода; вклад атомных $6s$ - и $6p$ -оболочек вольфрама как в занятые, так и свободные кластерные орбитали незначителен. Электронное энергетическое строение кластеров практически также не зависит от заселенности кластера.

В работе [107] делается попытка судить об электронном строении нестехиометрических оксидов вольфрама WO_{3-x} . Для этих оксидов характерно сохранение координационного числа вольфрама (6) и изменение этого числа для кислорода от 2 к 3 (см. разд. I.I.I.). С увеличением координационного числа кислорода структура зоны проводимости усложняется и возрастает плотность d -состояний на дне зоны проводимости. Эти d -состояния "пассивны" к химическому связыванию в кристалле.

В рассмотрении электрохромизма существенен также вывод авторов работы [107] о том, что для аморфного строения триоксида вольфрама при сохранении координации и расстояний металл-кислород, характерных для кристалла, сохраняются характерные особенности электронного строения и в запрещенной щели не появляются локализованные электронные состояния.

Основной вывод расчетов, проведенных в работе [108], состоит в следующем: ширина валентной зоны и запрещенной щели при возрастании x в вольфрамовых бронзах уменьшается.

1.3.1.2. Фотоэлектронные спектры

С использованием фотоэлектронной спектроскопии на вольфрам-кислородных соединениях проведено множество исследований (имеется более 30 работ).

Валентная зона и зона проводимости исследовались с использованием разного вида излучения возбуждения: монохроматического $\text{Al K}\alpha$ рентгеновского излучения [109, 110], синхротронного излучения [111-113], а также ультрафиолетового излучения [114-115]. Некоторые типичные спектры фотоэлектронов для валентной зоны и зоны проводимости триоксида вольфрама и вольфрамовых бронз представлены на рис. I. 19. Вследствие различающихся сечений фотоионизации фотоны малых энергий в основном отображают валентную структуру атомов кислорода, в то время как высоких энергий в большей мере показывают вклад вольфрама [103]. Экспериментальные спектры на рис. I. 19, очень близки к вычисленным спектрам (см. рис. I. 18). Они только несколько уширены и сглажены из-за ограниченной разрешающей способности экспериментальной установки. Близость спектров валентной зоны между 3 и 11 эВ свидетельствует о том, что структура триоксида вольфрама и вольфрамовых бронз является производной от структуры перовскита.

Структура валентной зоны аморфных пленок триоксида вольфрама (свежеполученных и окрашенных) близка к структуре кристаллических вольфрамовых бронз, с отличием только в небольшом увеличении ширины [116]. Уширение структуры линий для триоксида в аморфном состоянии объясняется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов [117].

Запрещенная щель между валентной зоной и зоной проводимости

в фотоэлектронных спектрах обычно заполнена широкой линией. В работе [118] эту линию связывают с плазмонами, а в [119] она приписывается вторичным электронам. Показано [119], что корректировка спектров к фону вторичных электронов приводит к почти полной потере структуры линий в запрещенной щели. Этот результат совпадает с выводами [103], что на бездефектной поверхности WO_3 в запрещенной щели не имеется локализованных поверхностных состояний. Для триоксида вольфрама, поверхность которого подвергалась облучению электронами или ионами, эмиссию в запрещенной зоне связывают с присутствием кислородных вакансий [113].

Для вольфрамовых бронз при энергиях, близких к энергии Ферми, наблюдаются пики зоны проводимости (рис. I. 19). В пределах экспериментальных ошибок измеренные относительные интенсивности пиков зоны проводимости показывают линейную зависимость от концентрации электронов во всей области составов бронз [117, 119]. Это показывает, что с ростом x относительное сечение фотоионизации не меняется, как должно было быть в том случае, если бы зона проводимости имела характер $3d$ натрия. Даже при весьма малых x электроны проводимости занимают состояния с $W : 5d$ характером [119].

Согласно данным [119] линейная зависимость плотности состояний зоны проводимости вольфрамовых бронз показывает неприменимость для этой системы модели полностью свободных электронов. Изменение эффективной массы и почти постоянная ширина зоны проводимости указывают на модель сужения зоны [119].

Для окрашенных аморфных пленок триоксида вольфрама зона проводимости имеет немного большую ширину, чем для натрийвольфрамовых бронз, но форма соответствующего пика РЭС близка форме пика для натрийвольфрамовых бронз [116]. Согласно данным [116],

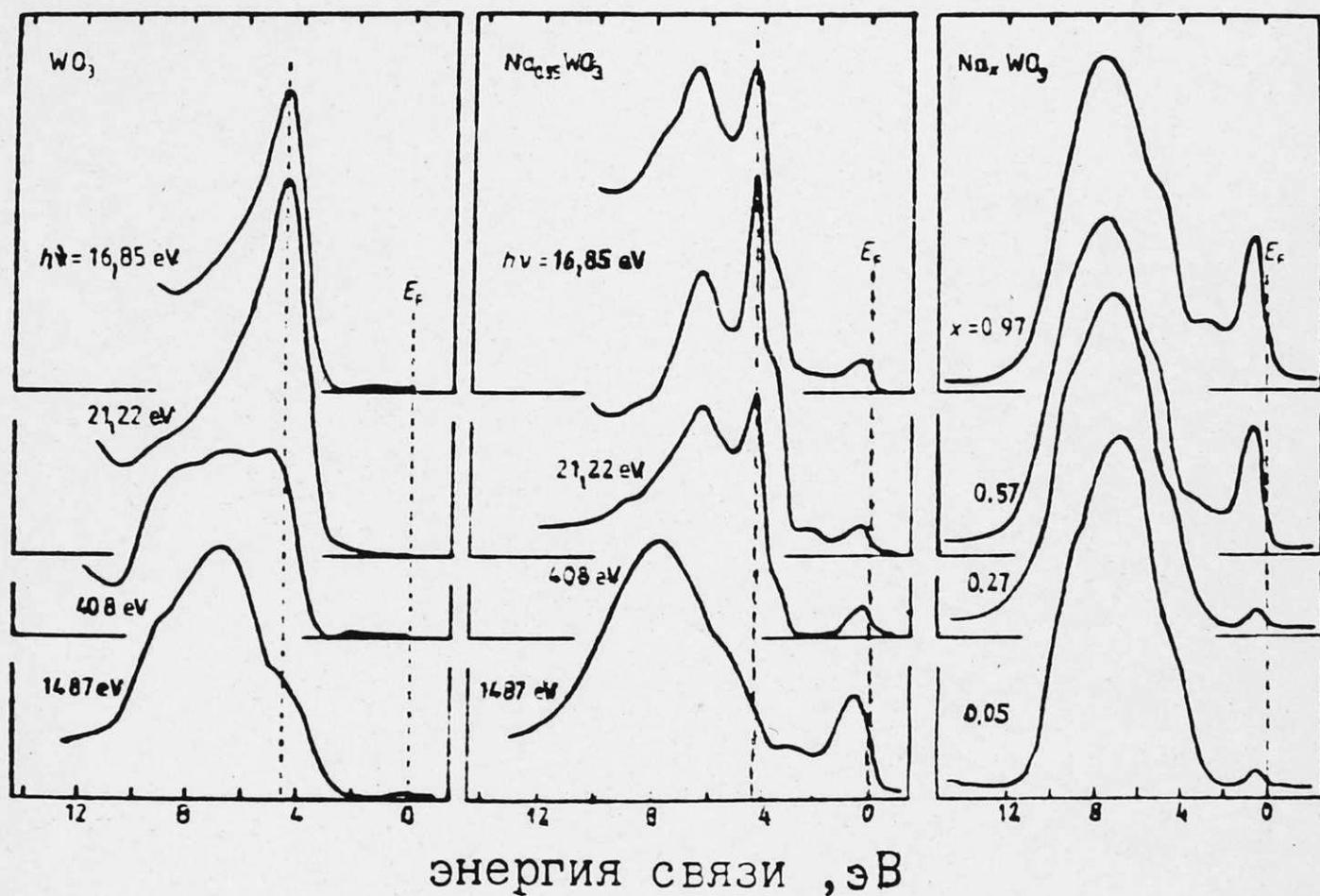


Рис. I.19. Рентгено- и ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры триоксида вольфрама и натрийвольфрамовых бронз с различным содержанием натрия [103].

для аморфных пленок этот пик, расположенный примерно на 2 эВ выше валентной зоны, связан с локализованными (W^{5+}) электронными состояниями. Локализованные состояния отвечают зоне проводимости Na_xWO_3 но в случае аморфных пленок H_xWO_3 перекрытие $W(t_{2g}) - O(p\sigma)$ орбиталей недостаточно для делокализации электронов. Возможна прыжковая проводимость между локализованными W^{5+} уровнями, так как перекрытие между $W(e_g)$ и $O(p\sigma)$ остается значительным.

Для исследования внутренней основной структуры вольфрама использовалось монохроматическое $Al K\alpha$ возбуждение с энергией 1486 эВ [120-124]. Здесь обычно интерес представляет объяснение спутанной структуры $W 4f$ пиков. На рис. 1. 20 представлены РЭС триоксида вольфрама и вольфрамовых бронз. Видно, что при образовании бронзы форма линий РЭС усложняется. При объяснении дополнительной структуры $4f$ -дублета вольфрама для вольфрамовых бронз, а также восстановленных оксидов вольфрама существуют два подхода. В работах [122, 124] РЭС $4f$ -дублета разделяются на составляющие, соответствующие ионам вольфрама с различной валентностью: W^{6+} , W^{5+} , W^{4+} и W^0 . Для определения валентности ионов вольфрама как эталоны при этом используются стехиометрический триоксид вольфрама (W^{6+}), диоксид вольфрама (W^{4+}) и металлический вольфрама (W^0). Для промежуточной валентности W^{5+} обычно проводится экстраполяция [122].

В другом подходе структуру $W 4f$ полос, и смещение и появление дополнительных линий связывают с коллективными возбуждениями электронов в зоне проводимости или на донорных уровнях [120, 121, 123]. Авторы работы [125] из проведенных кластерных расчетов процесса рентгеноэлектронной эмиссии также делают вывод, что дополнительные линии РЭС в случае натрийвольфрамовых бронз нель-

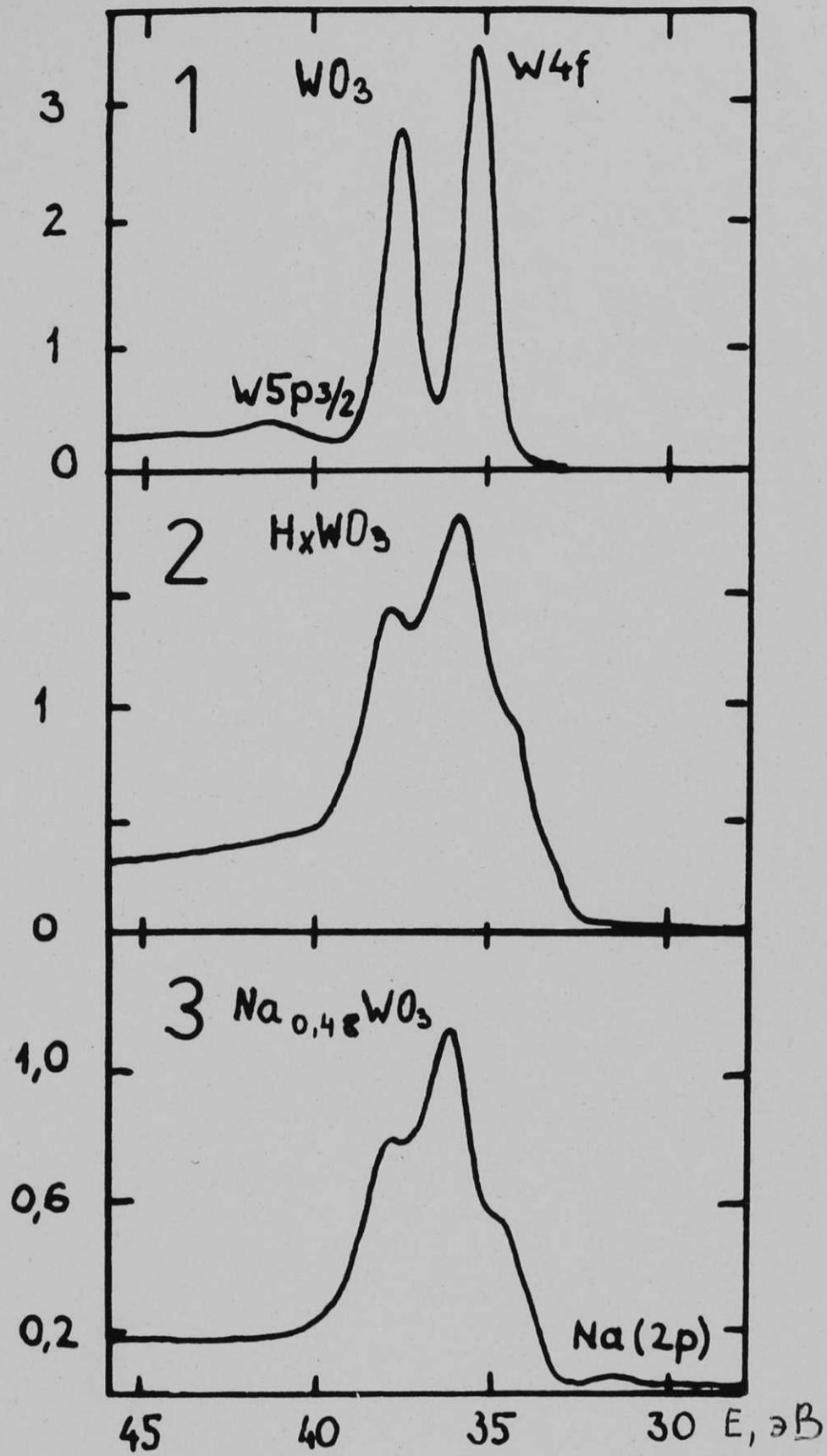


Рис. I.20. Рентгеноэлектронные спектры $W 4f$ уровня триоксида вольфрама и вольфрамовых бронз [117].

зя связывать с присутствием в этом соединении ионов вольфрама различной валентности. На это же указывает металлический характер проводимости вольфрамовых бронз при x более 0,2 [23].

В случае окрашенных аморфных пленок триоксида вольфрама, являющихся полупроводниками, более обосновано применение подхода определенных валентностей вольфрама [116]. Очевидно при анализе структуры полос $W4f$ необходимо дополнительно учитывать другие физические свойства материала, а также атомное строение. Согласно анализу $W4f$ РЭС для нестехиометрических оксидов вольфрама

WO_{3-x} интенсивность пиков, отнесенная к W^{5+} и W^{6+} , соответствует степени восстановления оксидов x , в то время как оксиды при этом уже являются проводниками [122, 124]. При этом также не учитывается неоднородное строение восстановленных оксидов вольфрама (см. разд. I. I. I.).

I.3.2. Оптические свойства

Для монокристаллов триоксида вольфрама исследованы спектры поглощения [6, 102, 126, 127] и определен коэффициент преломления [128]. Край фундаментального поглощения, который разными авторами при комнатной температуре определен от 2,58 [6, 129] до 2,9 эВ [128], связывают с переходами из валентной $2p$ -зоны кислорода на дно зоны проводимости, образованной в основном из d -состояний вольфрама (см. разд. I.3.1.). Для моноклинной и триклинной фазы триоксида вольфрама найдены также и другие переходы с переносом заряда от лиганда к центральному иону вольфрама: 3,5 и 3,8 эВ [130, 131]. Переходы при 2,58 эВ считаются прямыми разрешенными [102, 132] или непрямыми разрешенными [130, 131, 133].

Предполагается, что переходы с переносом заряда при 3,5 и 3,8 эВ

- прямые [130, 131].

Реально полученные кристаллы триоксида вольфрама обычно зеленого или голубого цвета и, как правило, имеют дефицит кислорода (WO_{3-x} , $x > 0$). Это отражается на спектрах поглощения (рис. I.21) [129]. При увеличении дефицита кислорода возрастает поглощение во всей области перед краем. Поглощение, возрастающее в сторону меньших энергий, связывается с поглощением на свободных носителях заряда и описывается модифицированным законом Друде [129]. Вклад в поглощение в районе 1,5–2,5 эВ дают также рассеяние на дефектах, образовавшихся при выращивании, и примеси [132].

В спектрах вольфрамовых бронз наблюдается плазменный резонанс зонных носителей в районе 1,5–2,0 эВ [134]. Частота плазменного резонанса зависит от значения x в M_xWO_3 т.е. от концентрации дополнительных электронов в зоне проводимости [134, 135].

Найден также максимум поглощения в низкоэнергетической части спектра при 1 эВ, который приписывается межзонным переходам из зоны проводимости в вышележащие зоны проводимости [134, 135, 136].

Для тонких аморфных пленок триоксида вольфрама край фундаментального поглощения сдвинут на 0,5 эВ в сторону больших энергий по сравнению с краем кристаллического WO_3 [137]. До значений коэффициента поглощения 10^4 см^{-1} край фундаментального поглощения подчиняется экспоненциальному закону [137, 138]. Выше этого значения выполняется зависимость типа $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_g)^2$, где E_g - край фундаментального поглощения пленки [137, 138]. Предполагается, что край обусловлен прямыми [137] или непрямыми [139] переходами из локализованных состояний в верхней части валентной зоны в зону проводимости выше края подвижности. В спект-

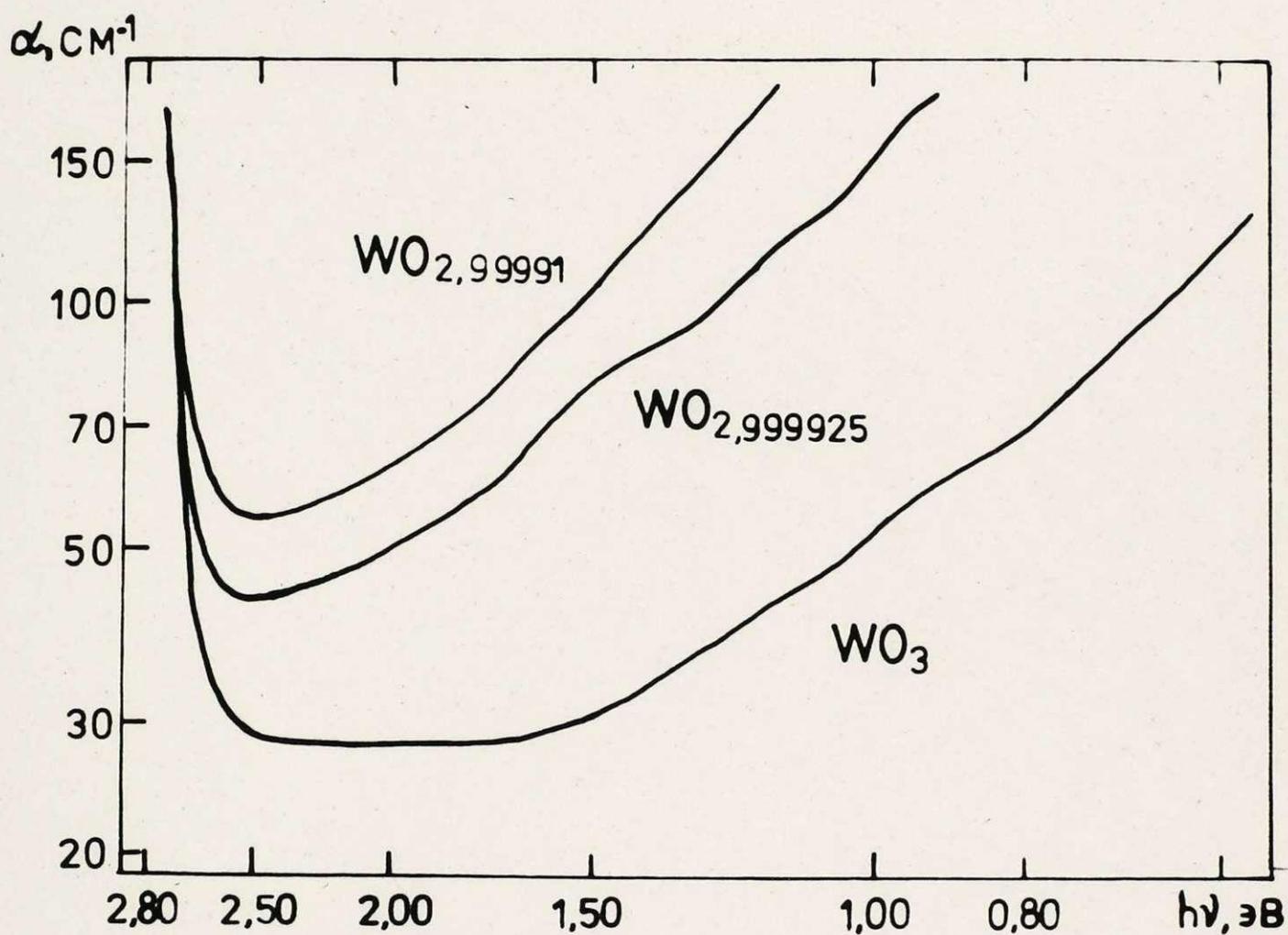


Рис. I.2I. Спектры оптического поглощения кристаллов триоксида вольфрама
 I - WO_3 , 2 - $\text{WO}_{2,999925}$, 3 - $\text{WO}_{2,99991}$ [129].

рах фотопроводимости аморфных пленок имеются два максимума при энергиях 4,4 и 5,3 эВ, которые приписываются переходам в более высокие пустые зоны проводимости [137].

При окрашивании аморфных пленок триоксида вольфрама край фундаментального поглощения сдвигается параллельно в сторону больших энергий [138]. Аналогичное явление обнаружено для гексагональной кристаллической бронзы K_xWO_3 при росте x [133].

Тонкие пленки триоксида вольфрама, получаемые различными методами, как правило нестехиометричны, т.е. имеют дефицит кислорода [140]. Этим обусловлено появление в спектре поглощения для аморфных пленок широкой, асимметричной полосы в районе 0,5–3,0 эВ с максимумом около 1,2–1,4 эВ [137] и с максимумом при 0,8 эВ в случае поликристаллических пленок [141]. Однако структура центров, ответственных за появление полос, исследована слабо. Поскольку в спектре имеется полоса с максимумом, отличающаяся от спектра кристаллических оксидов WO_{3-x} , то ее нельзя связывать по аналогии с кристаллами с поглощением на свободных носителях заряда. Неупорядоченность пленок, очевидно, приводит к локализации электронов. Локализацию электронов могут вызывать также примеси или, дефекты, обусловленные дефицитом кислорода.

Для объяснения спектров поглощения окрашенных пленок триоксида вольфрама предложено множество моделей: модель поляронов малого радиуса [116, 142, 143], модель межвалентного переноса электронов [144], аналог F-центра [137], двухэлектронный аналог F'-центров [145] и биполаронная модель [146]. Обнаружение сигналов ЭПР от ионов W^{5+} очевидно отвергает модели F- и F'-центров [148, 244].

Рассмотрим более подробно поляронную модель и модель межва-

лентного переноса электрона. Интенсивную окраску, характерную для соединений, содержащих один элемент в разных валентных состояниях, не связанную со свойствами отдельных ионов элемента, объясняет теория межвалентного переноса [149 - 151]. Теория разработана на основе упрощенной двухузельной модели. Электрон связывается с двумя независимыми осцилляторами с одинаковыми частотами. Под действием излучения с энергией $E_{\text{опт}}$ электрон возбуждается с основного состояния осциллятора (1) и попадает на возбужденное состояние второго осциллятора (2). Из-за сильной электрон-фононной связи электрон возвращается в основное состояние (2) и далее опять на состояние (1). Поляронная модель, которая хорошо объясняет свойства диоксида титана [152] предполагает, что причиной локализации электрона на определенном узле кристаллической решетки является сильная электрон-фононная связь. Обе теории предполагают, что термическая (E_{T}) и оптическая ($E_{\text{опт}}$) энергии активации электрона связаны соотношением $E_{\text{T}} \sim E_{\text{опт}}/4$. Исходя из этого, максимум полосы поглощения аморфных пленок триоксида вольфрама при 1,3 эВ соответствует энергии активации проводимости около 0,3 эВ. При увеличении интенсивности окраски пленок термическая энергия уменьшается от 0,7 эВ почти до 0 [143, 147], но положение максимума полосы поглощения не изменяется [144]. Если за поглощение и проводимость аморфных пленок ответственны одни и те же электроны, то не применимы представления теории поляронов малого радиуса или необходимо предположить, что в проводимости участвуют одни, а в оптическом поглощении - другие электроны.

При восстановлении электрохимическим или химическим путем гетерополианионов вольфрама и молибдена получают сильно окрашенные соединения, которые обычно называют соединениями смешан-

ной валентности. Как показано в работах [153,-155], при восстановлении соединений в структуру анионов внедряются электроны, локализуемые на определенном атоме вольфрама или молибдена, т.е. появляются центры W^{6+} или Mo^{5+} . Причиной появления интенсивной полосы в видимой области спектра является перенос электрона с одного атома на другой (межвалентный перенос электронов). Иногда наряду с межвалентными переходами наблюдаются также внутрицентровые - переходы [155]. В случае смешанных вольфрамомолибденовых гетерополианионов электрон преимущественно локализован на молибдене и полоса оптического поглощения смещена в сторону больших энергий, чем в чистом гетерополианионе вольфрама или молибдена [155].

Как показано в разделе I.2., примесь молибдена в аморфных пленках триоксида вольфрама смещает полосу наведенного поглощения в сторону больших энергий. Здесь проявляется большое сходство со свойствами восстановленных смешанных гетерополианионов [155].

I.3.3. Электропроводность

Монокристаллы триоксида вольфрама при температурах выше комнатной ведут себя, как насыщенные полупроводники, которые при высоких температурах становятся собственными полупроводниками с энергией активации около 1,3 эВ [156]. При понижении температуры ниже комнатной наблюдается скачок удельного сопротивления в районе фазового перехода около $17^{\circ}C$, далее до следующего фазового перехода сопротивление почти постоянно [157]. В районе низкотемпературного фазового перехода при $-40^{\circ}C$ удельное сопротивление скачком возрастает на один-два порядка и имеет гистерезис-

зис с повышением и с понижением температуры [2, 157, 129]. С дальнейшим понижением температуры сопротивление монокристалла экспоненциально увеличивается с соответствующим изменением энергий активации от 0,16 до 0,22 эВ [2, 6, 129, 157].

Основными носителями заряда в кристалле WO_3 являются электроны [127, 129]. Появление носителей заряда связано с мелкими донорными уровнями, природа которых не выяснена [127]. При восстановлении WO_3 знак носителей заряда не меняется и проводимость кристаллов возрастает. При малых значениях x (в формуле WO_{3-x}) до 0,0001 концентрация электронов соответствует общей концентрации кислородных дефектов и проводимость является зонной [158]. При увеличении дефицита кислорода механизм проводимости очевидно усложняется, так как влияние на процесс переноса электронов оказывают уже структуры сдвига [158]. С ростом x энергия активации проводимости для восстановленных кристаллов WO_{3-x} уменьшается и при x около 0,1 проводимость приобретает тип металлической (рис. I. 22) [159].

Вольфрамовые бронзы M_xWO_3 при x менее 0,2 являются полупроводниками и при росте концентрации металла M претерпевают переход полупроводник - металл [23, 27]. Для полупроводниковых бронз энергия активации проводимости находится в пределах от 0,04 до 0,18 эВ [23]. Вопрос проводимости в полупроводниковых вольфрамовых бронзах не решен, но, исходя из характера спектров оптического поглощения (см. разд. I. 3.2.), для этих соединений можно предположить, что носители заряда делокализованы.

Электрические свойства тонких пленок триоксида вольфрама меняются при постепенном упорядочении структуры от аморфной до поликристаллической и коррелируют с условиями получения пленок [161, 195]. При достаточно низкой скорости осаждения или высоком

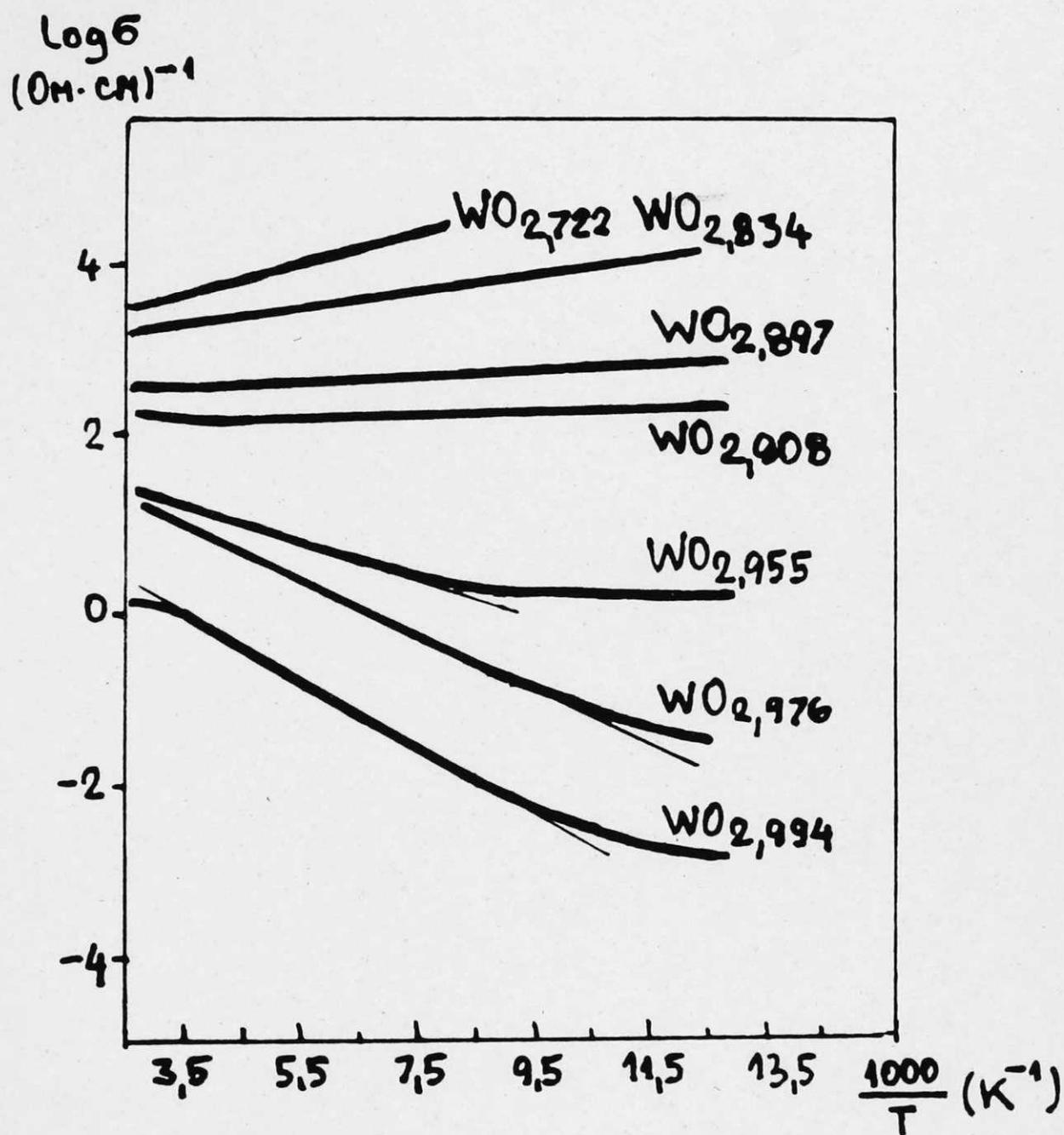


Рис. I.22. Зависимость проводимости от температуры для восстановленных оксидов вольфрама WO_{3-x} , где $0 < x \leq 0,28$ [159].

вакууме во время осаждения получают электронно-проводящие аморфные пленки с проводимостью $10^{-3} \div 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и энергией активации $0,2 \div 0,4 \text{ эВ}$. Статические вольтамперные характеристики образцов, полученных при высокой скорости осаждения триоксида вольфрама и низком вакууме, имеют плато в области $100-400 \text{ мВ}$, а переходные характеристики содержат зависимость тока от времени $t^{1/2}$, которая свойственна диффузионным процессам. Наблюдается значительная зависимость проводимости тонких пленок триоксида вольфрама от окружающей атмосферы (сухой или влажный воздух, вакуум) [137, 162]. Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что в проводимости аморфных пленок триоксида вольфрама, полученных быстрым осаждением, преобладает протонная составляющая [195]. Проводимость этих пленок на воздухе составляет около $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а в вакууме $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Электронная составляющая проводимости порядка $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [195].

Вышеприведенные результаты проводимости аморфных пленок триоксида вольфрама хорошо согласуются с микропористым строением этих пленок. Протонная проводимость при этом обеспечивается адсорбированной в порах водой, а электронная проводимость осуществляется по каркасу сопряженных вольфрамкислородных полиэдров [161, 175, 195].

Проводимость тонких пленок триоксида вольфрама зависит от дефицита кислорода, при увеличении температуры подложки при термическом осаждении пленок проводимость пленок растет и для пленок, полученных на подложках при температуре 700 К , приблизительно равняется $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [137, 162].

Температурная зависимость слабо окрашенных аморфных пленок WO_3 в интервале температур от 200 до 300 К подчиняется выражению

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}],$$

где $T_0 = 16\alpha^3/kN(E_F)$. Здесь α – коэффициент затухания волновой функции электрона, $N(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, k – постоянная Больцмана. Это выражение характерно для прыжковой проводимости [140].

Электронная проводимость исследовалась и для вольфрамфосфатных стекол с различным содержанием триоксида вольфрама. Исследования показали, что при относительно небольших концентрациях WO_3 (10–20 мол.%) проводящая фаза концентрирована в изолированных кластерах и электропроводность в основном является ионной [199]. Носителями заряда могут быть ионы H^+ или OH^- . При концентрации $WO_3 > 30$ мол.% имеется большая возможность образования бесконечного проводящего кластера, проводимость является электронной. Электронная проводимость вольфрамфосфатных стекол при высоких температурах качественно описывается прыжками электронов между ионами вольфрама при взаимосвязанных октаэдрах WO_6 [199], но хорошее количественное совпадение с теорией поляронов малого радиуса получить не удастся. В [199] принимается, что только часть электронов, образованных при восстановлении, принимает участие в проводимости.

1.3.4. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Данные о парамагнитных свойствах кристаллических и аморфных оксидов вольфрама, вольфрамовых бронз и гетерополианионов вольфрама немногочисленны, притом эти данные весьма противоречивы.

В работе [200] в стехиометрическом триоксиде вольфрама WO_3 парамагнитные центры (ПЦ) методом ЭПР не были обнаружены. В восстановленных оксидах WO_{3-x} ($0 < x \leq 0,28$) при комнатной температуре наблюдался несколько асимметричный, узкий сигнал

(ширина менее 1 мТл) в районе g -фактора 2.003 [200]. При возрастании степени восстановления оксидов интенсивность сигнала менялась не монотонно. Близость значения g -фактора наблюдаемого сигнала к значению g -фактора для свободного электрона, однако, привела авторов к заключению, что узкий сигнал отвечает свободным электронам в зоне проводимости [200].

Авторы работы [201] облучая светом в широком диапазоне спектра (от инфракрасной области до видимой) при 20 К кристаллы WO_3 , наблюдали довольно интенсивный сигнал с параметрами: $g_1 = 1,505 \pm 0,001$, $g_2 = 1,661 \pm 0,001$ и $g_3 = 1,532 \pm 0,001$. Форма сигнала близка к лоренцевой и расстояние между пиками производной 0,6 мТл. Наблюдаемый сигнал связывается с захваченным в нормальном узле низкотемпературного моноклинного триоксида вольфрама электроном (полярон малого радиуса). Так, при облучении светом образуются ионы $W^{5+} (5d^1)$, концентрация которых после прекращения облучения падает экспоненциально. В работе [202] причиной появления ионов W^{5+} при облучении кристалла WO_3 считают разложение диамагнитного биполярного состояния.

Как видно из вышерассмотренных экспериментальных работ, для полностью отличных сигналов дается близкая интерпретация, и следует заключить, что природа парамагнитных центров, наблюдаемых в кристаллах WO_3 , достоверно не определена.

Для монокристаллов WO_3 в случае присутствия в них примесей молибдена или хрома наблюдаются сигналы ЭПР соответствующих парамагнитных центров. В случае примеси молибдена при температуре 77 К наблюдался сигнал ЭПР, соответствующий ионам $Mo^{5+} (4d^1)$, с параметрами $g_1 = 1,776$, $g_2 = 1,796$ и $g_3 = 1,833$ [203]: В работе [203] показано, что при росте температуры количество наблюдаемых методом ЭПР спинов падает по экспоненциальному закону и что

при фазовом переходе около 270 К сигнал попадает. Полученное из измерений ЭПР значение энергии активации 0,04 эВ значительно, чем полученное из измерений проводимости на том же кристалле (0,24 эВ). Наблюдаемая энергия активация 0,04 эВ интерпретируется как энергия, отвечающая релаксационному процессу, в котором поглощение фонона возбуждает спиновую систему на возбужденный уровень с эмиссией фонона меньшей энергии, так что магнитный ион переходит с одного уровня дублета основного состояния на другой [203].

В случае примеси хрома сигнал ЭПР иона Cr^{3+} наблюдается при температурах до 500 К [204].

Исходя из модели восстановления иона вольфрама W^{6+} на W^{5+} , при образовании водородовольфрамовых бронз можно было ожидать сигнал ЭПР, характерный для W^{5+} с g -фактором от 1,3 до 1,4

[33], как это обнаружено в водородомолибденовых бронзах [205]. Однако сигнал ЭПР, характерный для W^{5+} , в работе [33] не обнаружен. Зарегистрирован только слабый сигнал примесных ионов молибдена, который при увеличении количества водорода в бронзе исчез.

Для натрийвольфрамовой бронзы $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ при температуре 15 К был обнаружен очень слабый сигнал при $g = 1,7-1,8$ [206]. Сигнал связывается с ионами W^{5+} и за его появление ответственны примеси атомов щелочных земель или границы между плоскими дефектами структуры.

Как показано в разделе I.3., электроокрашивание в аморфных тонких пленках триоксида вольфрама обычно связывают с локализацией введенных электронов на W^{6+} , т.е. с образованием ионов W^{5+} , которые должны давать сигнал ЭПР.

В работе [203] кратко сообщалось, что при окрашивании аморфных пленок триоксида вольфрама электролитическим путем появляе-

ся средне интенсивный сигнал ЭПР при $g = 1,76$. При прогревании на воздухе при 700 К этот сигнал полностью ^pпадает. Сигнал приписывался ионам W^{5+} , но детальное исследование формы сигнала и количества парамагнитных центров не было проведено. Авторы работ [146, 147] также сообщали о наблюдении в окрашенных аморфных пленок триоксида вольфрама сигнала ЭПР ионов W^{5+} при $g = 1,76$, но и здесь численные соотношения между наведенной при окраске оптической плотностью и концентрацией парамагнитных центров не были получены. Не были определены и параметры спингамилтониана для ионов W^{5+} . Известны также работы, в которых сообщалось, что сигнал ЭПР ионов W^{5+} в аморфных пленках не обнаружен.

Так, авторы работы [210] исследовали ЭПР окрашенных аморфных и поликристаллических пленок триоксида вольфрама при температурах от комнатной до 4,2 К и не нашли доказательств присутствия в пленках ионов W^{5+} , тем самым отвергая модель окраски пленок межвалентным переносом электронов или поляронами малого радиуса [142 - 144]. Для установления структуры центров окраски (атомной и электронной) необходимы комплексные исследования методом ЭПР и оптического поглощения на пленках, полученных при различных условиях и окрашенных разными способами. Однако такие исследования не проводились. Для выяснения проблемы центров окраски в пленках триоксида вольфрама целесообразно провести исследования ЭПР парамагнитных примесных центров молибдена, которые обычно изоморфно замещают вольфрам.

Методом ЭПР установлено наличие парамагнитных центров W^{5+} в вольфрамфосфатных стеклах систем $WO_3-P_2O_5$ [211], $CaO-P_2O_5-WO_3$ [212], $K_2O-ZnO-P_2O_5-WO_3$ [213]. Предполагается, что ионы W^{5+} находятся в тетраэдрическом [213] или октаэдри-

ческом [212] кислородном окружении. В работах [214, 215] результаты исследования ЭПР стекол с триоксидом вольфрама показали, что парамагнитный ион W^{5+} находится в виде вольфрамила с одной короткой концевой связью, т.е. образуется $W=O$.

Комплексные исследования вольфрамофосфатных стекол методами ЭПР и оптической спектроскопии указывают, что ионы W^{5+} в стеклах могут находиться в центрах двух типов: в изолированных центрах при небольших концентрациях WO_3 и в центрах межвалентного переноса при содержании WO_3 более 15 мол% [216, 217, 199]. В этих работах отмечается, что центры межвалентного переноса методом ЭПР не регистрируются при температурах до 77 К. Причины последнего факта еще достоверно не определены.

При восстановлении гетеро- и изополианионов вольфрама получают окрашенные соединения гетерополисини. Их обычно приписывают соединениям смешанной валентности, т.е. ионы вольфрама имеют здесь зарядовое состояние 6 и 5 [155]. Исследования ЭПР на этих соединениях показывают, что дополнительный электрон локализуется на определенном ионе вольфрама [218 - 220], но локализация электронов имеет динамический характер. Неспаренный электрон непрерывно находится в движении, хотя до температур 60 К частота прыжков менее $3 \cdot 10^6$ Гц. С ростом температуры частота прыжков возрастает, линия ЭПР W^{5+} становится симметричной и в случае гетерополианионов со структурой Кеггина интенсивность линии падает без значительного уширения [218]. Это явление очевидно является результатом динамической делокализации частично локализованных электронов.

1.3.5. Статическая магнитная восприимчивость

Работы по исследованию магнитной восприимчивости вольфрам-кислородных соединений очень немногочисленны. Магнитную восприимчивость кристаллических оксидов вольфрама WO_{3-x} где x меняется от 0 до 1, исследовали Сиенко и др. [221]. Основываясь на факте, что магнитная восприимчивость имеет для всех пяти исследованных оксидов очень маленькое численное значение (оно много меньше, чем должно было бы быть, если бы при восстановлении образовывалось соединение смешанной валентности) и не зависит от температуры, авторы утверждают, что для восстановленных оксидов вольфрама за изменение восприимчивости ответственны делокализованные в зоне проводимости электроны, которые подчиняются модели квазисвободных электронов. Несмотря на полученный интересный качественный результат, в этой работе полностью игнорируются сложные структурные изменения, которые происходят при восстановлении триоксида вольфрама. Полученное численное значение удельной восприимчивости WO_3 также не совпадает с результатом работы [222].

Авторы работы [220] измерили магнитную восприимчивость для множества проводящих натрийвольфрамных бронз. Вычитая из экспериментально измеренной восприимчивости вклад ионов натрия и решетки триоксида вольфрама, получена восприимчивость электронов проводимости, численное значение которой с ростом x в Na_xWO_3 меняется линейно. Это хорошо совпадает с результатами измерений удельной теплоемкости электронов проводимости [223]. Эти исследования и более поздние данные работы [222] показали, что плотность электронных состояний около уровня Ферми для натрийвольфрамных бронз меняется линейно с ростом концентрации натрия, в от-

личие от зависимости $\chi^{1/3}$, вытекающей из модели свободных электронов. Следует отметить, что рассмотренные в разделе I.3.I. исследования РЭС дают подобный результат.

В работе [218] метод магнитной восприимчивости применялся для исследования одно- и двухэлектронных гетерополисиней вольфрама. Установлено, что при постепенном росте степени восстановления гетерополианионов магнитная восприимчивость постепенно возрастает до максимума, который соответствует одноэлектронной сини. Далее магнитная восприимчивость постепенно падает до нуля. Это показывает, что двухэлектронные сини - диамагнетики. Для различных одноэлектронных гетерополисиней со структурой Кеггина получен эффективный магнитный момент $1,4 \pm 0,1$, который свидетельствует, что действительно электроны локализованы на определенном атоме вольфрама.

Для установления фактов локализации электронов в кристаллических и аморфных оксидах вольфрама весьма целесообразно проводить измерения статической магнитной восприимчивости, так как этот метод не требует электродов и может быть проведен на порошковых образцах и образцах с большой электрической проводимостью, где ЭПР исследования затруднены. Необходимо проводить также количественные измерения парамагнитных центров. Однако такие исследования не проводились.

I.4. Выводы по обзору литературы и формулировка диссертационной работы

I. Основным структурным элементом рассмотренных вольфрамкислородных соединений: кристаллов WO_3, WO_{3-x} вольфрамных бронз, гетерополианионов вольфрама, тонких пленок триоксида

вольфрама (аморфных и кристаллических) и вольфрамфосфатных стекол при больших концентрациях триоксида вольфрама являются кислородные октаэдры WO_6 . В случае простых вольфраматов щелочных металлов и щелочноземельных металлов появляются также тетраэдрические структурные мотивы. В зависимости от конкретного соединения октаэдры имеют различную степень искажения и в случае гетерополианионов октаэдры имеют короткие связи $W-O$ (немостиковые атомы кислорода). При образовании кристаллических и аморфных структур на основе триоксида вольфрама октаэдры соединяются вершинами или ребрами. Образование кислородных вакансий не характерно для вольфрамкислородных соединений.

Достоверной модели строения аморфных пленок триоксида вольфрама, позволяющей объяснить как электрические, оптические и магнитные свойства, так и явление электрохромизма в целом, нет.

2. Электронная структура и природа химической связи в оксидах вольфрама (кристаллических и аморфных) в основном определяется взаимодействием $5d$ -орбиталей вольфрама и $2p$ -орбиталей кислорода. Вклад в валентную зону дают как $W 5d$ так и $O 2p$ -орбитали, пока зона проводимости в основном образована $W 5d$ -орбиталями. Доминирование p - и d -орбиталей приводит к сильно выраженному несферическому распределению плотности электронного заряда (ковалентная природа химической связи). При образовании вольфрамовых бронз щелочные металлы полностью ионизируются и поставляют электроны в зону проводимости. Для окрашенных аморфных пленок триоксида вольфрама зоне проводимости бронз отвечают локализованные состояния. Это объясняется недостаточным перекрытием $W (t_{2g})$ и $O (p\pi)$ орбиталей. Возможна прыжковая проводимость между локализованными W^{5+} уровнями, так как значительные перекрытия между $W (e_g)$ и $O (p\sigma)$ орбита-

лями остается.

Не существует единого мнения о присутствии локализованных центров W^{5+} в вольфрамowych бронзах и восстановленных оксидах вольфрама.

3. Для объяснения спектров поглощения окрашенных пленок триоксида вольфрама предложено несколько моделей: модель поляронов малого радиуса, модель межвалентного переноса электронов, аналог F -центра, двухэлектронный аналог F' -центра и биполаронная модель. Более принятыми являются две первых, но они требуют наблюдения методом ЭПР локализованных на вольфраме электронов. Единого мнения о существовании парамагнитных W^{5+} центров в окрашенных пленках триоксида вольфрама в литературе не существует. Не выяснена также причина того обстоятельства, почему в вольфрамфосфатных стеклах с большой концентрацией вольфрама только часть центров окраски является парамагнитными (т.е., наблюдаются в спектрах ЭПР).

Следовательно, вопросы о структуре центров окраски, образующихся в кислородных соединениях вольфрама при их электроокрашивании, и характере оптических переходов, ответственных за поглощение, однозначно не решены.

4. Магнитная восприимчивость вольфрамкислородных соединений исследована слабо. Предполагалось, что в восстановленных оксидах WO_{3-x} выполняется модель квазисвободных электронов, но при анализе полученных данных магнитной восприимчивости полностью не учитывалась неоднородное строение этих оксидов. Метод магнитной восприимчивости может быть успешно применен для выяснения факта наличия локализованных или делокализованных носителей заряда и их влияния на проводимость в вольфрамкислородных соединениях с прыжковой и (или) зонной проводимостью.

5. Примесь молибдена в аморфных пленках триоксида вольфрама приводит к появлению в спектре окрашенных пленок дополнительной полосы, максимум которой сдвинут в сторону больших энергий в область максимальной чувствительности человеческого глаза. Но причины уменьшения кинетики и интенсивности окрашивания пленок не выяснены. Исследования методом ЭПР парамагнитных центров молибдена который обычно изоморфно замещает вольфрам в кристаллических соединениях, может дать дополнительную информацию о структуре парамагнитных центров вольфрама, которые в спектрах ЭПР наблюдаются при более низких температурах и имеют менее информативные линии ЭПР.

Учитывая вышесказанное, в настоящей работе была выдвинута следующая цель: изучить взаимосвязь электрохромизма и локализации носителей заряда в триоксиде вольфрама посредством исследований магнитных и оптических свойств триоксида вольфрама в зависимости от его строения и влияние примеси Mo на электрохромные свойства триоксида вольфрама. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Получить тонкие пленки WO_3 (аморфные и поликристаллические), кристаллы WO_{3-x} и вольфрамфосфатные стекла с разной концентрацией триоксида вольфрама.

2. Изучить строение исследованных образцов методами дифракции электронов, спектроскопии комбинационного рассеяния и термогравиметрии.

3. Изучение параметров ЭПР сигналов ионов W^{5+} и их температурной зависимости и их взаимосвязь с наведенным поглощением в разноупорядоченных пленках триоксида вольфрама.

4. Изучение статической магнитной восприимчивости и ее температурной зависимости различно окрашенных аморфных и поликристал-

лических пленок триоксида вольфрама, кристаллов WO_3-x и вольфрамфосфатных стекол с разной концентрацией триоксида вольфрама.

5. Исследование параметров сигнала ЭПР ионов Mo^{5+} в разноупорядоченных пленках триоксида вольфрама.

6. Установление значения примеси молибдена на электрохромные свойства триоксида вольфрама (эффективность и кинетика окрашивания).

Г Л А В А 2

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Для получения данных о фактах локализации или делокализации носителей заряда в триоксиде вольфрама и стеклах с триоксидом вольфрама, о параметрах центров окраски, их природе и количественных характеристиках был применен комплекс исследовательских методов. Такой подход, с одной стороны, позволяет получить различные данные о свойствах вольфрамкислородных соединений, а с другой — проводить интерпретацию полученных результатов с большей степенью достоверности, чем это позволяет применение какого-либо одного метода.

При исследовании характеристик центров окраски в комплекс входили метод оптического поглощения, метод статической магнитной восприимчивости, ЭПР и метод химического анализа восстановленных ионов вольфрама. Характер спектров оптического поглощения зависит от энергетической структуры центров, а коэффициент поглощения в максимуме полос, связанных с центрами определенного типа, характеризует их концентрацию. Информация о содержании ионов, обладающих парамагнитными свойствами, получена методом ЭПР и статической магнитной восприимчивости. Метод ЭПР, примененный совместно с методом оптического поглощения, позволяет значительно расширить информацию о природе и структуре центров окраски. Метод ЭПР позволяет идентифицировать парамагнитные центры, получить сведения о их симметрии, а также характеристиках взаимодействия между парамагнитными центрами.

Для получения информации о координации ионов, образующих

тонкие пленки триоксида вольфрама и вольфрамофосфатные стекла, о природе химической связи в рассмотренных соединениях применялись метод инфракрасной (ИК), комбинационной (КР) спектроскопии и метод статической магнитной восприимчивости. Данные о строении разноупорядоченных пленок триоксида вольфрама получены электронографическим методом.

При изменении состава стекол может меняться упорядоченность структурных единиц и связанная с нею составляющая магнитной восприимчивости — парамагнетизм Ван-Флека. При уменьшении упорядоченности структуры стекла возрастает искажение атомных орбит, что приводит к росту парамагнетизма Ван-Флека. Таким образом, магнитная восприимчивость чувствительна к структурно-химическим превращениям, происходящим при изменении состава стекла.

Для выяснения влияния структуры триоксида вольфрама на локализацию носителей заряда в них исследовались как кристаллические, так и аморфные соединения триоксида вольфрама. Исследования, проведенные на вольфрамофосфатных стеклах с различным содержанием триоксида вольфрама позволили выяснить закономерности изменения природы центров окраски при постепенном переходе от изолированных вольфрамкислородных полиедров (при малых концентрациях WO_3) к сопряженным единицам (при больших концентрациях WO_3). Для избавления от влияния нескольких параметров при получении разноупорядоченных тонких пленок триоксида вольфрама применялся метод одновременного получения аморфных и поликристаллических пленок триоксида вольфрама на одной подложке (градиент температуры по подложке).

2. I. Получение монокристаллических, поликристаллических и аморфных материалов

2. I. I. Кристаллы триоксида вольфрама

Кристаллы стехиометрического триоксида вольфрама выращивались по методу сублимации [12]. В платиновый тигель закладывался порошок триоксида вольфрама марки ОСЧ. 7-3 МРТУ 6-09-4676-67 Ленинградского завода "Красный химик". Спектроскопическим анализом определено следующее содержание примесей в порошке (весовые доли): Na - 10^{-3} , Mg - $5 \cdot 10^{-4}$, Si - $7,5 \cdot 10^{-5}$, Al - $5 \cdot 10^{-5}$, Mo - 10^{-5} , Ca - 10^{-5} , Cu - 10^{-5} , Be - 10^{-5} , остальные менее 10^{-6} . Закрытый платиновый тигель с порошком WO_3 прогревался при 1650 К в течении 60 часов. Получались кристаллы размерами от одного до несколько миллиметров.

2. I. 2. Поликристаллы триоксида вольфрама с примесью молибдена

Для получения поликристаллических образцов триоксида вольфрама с примесью молибдена смешивались порошки триоксида вольфрама и триоксида молибдена в молярных отношениях 1:0,1, 1:0,01 и 1:0,001. Смесь порошков тщательно перемешивалась в вибромельнице, помещалась в кварцевые ампулы, которые запаивались и прогревались при температуре 1300 °К в течении пяти дней. Получался порошок поликристаллического материала.

Для некоторых ЭПР исследований приготавливались образцы, в которых вместо порошка молибдена с естественным содержанием

изотопов молибдена брался порошок триоксида молибдена с содержанием Mo^{97} 90,2 % и Mo^{95} 0,95 %.

2.1.3. Тонкие пленки триоксида вольфрама

Для получения тонких пленок триоксида вольфрама применялся метод термического распыления. При этом использовался порошок триоксида вольфрама, используемый для получения монокристаллов (марки ОСЧ), или для получения пленок с примесью молибдена использовались поликристаллические образцы, получение которых описана в разделе 2.1.2.

Тонкие пленки WO_3 получали на установке вакуумного напыления УВН-2. Испарителем прямого нагрева служила вольфрамовая лента, танталовая лодочка или ведро, а также молибденовое ведро. Через испаритель пропускался ток 100-300 А. Температуру испарителя определяли оптическим пирометром СЛПР-017, показания которого контролировали также по рассеянной мощности в испарителе. Скорость осаждения из лодочки составляла 5-10 $\text{Å}/\text{с}$, а при осаждении из ведра была в пределах 50-100 $\text{Å}/\text{с}$.

При осаждении пленок для твердотельной электрохромной системы в некоторых случаях в камеру напускались пары воды. Давление остаточных газов в камере контролировалось вакуумметром ВИТ-3.

В зависимости от конкретного эксперимента тонкие пленки осаждали на различные подложки:

1) на пленках, полученных на стеклах от фотопластинок и кварцевых стеклах, проводили оптические исследования, проводили измерения ЭПР и статической магнитной восприимчивости (после соскабливания образцов с подложки).

2) на пленках, полученных на фторопластовых подложках толщиной 10 мкм, проводились ЭПР исследования и гравиметрические

измерения;

3) для структурных и гравиметрических исследований пленки наносились на пластинках кремния;

4) для изучения кинетики окрашивания прозрачных пленок триоксида вольфрама без и с примесью молибдена использовались стекла, покрытые прозрачным электропроводящим слоем оксида индия;

5) для осуществления окрашивания аморфных пленок триоксида вольфрама в водороде при комнатной температуре на свежеполученные пленки термическим напылением наносили слой палладия толщиной $10-50 \text{ \AA}$.

Все использованные подложки перед напылением пленок тщательно очищались.

Толщину получаемых пленок определяли по показаниям пьезодатчика прибора КИТ-3 или интерференционным микроскопом МИИ-4.

Аморфные пленки триоксида вольфрама получали при температурах подложек из стекла от 320 К до 550 К. Для получения поликристаллических пленок подложки подогревались выше 600 К.

Для одновременного получения на одной подложке аморфных и поликристаллических пленок применялся специальный нагреватель с градиентом температуры между концами стеклянной подложки размерами 60 см около 100 градусов ($520 \div 620 \text{ К}$)

2.1.4. Получение электрохромной системы на основе триоксида вольфрама

Твердотельную электрохромную систему $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3 / \text{SiO}_x / \text{Au}$ получали последовательным нанесением на стеклянную подложку, покрытую слоем индия оксида, триоксида вольфрама, оксида

кремния и золота (см. рис. 6.4.). Одновременно на одной подложке получали 12 элементов электрохромной системы (ЭХС).

Определенную конфигурацию нижнего электрода из окиси индия получали методом фотолитографии, конфигурацию других пленок получали комплектом масок, используемых при осаждении соответствующих слоев. Для устранения краевых эффектов каждый верхний слой ЭХС имел меньший диаметр. Толщина пленки WO_3 - 1 мкм, пленки SiO_x - около 500 Å и пленки золота - 100 Å.

2.1.5. Синтез стекол

Для синтеза стекол системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ в качестве исходных материалов использовали карбонат бария, 85 %-ную ортофосфорную кислоту марки "чда" и триоксид вольфрама марки "осч". Смеси предварительно высушенных компонент смешивали совместным помолом. Стекла синтезировали в корундовых тиглях порциями по 100 г в электрической печи с автоматическим регулированием температурного режима. Температура в печи в течении 4 часов поднималась до 1500 К и выдерживалась при максимальной температуре 1 час. Из готовой стекломасы выдували тонкую пленку для оптических измерений, а остальное количество отливали на металлическую плиту с температурой 450 К. После затвердения образцы отжигались при 700 К в течении 1 часа и потом медленно охлаждались. Составы синтезированных стекол системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ приведены в таблице 2.1.

Для синтеза вольфрамосиликофосфатных стекол (ВСФ) и вольфрамoалюмосиликофосфатных стекол (ВАСФ) использовали триоксид вольфрама марки "осч", диоксид кремния и фосфорную кислоту марки "чда", метафосфат алюминия марки "ч". Влажную смесь компонентов в течении 3 часов прокаливали при 900 К (для ВСФ) и

Таблица 2.1.

Составы синтезированных стекол

Номер состава	Концентрация компонент мол. %		
	W _{O₃}	BaO	P ₂ O ₅
3b -I	10	45	45
-2	20	40	40
-3	30	35	35
-4	40	30	30
-5	50	25	25
-6	60	20	20
30b -I	43,75	43,75	12,5
-2	42,5	42,5	15,0
-3	41,25	41,25	17,5
-4	40,0	40,0	20,0
-5	38,75	38,75	22,5
-6	37,5	37,5	25,0
-7	36,25	36,25	27,5
-8	35,0	35,0	30,0
-9	33,75	33,75	32,5
-10	32,5	32,5	35,0
-11	31,25	31,25	37,5
-12	30,0	30,0	40,0

Таблица 2.2.

Составы синтезированных стекол

Номер состава	Концентрация компонент мол. %			
	WO_3	P_2O_5	SiO_2	$Al(PO_3)_3$
W - 10	10	45	45	-
- 20	20	40	40	-
- 30	30	35	35	-
- 40	40	30	30	-
- 50	50	25	25	-
WA - 10	10	-	10	80
- 20	20	-	10	70
- 30	30	-	10	60
- 40	40	-	10	50
- 50	50	-	10	40
- 60	60	-	10	30

1000 К (для ВАСФ). Скончателъную варку стекол проводили при 1700 К в течении 1 часа, после чего отливали на подогретые чугунные формы, которые позволяли получать диски диаметром 30 мм и толщиной до 5 мм. Стекла отжигали при 1000 К в течении 1 часа и медленно охлаждали. Составы синтезированных стекол ВСФ и ВАСФ стекол представлены в таблице 2.2.

2.1.6. Получение оксигидратов вольфрама.

Кристаллические и аморфные массивные образцы и пленки оксигидратов вольфрама получались, используя метод Фридмана [57].

Полимеризацией анионов вольфрамата натрия в подкисленных водяных растворах получались гидраты вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot 2H_2O$. Для получения $WO_3 \cdot H_2O$ 50 мл 1 молярной Na_2WO_4 раствор заливают в 450 мл 3 нормальной HCl при 373 К. Выпадают осадки желтого цвета, которые далее выделяли фильтрованием и промывкой. Для получения $WO_3 \cdot 2H_2O$ верхнюю процедуру проводили при 300 К.

Аморфный коллоидальный оксигидрат вольфрама получали, заливая 10 мл 1 молярный раствор Na_2WO_4 в 500 мл 0,25 норм. раствор HCl при 300 К. Получался мутный раствор, который постепенно коагулировался и образовал осадки. Осадки промывались в воде и ацетоне и фильтровались. Измерения термогравиметрии показали, что аморфный образец содержит 1,74 молекул воды на единицу WO_3 .

2.2. Методика экспериментов

2.2.1. Исследование состава и структуры материалов

Прямые структурные методы (электроннографический и рентгенографический анализ) применимы для изучения структуры кристаллических оксидов вольфрама. В настоящей работе эти методы применены для первичной идентификации структуры: аморфная - кристаллическая. Для выявления структурных изменений в аморфных пленках WO_3 при постепенном упорядочении структуры применены методы ИК спектроскопии и спектроскопии КР. Эти методы применялись также при исследовании структуры вольфрамфосфатных стекол.

Степень упорядочения тонких пленок триоксида вольфрама контролировали электронографом ЭМР-100 в режиме отражения или рентгенодифрактометром ДРОН-С, 5.

Степень восстановления кристаллических WO_{3-x} (значение x) определяли прогреванием полученных образцов в атмосфере кислорода до полного окисления. Далее определяли прирост массы оксидов. Определенные по приросту массы образца значения x оказались близки к вычисленным с точностью 0,01.

Спектры КР измеряли на спектрометре "Спекс Рамалог". Источником излучения служил аргоновый лазер фирмы "Спектрофизикс" модели I65 с длиной волны $5145 \overset{0}{\text{Å}}$. Для предотвращения возможных изменений строения исследованных материалов под действием лазерного излучения мощность излучения подбиралась таким образом, чтобы при многократной записи спектров не менялась интенсивность

рассеяния при многократной записи спектров. Обычно использовались мощности излучения 50–120 мВт. Для увеличения разрешения спектров проводилось многократное сканирование и накопление спектров.

ИК спектры пленок WO_3 и вольфрамфосфатных стекол измеряли на спектрометре UR-20 при комнатной температуре. Для измерения пропускания в ИК районе были приготовлены таблетки в KBr следующим образом: брали 1 г KBr и 10 мг исследуемого вещества, смесь измололи в шариковой мельнице, после чего проводили пресовку таблеток на стандартной прессформе.

2.2.2. Оптические измерения

Электронные спектры поглощения в области от 200 до 3000 нм измеряли на автоматическом двухлучевом спектрометре АСТА М VII. Образцы для измерения спектров поглощения представляли собой полированные плоскопараллельные пластинки разной толщины от 0,05 до 15 мм (для вольфрамфосфатных стекол) или пленки, напыленные на стекло или фторопластовую подложку (для пленок триоксида вольфрама). Измерения проводились при комнатной температуре.

2.2.3. Измерения спектров ЭИР

Спектры ЭИР исследованных материалов измеряли на стандартных спектрометрах 3-х сантиметрового диапазона РЭ-1301 и РЭ-1306. Для большинства случаев измерения проводились при температурах от 77 К до 300 К. Несколько образцов пленок триоксида вольфрама измерялись до температур 10 К (измерения проводились

в Гартуском госуниверситете).

Для измерения спектров ЭПР тонких аморфных пленок триоксида вольфрама применяли образцы, напыленные на тонкую фторопластовую ленту. Ленту с напыленным образцом скручивали в трубочку и помещали в кварцевую ампулу. Для исследования поликристаллических пленок применяли образцы, напыленные на стекло. Пленки со стекла снимали соскабливанием и далее помещали в кварцевую ампулу. Концентрацию парамагнитных центров методом ЭПР оценивали путем сравнения площадей под кривыми образца и эталона. Как эталон использовался кристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или порошок SiO_2 , концентрацию парамагнитных центров которого определяли с использованием эталона, прилагаемого к спектрометру. Значения g -фактора и ширину линий измеряли с помощью дифенилпикрилгидрида (ДФПГ) или эталона $\text{Mn} : \text{ZnS}$, помещенного в резонатор рядом с исследуемым образцом, и датчика ядерного магнитного резонанса от измерителя магнитной индукции Е-11-2. Для измерения спектров при 77 К образец помещали в дьюар с жидким азотом. Дьюар из синтетического кварца помещали в резонатор. Достоинством этого метода является простота и постоянная температура образца. Для проведения измерений при других температурах применяли метод продувки паров азота (от 90 до 300 К) или жидкого гелия (от 10 К до 280 К).

2.2.4. Исследования статической магнитной восприимчивости

Измерения магнитной восприимчивости проводили при температурах от 100 К до 320 К по относительному методу Фарадея.

На гомогенный образец в магнитном поле H действуют в направлениях x, y, z силы описываемые выражениями

$$F_x = \frac{m\chi}{2} \left(\frac{dH_x^2}{dx} + \frac{dH_y^2}{dx} + \frac{dH_z^2}{dx} \right)$$

$$F_y = \frac{m\chi}{2} \left(\frac{dH_x^2}{dy} + \frac{dH_y^2}{dy} + \frac{dH_z^2}{dy} \right)$$

$$F_z = \frac{m\chi}{2} \left(\frac{dH_x^2}{dz} + \frac{dH_y^2}{dz} + \frac{dH_z^2}{dz} \right),$$

где m - масса материала, χ - удельная магнитная восприимчивость, H_x, H_y, H_z компоненты магнитного поля. Удельная магнитная восприимчивость среды вокруг образца (воздух) или вакуум до 10^{-2} тор имеют пренебрежимо малое значение и в дальнейших вычислениях ее влияние пренебрегается. Если оси направлены так, что центральная ось полюсов магнита параллельна оси x , и измеряется сила F_z , тогда силы F_x и F_y пренебрежимо малы. Это потому, что полюсы магнита размещены так, что в объеме образца $H_y, dH_x/dy$ и dH_z/dy равны нулю, а сила, созданная членами $dH_x^2/dx, dH_z^2/dx$ и dH_z^2/dz , равна нулю из-за симметрии, когда суммируются силы по всему объему образца. Тогда получаем простое выражение

$$F_z = m\chi H_x \frac{dH_z}{dz}$$

Для того, чтобы сила, действующая на разные части образца, была постоянной, произведение $H_x \cdot dH_x/dz$ должно быть постоянным во всем объеме образца. Поэтому нами использовались полюсные наконечники специальной формы (рис. 2.1). Используя эту конфигурацию магнита, получалась область постоянного силового поля шириной 0,5 см и высотой около 1 см. Размеры этой области зависят от величины магнитного поля и расстояния между полюсными наконечниками рис. 2.2.

В установке измерения магнитной восприимчивости использовался

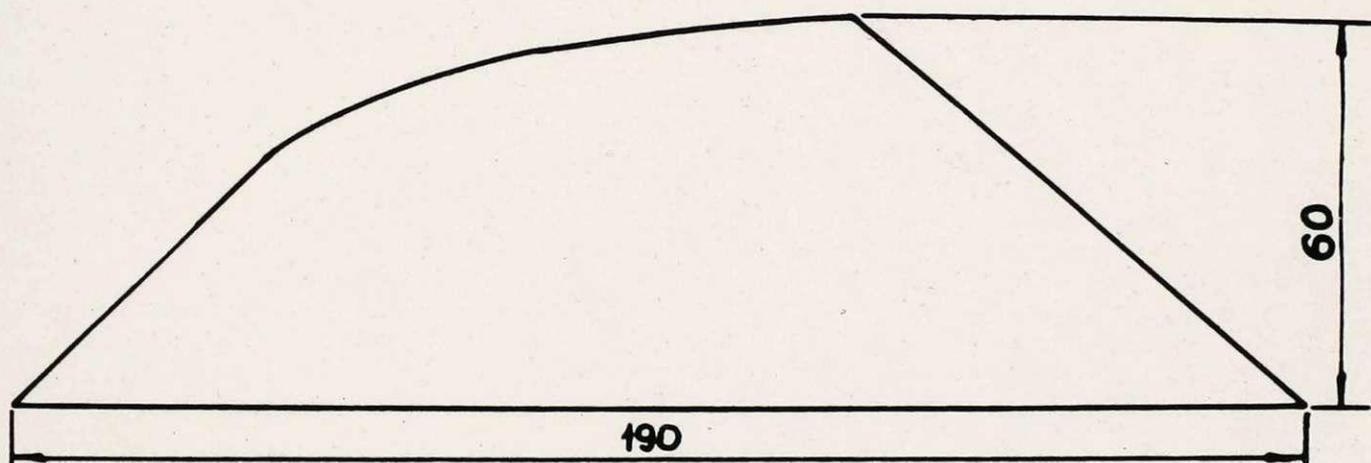


Рис. 2.1. Форма полюсных наконечников электромагнита для получения постоянного силового поля.

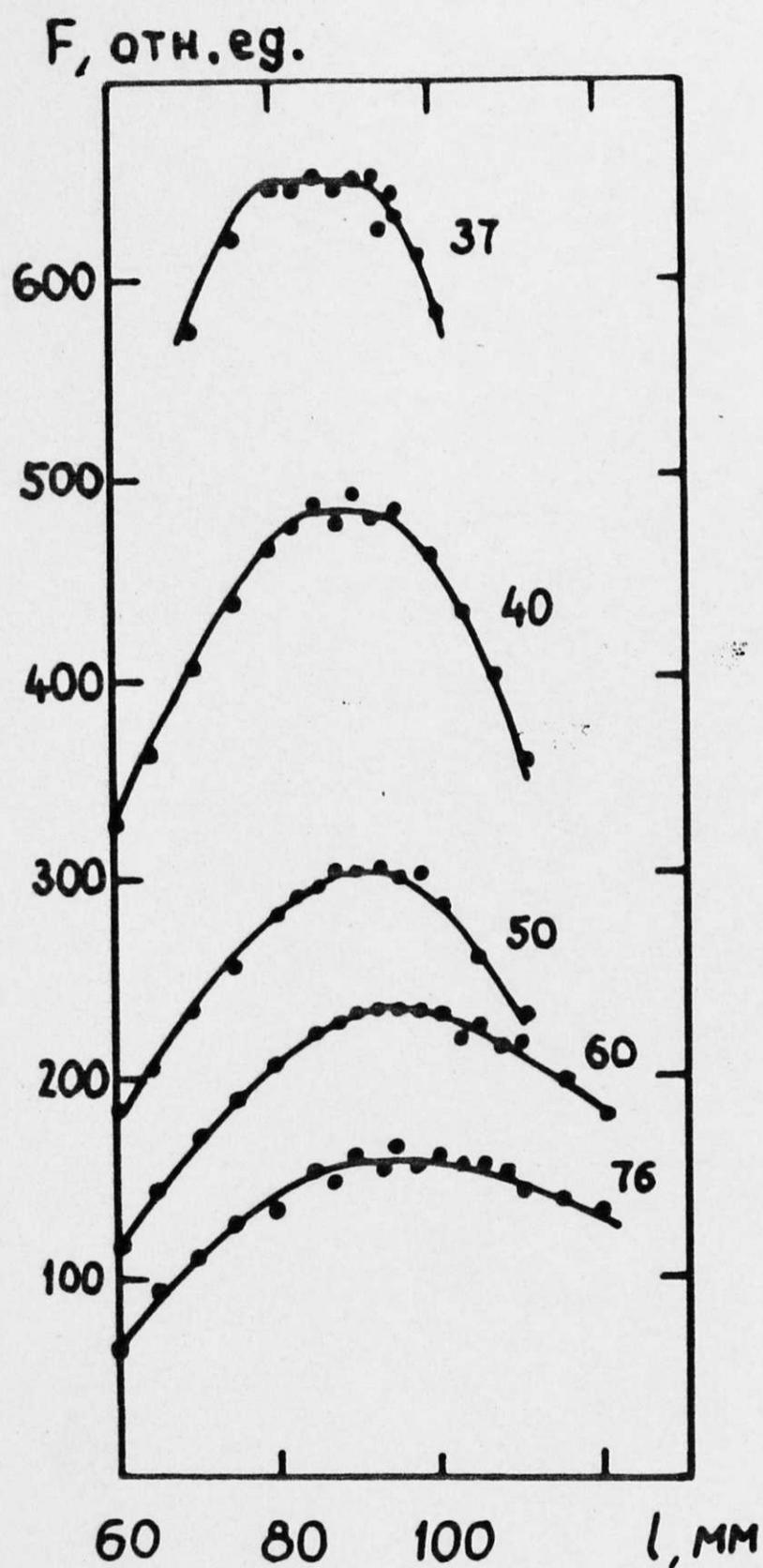


Рис. 2.2. Зависимость силы, действующей на образец, от длины подвеса при различных расстояниях между полюсами электромагнита.

электромагнит с сопротивлением обмотки $0,5 \text{ Ом}$ (изготовлен в НИИ ФТТ ЛГУ им. П. Стучки). Диаметр полюсных наконечников 16 см , а расстояние между ними можно менять от 0 до 20 см . Ядро электромагнита состоит из прямоугольных пластин стали "Армко".

Питание электромагнита производилось источником стабилизированного тока мощностью 5 кВт , разработанного в НИИ ФТТ ЛГУ им. П. Стучки. Источник дает возможность менять силу магнитного поля постепенно от 0 до 15000 гаусс . Стабильность поля лучше чем $0,1 \%$.

Для определения силы, действующей на образец в магнитном поле использовались электронные микровесы АВГ -1-5г. Это самоуравновешивающие весы чувствительностью 1 мкг и максимальным весом образца 1 г . Измеряемая величина появляется на 5-значном цифровом табло. Весовая головка размещена в вакуумном кожухе и это позволяет проводить измерения как в атмосфере определенных газов, так и в вакууме.

При измерениях образец помещался в тонкостеночный кварцевый или желатиновый контейнер средним размером около 5 мм , который подвешивался к одному коромыслу весов на тонкой кварцевой нити.

Температурные измерения от 100 до 320 К проводили, используя продувной азотный криостат и прецизионный электронный терморегулятор. Продувая пары азота определенной температуры вокруг медной трубы с образцом внутри, температура образца поддерживалась с точностью 1 К и измерялась медь-константан термопарой, размещенной в непосредственной близости от контейнера с образцом.

Сила, измеренная весами при данном значении магнитного поля, есть сумма сил, которые действуют на кварцевую нить, контейнер с образцом и на сам образец. Чтобы вычислить силу на образец, надо от силы, действующей на образец с контейнером, отнять коррекцию контейнера. Эта коррекция была измерена с пустым контейнером от 100 до 320 К при тех же значениях магнитного поля, которые

используются для исследования образцов. Во всем интервале температур от 100 до 320 К коррекция не зависела от температуры.

Масса исследованных образцов была в пределах от 30 мг до 300 мг. Абсолютное значение удельной магнитной восприимчивости образцов определяли относительным методом. Как эталоны сравнения использовались чистые NaCl с $\chi_{\text{уд}} = -0,518 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, KBr с $\chi_{\text{уд}} = -0,404 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ или $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ с $\chi_{\text{уд}} = 6,06 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (при 300 К) и восприимчивость образца $\chi_{\text{обр}}$ определялась по формуле

$$\chi = \frac{F \cdot m_{\text{эт}}}{m \cdot F_{\text{эт}}} \chi_{\text{эт}},$$

где F - сила, действующая на образец, $F_{\text{эт}}$ - сила на эталон, $\chi_{\text{эт}}$ - магнитная восприимчивость эталона, m и $m_{\text{эт}}$ - массы образца и эталона соответственно.

В присутствии ферромагнитных примесей в образцах можно судить по зависимости вычисленных значений магнитной восприимчивости от величины магнитного поля. Принимается, что при высоких магнитных полях ферромагнитные примеси насыщены и тогда истинное значение восприимчивости образца χ_{∞} связано с мнимым значением $\chi_{\text{н}}$ при данном H соотношением

$$\chi_{\infty} = \chi_{\text{н}} - C \frac{\sigma_{\text{н}}}{H},$$

где $\sigma_{\text{н}}$ - значение магнетизации насыщения примеси с концентрацией C . Значение восприимчивости образца χ_{∞} находят, откладывая $\chi_{\text{н}}$ от $1/H$ и находя пересечение при $1/H = 0$.

Очень небольшие зависимости $\chi_{\text{н}}$ от H наблюдались для поликристаллов WO_3 и WO_{3-x} . Для некоторых напыленных пленок влияние ферромагнитных примесей было столь велико, что приходилось принимать меры по очистке исходных материалов и устранять возможность внесения этих примесей во время напыления и хранения пленок. В главе 5. представлены значения статических магнитных восприимчивостей скорректированы по отношению к этим примесям.

2.2.5. Химический анализ содержания восстановленных ионов вольфрама

Для анализа применялся перманганатометрический метод. Навеску стекла растворяли в смеси серной и фтористой кислоты. Для устранения окисления в анализуемый раствор добавляли $KMnO_4$ и борную кислоту и титровали щавелевой кислотой при температуре около 350 К.

Содержание восстановленных ионов вольфрама определяли по формуле

$$N = (a \cdot k - c \cdot n) T \cdot 100$$

где a - объем раствора $KMnO_4$, прибавленного к анализу, мл;

k - поправочный коэффициент для приведения раствора к точно 0,01 нормальному,

c - объем раствора 0,01 н $H_2C_2O_4$, израсходованного на титрование, мл,

n - навеска стекла, г,

T - титр 0,01 н раствора $KMnO_4$, выраженный в г вольфрама

(1 мл 0,01 н раствора $KMnO_4$ соответствует 0,001839 г восстановленных ионов вольфрама).

Относительная ошибка определения не превышает 10 % при использовании навески около 0,3 г.

Вышеописанный метод применялся только для анализа вольфрамфосфатных стекол, так как в случае тонких пленок триоксида вольфрама приходится анализировать маленькие образцы и получаются большие ошибки.

2.3. Окрашивание аморфных и поликристаллических материалов

2.3.1. Электрохимически

Тонкие пленки WO_3 , нанесенные на стеклянные подложки, погружались в электролит (0,1 н раствор серной кислоты). Один электрод (пластинка платины) прикладывался к пленке, а второй (пластинка платины) к электролиту. Окрашивание пленок осуществляли напряжением 3–5 В полярностью "-" к пленке WO_3 . Окрашивание начиналось с платинового электрода, который был приложен к пленке и распространялся кругообразно во все стороны. При этом окрашенный слой пленки WO_3 был достаточно хорошим проводником тока, чтобы пленка окрашивалась далее.

2.3.2. Химически

Пленку триоксида вольфрама на стеклянной или фторопластовой подложке помещали в 0,1 н раствор серной кислоты и посыпали порошком металлического цинка. Природа этого вида окрашивания также электрохимическая и ее причиной является химическая реакция окисления цинка в серной кислоте. Частицы цинка контактируют с WO_3 и в ходе реакции окисления отдают электроны WO_3 . Для компенсации отрицательного заряда в пленку дифундируют протоны из раствора электролита. При окрашивании использовался также металлический индий. В этом случае электроны появляются в результате реакции растворения металлического индия в растворе серной кислоты и протекает при этом реак-

ция $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{3+} + 3e^-$. При попадании электронов в WO_3 поверхность заряжается отрицательно. Потенциал реакции растворения индия равен $-0,34$ В, а потенциал неокрашенного триоксида вольфрама в 0,1 н растворе серной кислоты равен $+0,4$ В. Благодаря этой разности потенциалов реализуется электрохимическая реакция окрашивания триоксида вольфрама.

2.3.3. Облучением УФ лампой

Окрашивание пленок WO_3 , используя полный спектр ртутной лампы осветителя ОИ-18, проводили при расстоянии лампы от образца около 25 см. Образец помещался в камеру с окном из кварцевого стекла. В камере был воздух окружающей атмосферы или дополнительно запускались пары спирта (этанол, пропанол). В присутствии паров спирта скорость окрашивания пленок значительно возрастала.

2.3.4. В атмосфере водорода

Обратимое окрашивание и обесцвечивание пленок триоксида вольфрама проводили при прямом контактировании поверхности с восстанавливающим или окисляющим газом, соответственно. Как восстановитель служил водород, а как окислитель воздух.

Чтобы окрашивание пленок триоксида вольфрама в атмосфере водорода происходило при комнатной температуре, на поверхность пленки WO_3 напылялся металлический слой палладия толщиной около 20 Å. При использованном способе окрашивания палладий действует как катализатор расщепления водорода и в пленку внедряется атомарный водород H^0 .

Г Л А В А 3

СТРОЕНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ АМОРФНЫХ И
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Структурным мотивом вольфрам-кислородных соединений является полиэдр WO_n . В большинстве случаев (аморфные и поликристаллические пленки WO_3 , кристаллы WO_{3-x} ($0 < x \leq 1$), бронзы M_xWO_3 (где $M = H, Li, Na, K$) и др.) такой полиэдр является октаэдром ($n = 6$), однако встречаются пентагональные бипирамиды ($n = 7$), тетрагональные пирамиды ($n = 5$) и тетраэдры ($n = 4$). Несмотря на разнообразие членов семейства вольфрам-кислородных соединений, их фундаментальные физические свойства определяются главным образом свойствами полиэдра WO_n и его ближайшего окружения (числом соседних WO_n -полиэдров и характером их расположения). Различают материалы, содержащие изолированные WO_6 -октаэдры (вольфрамфосфатные стекла с малым содержанием WO_3 [217]), линейные образования WO_6 -октаэдров (аморфные пленки WO_3 , полученные анодированием металлического вольфрама [224]), плоскости из WO_6 -октаэдров (гексагональные кристаллы WO_3 , аморфный массивный $WO_3 \cdot 1,74 H_2O$ [65, 225]), объемную сетку из WO_6 -октаэдров (кристалл WO_3 , объем зерен в поликристаллическом WO_3 [161, 225]), сочленения (кластеры) из WO_6 -октаэдров, связанных ребрами плоскости сдвига в нестехиометрическом триоксиде вольфрама WO_{3-x} , где $0 < x \leq 1$ [233, 235]. Все перечисленные материалы исследовались в настоящей работе. Однако если строение кристаллических и поликристаллических вольфрамкислородных соединений считается в какой-то мере изученным [233, 235], то

по поводу аморфных пленок WO_3 это сказать затруднительно (см. [65, 161, 235]). Для разработки моделей наведенных парамагнитных центров окраски в аморфных и поликристаллических пленках триоксида вольфрама понадобились дополнительные структурные исследования разных вольфрам-кислородных соединений^й, в том числе аморфных пленок WO_3 . В настоящей работе для исследования строения (состав и структура) упомянутых материалов использовались спектроскопические методы (КР и ИК), дифракционный (электроннографический) и гравиметрический методы.

3.1. Кристаллический и поликристаллический WO_3

Строение объема кристалла и зерен поликристаллов в достаточной мере описано в научной литературе (см. разд. I). В основном объемную решетку стехиометрического оксида образуют WO_6 -октаэдры, связанные вершинами. Такое строение обеспечивает присутствие пустот больших размеров в решетке (порядка 5 \AA в виде продольных каналов). В случае WO_3 наблюдается значительная деформация WO_6 октаэдров и уплотнение структуры оксида, когда в присутствии одновалентных металлов или водорода образуются соединения внедрения с переменным составом (типа M_xWO_3 , где $M = H, Li, K$ и др.). Следует различать две структуры из WO_6 -октаэдров, связанных вершинами: типа кубической (решетка ReO_3) и гексагональной. В последней размеры продольных каналов более широкие, однако без посторонних атомов такая структура нестабильна. Сочленение WO_6 -октаэдров в результате внедрения атомов M не меняется - уменьшается лишь деформация октаэдров. Однако возможны и дефектные состояния в этой

решетке (см. разд. I. I.), основные виды которых следующие:

- а) блоки в структуре из 2, 4 или 6 WO_6 -октаэдров, связанных ребрами в виде отдельных образований или пространственных плоскостей сдвига (один из видов появления нестехиометрии в кристаллической решетке), или плоскости из WO_6 -октаэдров, связанных вершинами (в случае некоторых кристаллических оксигидратов вольфрама);
- б) полиэдры WO_n с повышенным или уменьшенным координационным числом ($n = 7, 5$ или 4 , в зависимости от природы примесных атомов в решетке);
- в) примесные атомы переходных элементов соседних периодов или рядов, изоструктурно замещающие атомы вольфрама в решетке (Mo, V, Ti, Re, Nb и др. в случае так называемых смежных оксидов).

Свойства поверхности в кристаллических оксидах вольфрама проявляются при уменьшении размеров кристаллических зерен материала. В промышленном порошке WO_3 размеры зерен порядка сотен микрон и удельная поверхность оценивается около $11-14 \text{ м}^2/\text{г}$, что уже выше границы чувствительности ИК-спектроскопии [227]. В общем случае поверхность твердого тела можно рассматривать как дефект кристаллической решетки, нарушающий ее периодичность. Вследствие этого структура кристалла в поверхностном слое отличается от структуры в объеме. Атомы на поверхности имеют меньшее число ближайших соседей по сравнению с объемом. На реальной поверхности твердого тела, благодаря взаимодействию координированно или валентно ненасыщенных поверхностных атомов с молекулами, адсорбированными из внешней среды, присутствует набор поверхностных состояний, как электронных, так и атомарных. Оксиды переходных металлов отличаются своей повер-

хностной активностью к образованию гидроксильно-гидратного покрова [227, 228]. Это заметно в ИК-спектрах, а также в КР-спектрах порошковых оксидов [83, 225].

Следует различать два вида поликристаллического триоксида вольфрама, получаемо^{го} в результате термической обработки аморфных тонких пленок WO_3 :

а) крупнозернистый поликристаллический, получающиеся нагревом аморфной пленки на воздухе при температурах выше 500 К, идентичный промышленному порошку WO_3 ;

б) мелкозернистый поликристаллический, получающийся в результате термического напыления WO_3 на подложку с высокой температурой 450 - 550 К при высоком давлении остаточных газов в камере напыления (I-0, I Ма).

Электроннограммы поликристаллов обоих видов различны (рис. 3.1): в первом случае выделяются сплошные линии, во втором случае заметна выраженная текстура в направлении (001).

Спектр КР крупнозернистого поликристаллического WO_3 (рис. 3.2, кривая 1) содержит две области характерных колебаний решетки типа ReO_3 , построенной из WO_6 -октаэдров, связанных вершинами (валентные - 600-900 cm^{-1} и деформационные - 100-400 cm^{-1}).

Однако для мелкозернистого поликристаллического WO_3 в спектре КР полосы колебаний расширены и значительно перекрываются, кроме того, видна и новая полоса в области 950 cm^{-1} (рис. 3.3, кривые 5 и 6). Полоса при 950 cm^{-1} характерна для аморфных пленок

WO_3 (см. п. 3.2) и связана с присутствием атомов немостикового кислорода [161, 225] в WO_6 -октаэдрах. Электроннограмма на рис. 3.1, с одной стороны, указывает на более совершенную упаковку зерен в мелкозернистом поликристаллическом WO_3 , а ширина полос в спектре КР, с другой стороны - на малые размеры зерен по сравнению с крупнозернистым поликристаллическим WO_3 .



(a)



(б)

Рис. 3.1. Электронограммы двух поликристаллических пленок триоксида вольфрама: крупнозернистой (a) и мелкозернистой (б).

Последний факт также подтверждается увеличенным рассеянием света на крупнозернистых пленках по сравнению с мелкозернистыми в области 2-3 эВ.

Учитывая, что расположение WO_6 -октаэдров в объеме зерен не отличается от WO_6 -октаэдров в объеме массивного кристалла WO_3 , единственным источником различий и особенностей поликристалла служат границы зерен. Несовершенство WO_6 -октаэдров в объеме WO_3 облегчает образование координационно ненасыщенных центров на поверхности. Такие места являются центрами адсорбции молекул воды, кислорода, аммиака и др. из окружающей атмосферы, и такие места по всей вероятности следует связывать с немостиковыми атомами кислорода. Таким образом показано, что единственным различием мелкозернистого и крупнозернистого поликристаллического WO_3 является соотношение поверхности/объема: большая поверхность межзеренных границ для мелкозернистого и меньшая для крупнозернистого поликристалла WO_3 .

3.2. Аморфные пленки триоксида вольфрама

Для выяснения строения аморфных пленок WO_3 были синтезированы образцы $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$ и аморфный $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ по методу Фридмана [57]. Для этих соединений, а также для поликристаллического WO_3 и для разных пленок WO_3 , полученных термическим испарением в вакууме при разных температурах подложки, исследованы спектры комбинационного рассеяния [65, 161, 225]. Хотя спектры ИК поглощения аморфных пленок и поликристаллического WO_3 сходны [229], спектры комбинационного рассеяния этих пленок различаются коренным образом (см. рис. 3.2, кривые 1 и 2). В спектре КР аморфных пленок наблюдается новая полоса при 950 см^{-1} ,

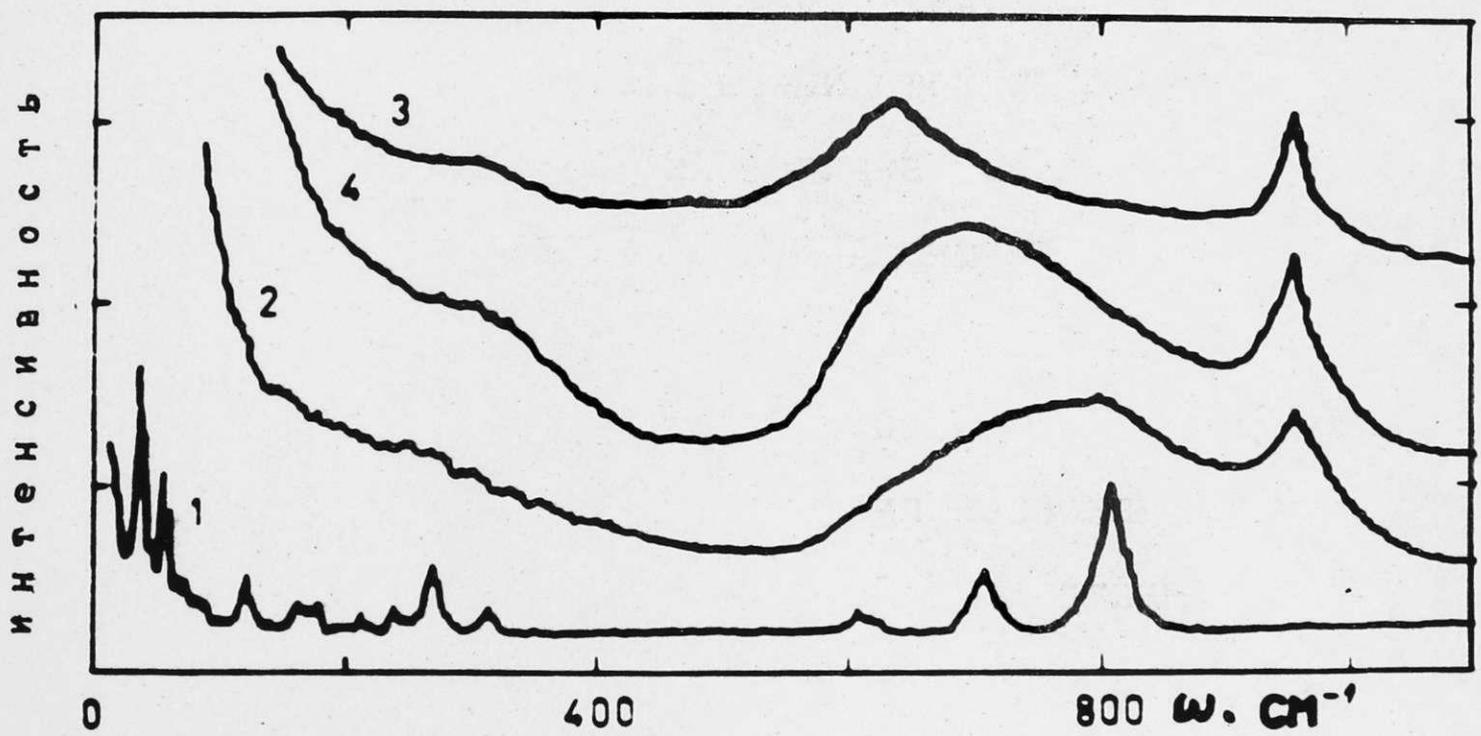


Рис. 3.2. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллического WO_3 (1); аморфной пленки WO_3 (2); аморфного массивного $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ до (3) и после (4) нагревания до 500 К.

интенсивность которой сравнима или даже значительно интенсивности других полос колебаний (см. рис. 3.3, кривая I). С целью интерпретации этой новой полосы исследовались спектры КР аморфного массивного $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ до и после нагревания (рис. 3.2, кривые 3 и 4 соответственно), для которых была найдена резко выраженная полоса при 961 см^{-1} . Следует отметить, что спектр $WO_3 \cdot 1,74H_2O$, прогретого до 500 К, в особой мере сходен со спектром КР аморфной пленки WO_3 (сравн. кривые 2 и 4 на рис. 3.2). Известно, что соединения типа $WO_3 \cdot 2H_2O$ образуются плоскостями из WO_6 -октаэдров, связанных вершинами [57, 65]. Плоскости разделены слоями молекул воды, часть которых входит в первую координационную сферу WO_n -полиэдров ($WO_5 \cdot OH_2$ - октаэдры), а часть является слабо связанной. Известно также, что в этих соединениях на против самой длинной связи октаэдра ($W-OH_2$, перпендикулярной плоскости октаэдров), находится самая короткая связь $W=O$ (концевой атом кислорода). Длины самой длинной и короткой связей порядка $2,3 \text{ \AA}$ и $1,7 \text{ \AA}$ соответственно. Концевые атомы кислорода найдены также в разных поливольфраматах, построенных из так называемых единиц Кеггина W_5O_8 с характерными полосами колебания при 800 и 950 см^{-1} [53]. Вышеприведенные соображения позволяют предположить, что октаэдр с одной короткой $W=O$ и одной длинной $W \cdots O$ связями является структурной единицей в аморфной пленке WO_3 . Существование таких аксиально деформированных WO_6 -октаэдров в аморфной пленке WO_3 подтверждают спектры ЭПР ионов W^{5+} (см. раздел. 4). Предполагается, что часть деформированных WO_6 -октаэдров создает кластеры типа $(WO_2OH_2)_n \cdot mH_2O$, которые, реализуя между собой сильные мостиковые связи $W-O-W$ (в противоположность утверждению Арнолдсена [230]), образуют пространственную сетку аморфной пленки WO_3 . Пространство

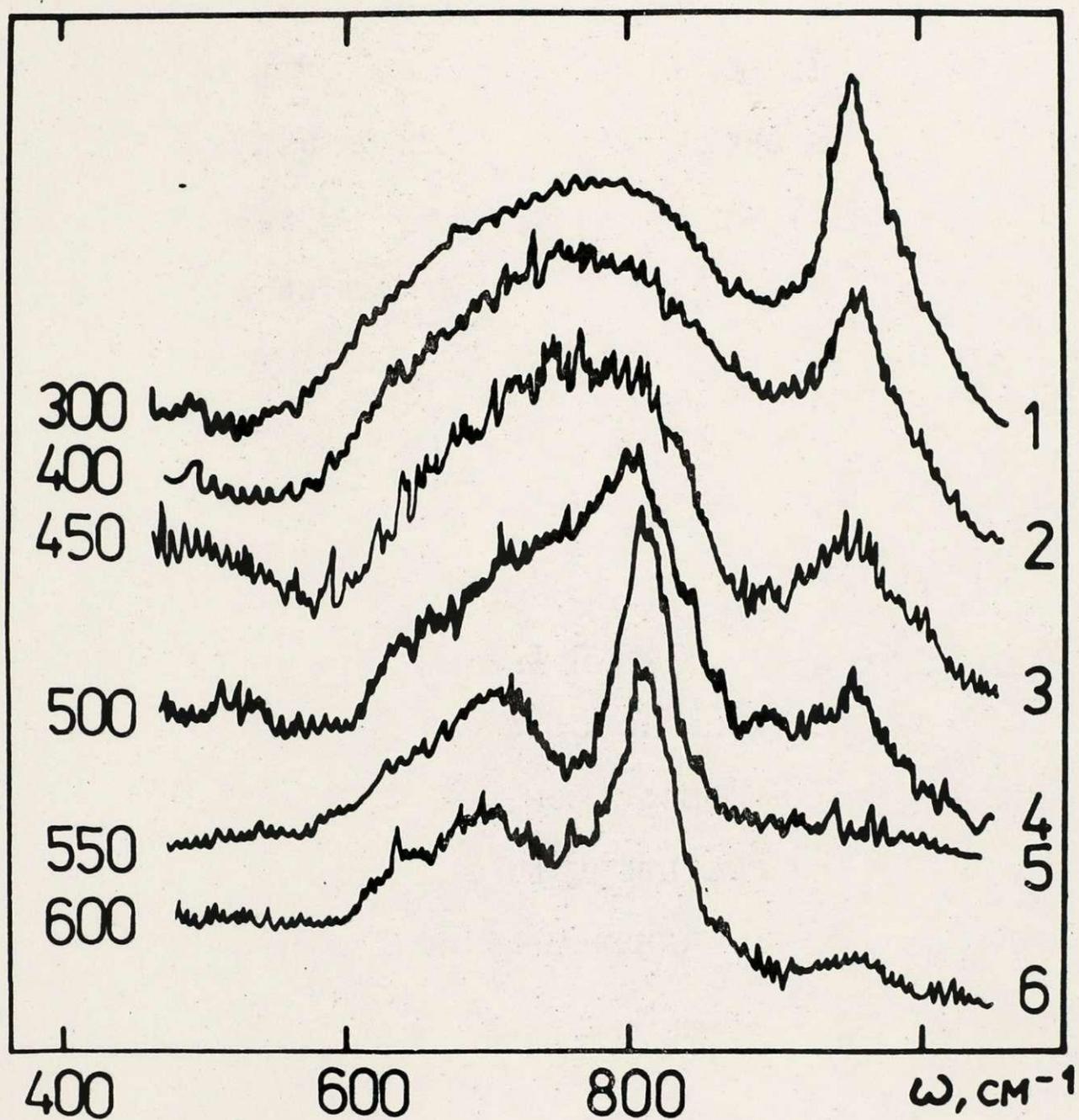
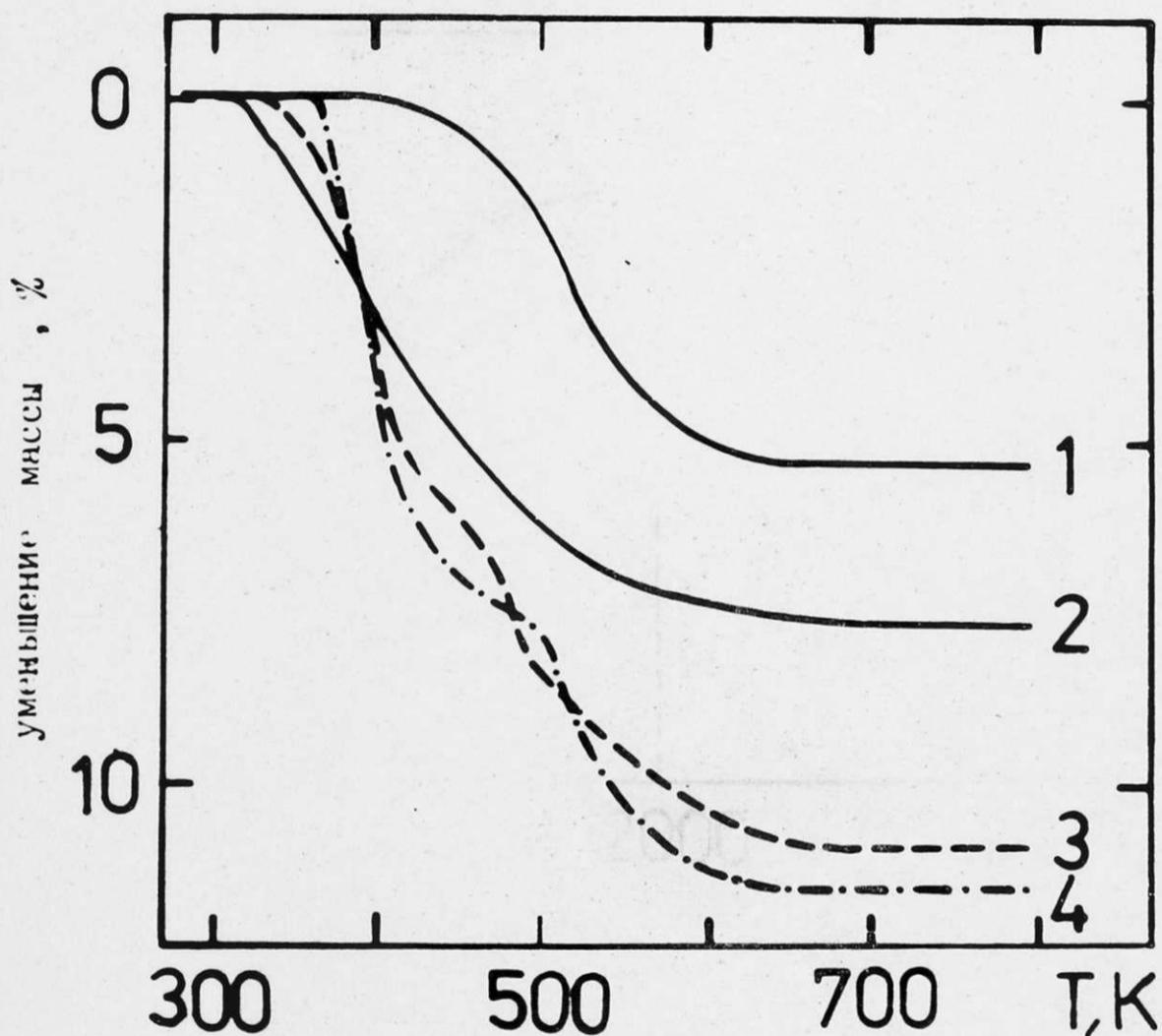


Рис. 3.3. Спектры комбинационного рассеяния пленок WO_3 , полученных на подложках с разной температурой (цифра на левой стороне рисунка соответствует температуре подложки в К).

между кластерами, (пустоты или т.н. поры в аморфной пленке) заполнено адсорбированной водой, что подтверждается термогравиметрическими измерениями, (рис.3.4, где сопоставлены термогравиметрические кривые изменения массы некоторых оксигидратов вольфрама). До температур 400 К уходит слабо связанная вода, а при более высоких температурах - сильно связанная вода (координированно - связанные молекулы воды в октаэдрах). Как видно из рис.3.4, уход воды из аморфной пленки WO_3 равномерно растянут в широком температурном интервале, тогда как для остальных оксигидратов выделяется две стадии ухода связанной воды - при низких температурах (390 К) и высокой (530 К). Гравиметрические исследования сорбции воды во время экспонирования свежеполученной пленки WO_3 на воздухе и ухода воды при последующем вакуумировании пленки приведены на рис. 3.5. Сорбция воды аморфной пленки WO_3 свидетельствует о сложном процессе, протекающем в неоднородной среде: вначале лимитирующей стадией является диффузия воды в областях быстрого протекания - в пористом объеме пленки. При более длительном времени лимитирующими являются области, где подвижность молекул воды низкая - объем кластеров или микрокристаллитов. Эти кластеры распределены по размерам таким образом, что суммарный объем кластеров определенных размеров уменьшается с ростом размера.

Следовательно, по поводу строения аморфной пленки WO_3 справедливы следующие положения. Объем пленки состоит из двух частей: 1) пространственной сетки из кластеров и 2) развитой сетки пор кластеров. Кластер (по электронно-микроскопическим исследованиям авторов [86], размеры порядка 30 \AA) построен из деформированных WO_6 -октаэдров, у которых одна связь $W-O$ немостиковая (концевой атом кислорода) и короткая, а противоположная, длинная. Кластер как конечное образование деформированных



3.4. Термогравиметрические кривые изменения массы одинаковых навесов некоторых гидратов вольфрама.

- 1 - кристаллический H_2WO_4 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- 2 - аморфная пленка WO_3 (полученная при $T_{\text{II}}=300$ K);
- 3 - аморфный массивный $\text{WO}_3 \cdot 1,74 \text{H}_2\text{O}$;
- 4 - кристаллический $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

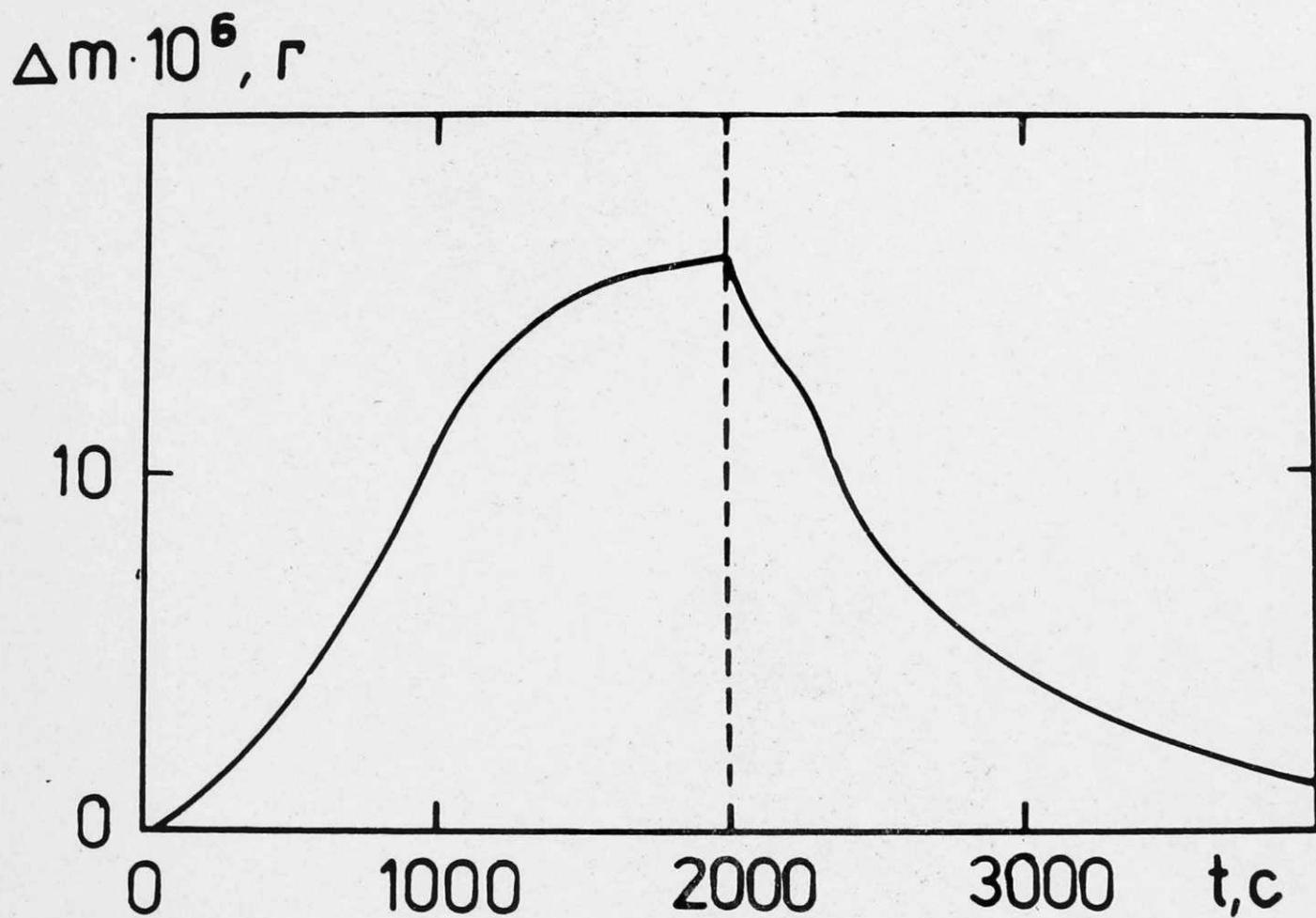


Рис. 3.5. Кинетика изменения влагосодержания при напуске воздуха в камеру после напыления пленки и последующего вакуумирования (толщина пленки WO_3 0,1 мкм, $T_{\text{п}} = 300$ К).

WO_6 -октаэдров обладает внутренним объемом (сетка WO_6 - октаэдров) и поверхностью, характеризующейся присутствием концевых атомов кислорода и координационно связанных молекул воды. Кластеры в объеме пленки связаны между собой связями $W-O-W$ (возможно, в виде плоскостей).

Развитая сетка пор (межкластерное пространство) наполнена адсорбированной водой из окружающей атмосферы.

Пленки WO_3 , полученные на подложках с повышенной температурой или прогретые на воздухе или в вакууме, характеризуются объединением кластеров в микрокристаллиты, сохраняющие часть немостиковых атомов кислорода и прочно связанную воду (см.рис.3.3). Однако очевидно, что из-за увеличенных размеров кластеров (микрокристаллитов) уменьшается разница в длинах связей $W-O$ в октаэдре WO_6 , даже в том случае, если одна связь в октаэдре - немостиковая. Главное доказательство этого предположения вытекает также из анализа сигнала ЭПР от ионов Mo^{5+} в аморфном и поликристаллическом WO_3 (см.разд.4). В работе уход воды из пленки WO_3 при ее вакуумировании исследовался методом статической магнитной восприимчивости по величине изменения диамагнетизма пленки (см.разд.5).

Широкому применению аморфных пленок WO_3 в разных оптоэлектронных устройствах до сих пор препятствовала большая скорость их растворения в водных растворах электролитов и структурная нестабильность ("старение" пленок) во время хранения [83, 176]. Растворимость окрашенных пленок увеличивается, тогда как термическая обработка ведет к стабилизации структуры пленки, значительно уменьшению их растворимости, однако и к уменьшению электрохромной эффективности. До сих пор считалось, что УФ-излучение в аморфных пленках создает лишь центры окраски, аналогич-

ные образующимся в процессе электроокрашивания (см. [176]).

Исследования воздействия излучения УД-лазера на электрохромные свойства аморфных пленок WO_3 показали, что под действием облучения значительно меняются также структурные свойства пленок

[231] . В облученном участке (в присутствии протонного электролита и анодной поляризации) наблюдается равномерное утоньшение и деструкция облученного участка (рис.3.5). Деструкция вызвана интенсивным процессом газовыделения в облученном участке, а утоньшение пленки WO_3 можно объяснить процессом ускоренного растворения пленки в результате возрастания концентрации OH^- ионов в участке электролита, расположенного напротив облученному участку (локальное уменьшение кислотности электролита).

3.3. Строение вольфрамфосфатных стекол

Исследована система стекол $BaO-P_2O_5-WO_3$ на трех разрезах тройной диаграммы составов: серия I - стекла с постоянным соотношением $BaO/P_2O_5 = 1$ и различным содержанием WO_3 (0,5; 10; 20; 30; 40; 50; 60:мол.%); серия II - стекла с постоянным содержанием $P_2O_5 = 45$ мол.% и разным содержанием WO_3 (10; 20; 30; 40; 55 мол.%) и серия III - стекла с постоянным соотношением $BaO/WO_3 = 1$ и разным содержанием P_2O_5 (12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25; 27,5; 30; 32,5; 35; 37,5; 40 мол.%).

Информацию о тех областях составов, где структура стекол существенно отличается, можно получить по изгибам на кривых "свойства - состав". Для этих целей можно использовать различные зависимости структурно-чувствительных свойств от состава. В настоящей работе исследованы зависимости магнитной восприимчивости и плотности [110,232]. Плотность вещества связана с его структурой,



Рис. 3.6. Микрофотография поверхности аморфной пленки WO_3 толщиной 0,2 мкм, облученной УФ лазером в присутствии анодной поляризации.

т.е. с геометрией ближайшего окружения. Поэтому исследуя зависимость плотности стекол от их состава можно установить факт изменения структуры. В ряде случаев эту информацию можно получить также из зависимости магнитной восприимчивости от содержания компонент. В случае исследуемой системы ориентационный парамагнетизм не дает существенный вклад в восприимчивость и таким образом измеренную магнитную восприимчивость можно отнести к восприимчивости сетки стекла [110]. Магнитная восприимчивость тогда может быть разделена на диамагнетизм Ланжвена и парамагнетизм Ван-Флека, который не зависит от температуры. Последний член восприимчивости существенно зависит от вызываемого межатомной связью изменения электронного облака (см. также разд. 5). При изменении состава стекла может меняться упорядоченность структурных единиц и связанная с ней составляющая магнитной восприимчивости - парамагнетизм Ван-Флека. С уменьшением упорядоченности структуры стекла возрастает искажение атомных орбит, что вызывает рост ванфлековского парамагнетизма по абсолютной величине.

При повышении содержания WO_3 в стеклах серии I плотность и магнитная восприимчивость растут линейно вплоть до концентраций WO_3 20-30 мол.%, когда происходит перестройка структуры стекла (рис. 3.7 и рис. 3.8). При повышении содержания WO_3 в стеклах серии II плотность (рис. 3.7, кривая 2) и парамагнетизм Ван-Флека (рис. 3.9, кривая 3) меняется линейно. Это показывает, что существенные структурные изменения в рассматриваемой области составов не происходят и октаэдрическая координация ионов вольфрама сохраняется. При изменении содержания P_2O_5 в стеклах серии III имеют места отклонения от линейного закона как на зависимости плотности (рис. 3.10), так и магнитной восприимчивости (рис. 3.11).

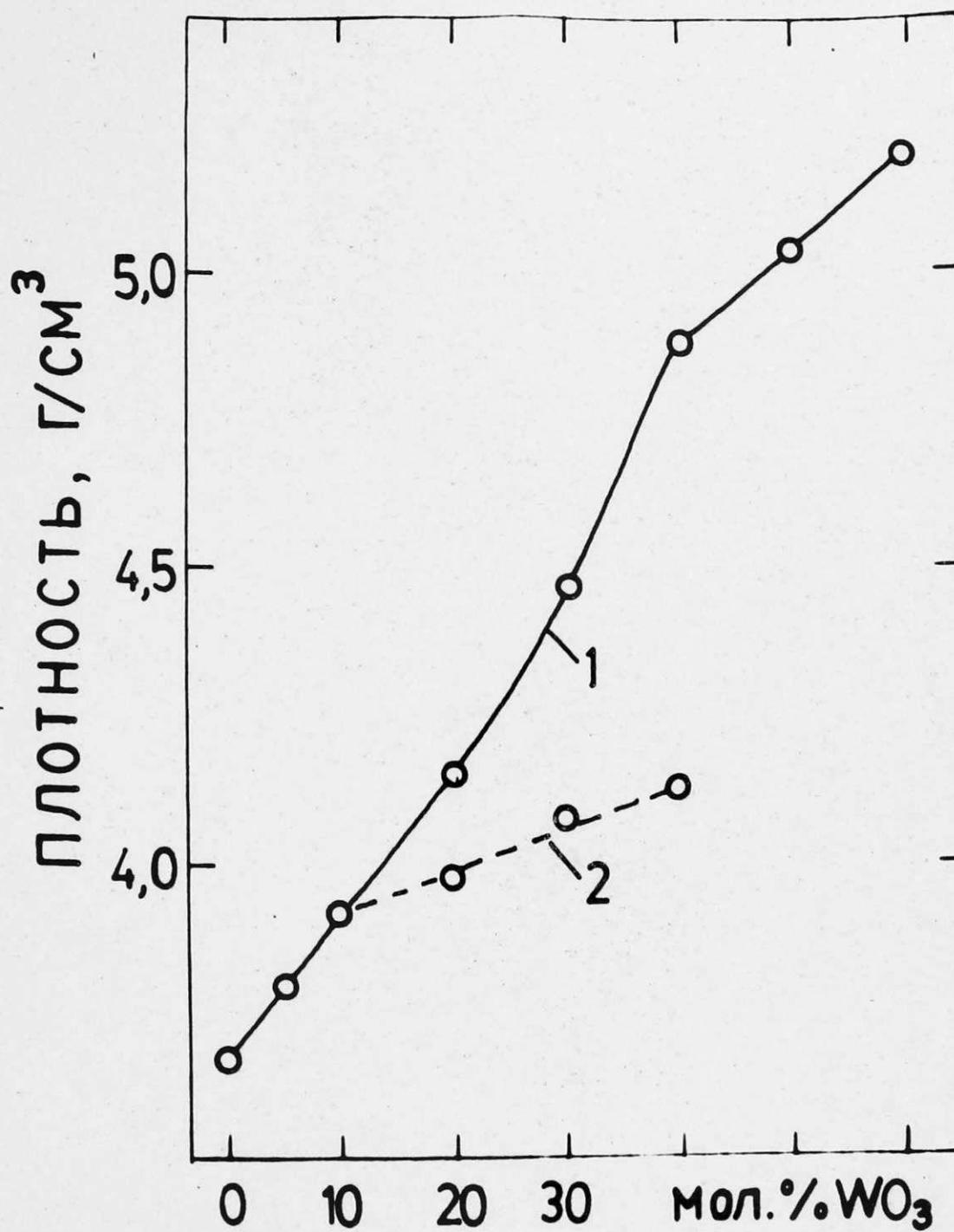


Рис. 3.7. Зависимость плотности стекол серий "1" и "2" системы $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ от содержания WO_3 .
 1 - стекла серии "1" ($\text{BaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1$),
 2 - стекла серии "2" ($\text{P}_2\text{O}_5 = 45$ мол.%).

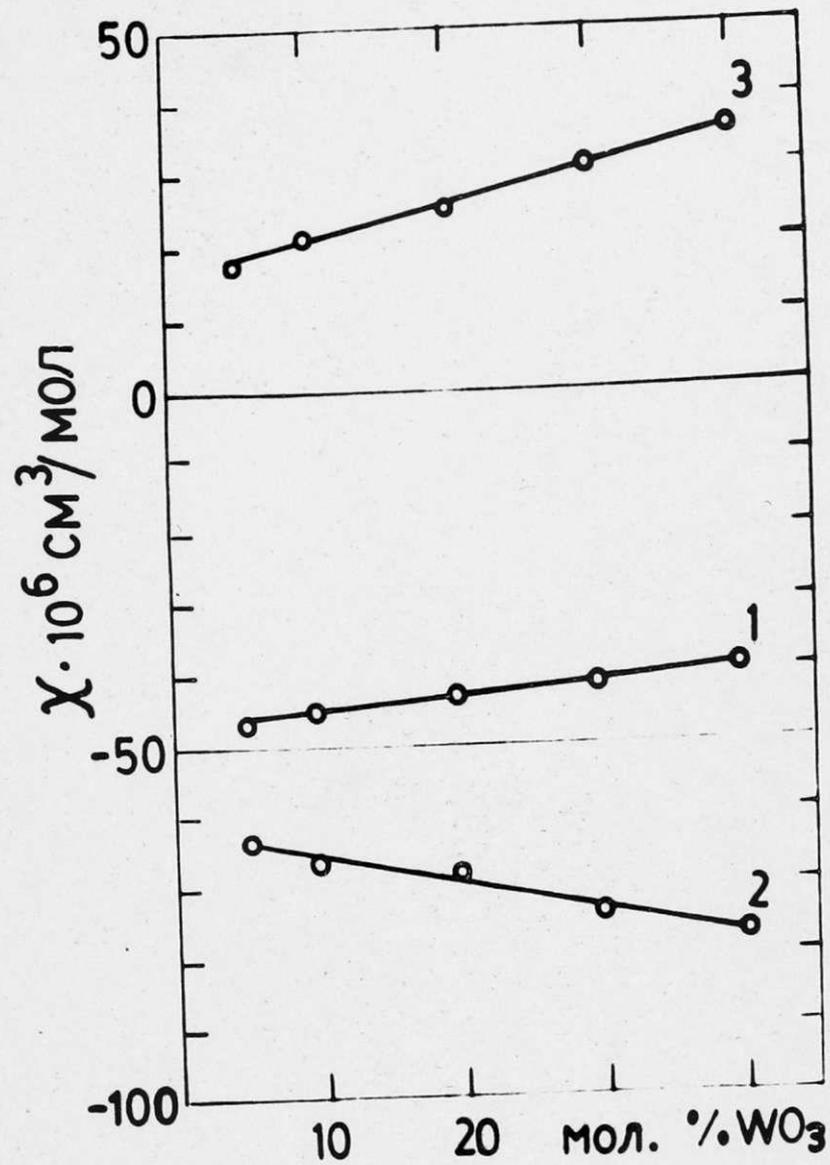


Рис. 3.3. Магнитная восприимчивость стекол серии "I" системы $BaO - P_2O_5 - WO_3$ ($BaO / P_2O_5 = 1$) с разным содержанием WO_3 .
 1 — измеренная магнитная восприимчивость, 2 — диамагнетизм Ланжевена, 3 — парамагнетизм Ван-Флека.

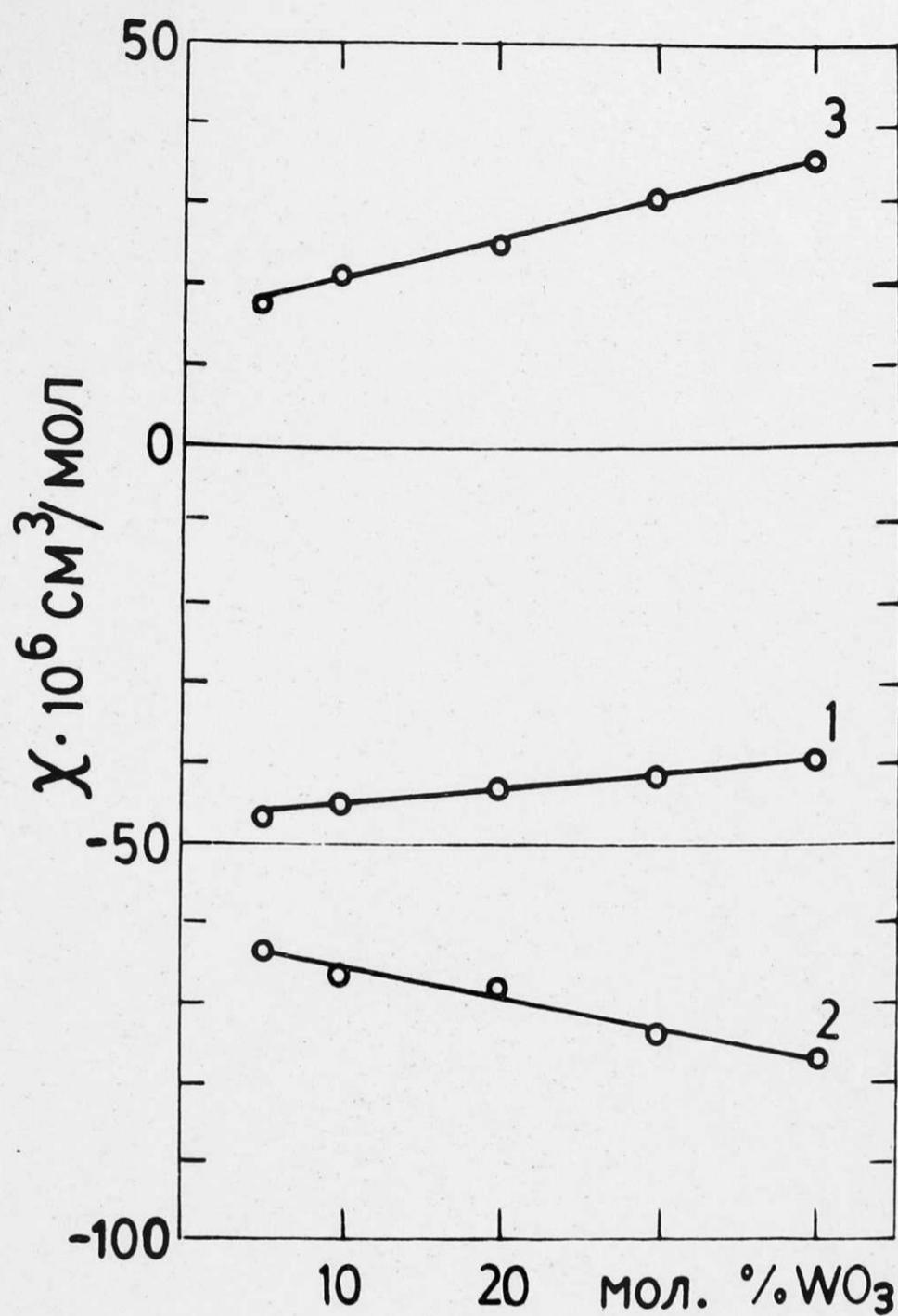


Рис. 3.9. Зависимость магнитной восприимчивости стекол серии "2" системы $BaO - P_2O_5 - WO_3$ ($P_2O_5 = 45$ мол.%) от содержания WO_3 .

1 - измеренная магнитная восприимчивость,

2 - диамагнетизм Ланжевена,

3 - парамагнетизм Ван-Флека.

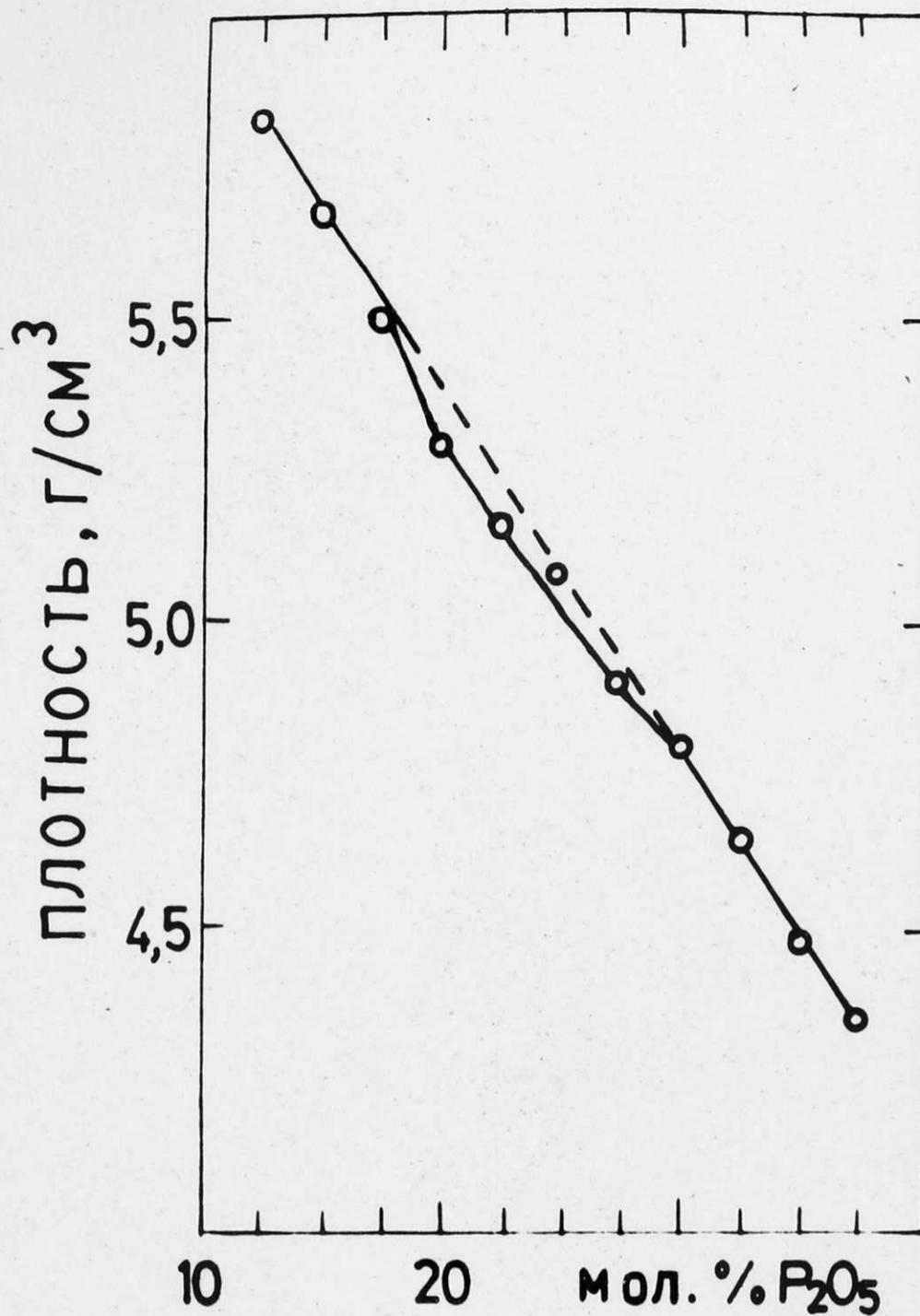


Рис. 3.10. Плотность стекол серии "3" системы $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ ($\text{BaO}/\text{WO}_3 = 1$) с разным содержанием P_2O_5 .

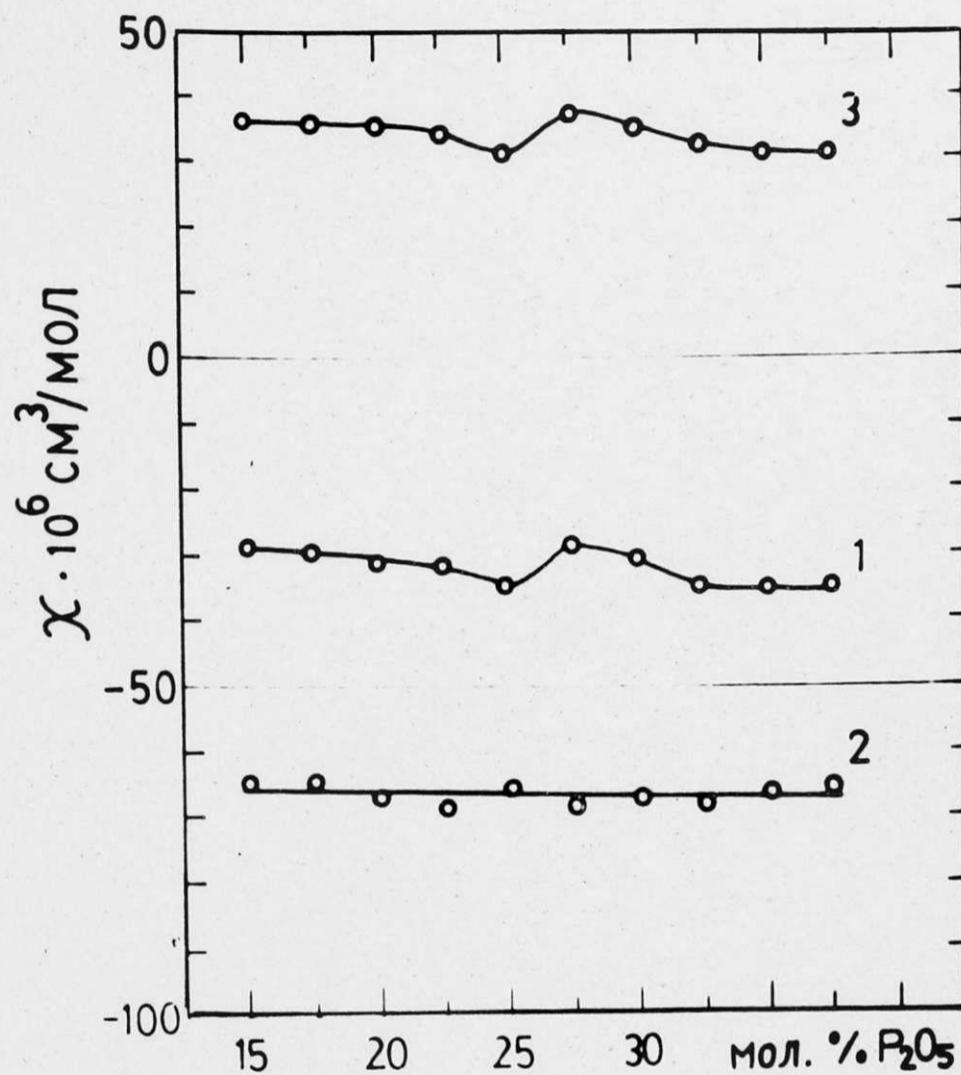


Рис. 3. II. Магнитная восприимчивость стекол серии "3" системы $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ ($\text{BaO} / \text{WO}_3 = 1$) с различным содержанием P_2O_5

1 - измеренная магнитная восприимчивость,
 2 - диамагнетизм Ланжевена,
 3 - парамагнетизм Ван-Флека.

Состав стекол с содержанием $P_2O_5 = 25$ мол. % является промежуточным, разделяющим две области: содержащие WO_4 -тетраэдры при концентрации $P_2O_5 < 25$ мол. % и WO_6 -октаэдры при концентрации P_2O_5 более 25 мол. %. WO_3 , особенно при высоком его содержании, выступает в роли стеклообразователя - в стекле могут присутствовать структурные мотивы из неупорядоченных, связанных вершинами кластеров WO_6 -октаэдров, как в случае аморфных пленок WO_3 . Справедливость такого вывода подтверждается выводами, полученными из анализа спектров КР настоящих стекол (рис. 3.12):

а) в стеклах с большим содержанием WO_3 существуют структурные мотивы из взаимосвязанных деформированных WO_6 -октаэдров - широкая полоса в районе $700-800$ cm^{-1} (кривые 3 и 4 на рис. 3.12), аналогичная в спектре КР аморфной пленки WO_3 (кривая 2) и получающиеся перекрытием полос при 716 и 308 cm^{-1} кристаллического WO_3 (кривая 1);

б) присутствие полосы в районе $900-1000$ cm^{-1} в стеклах, содержащих WO_3 , совпадающей с подобной в аморфной пленке WO_3 (кривые 2 - 3), свидетельствует о наличии в вольфрамфосфатных стеклах коротких связей немостиковых кислорода $W=O$

Анализ формы сигнала ЭПР от ионов W^{5+} в вольфрамфосфатных стеклах также указывает на аксиальную деформацию WO_5 -октаэдров в стеклах (см. разд. 4).

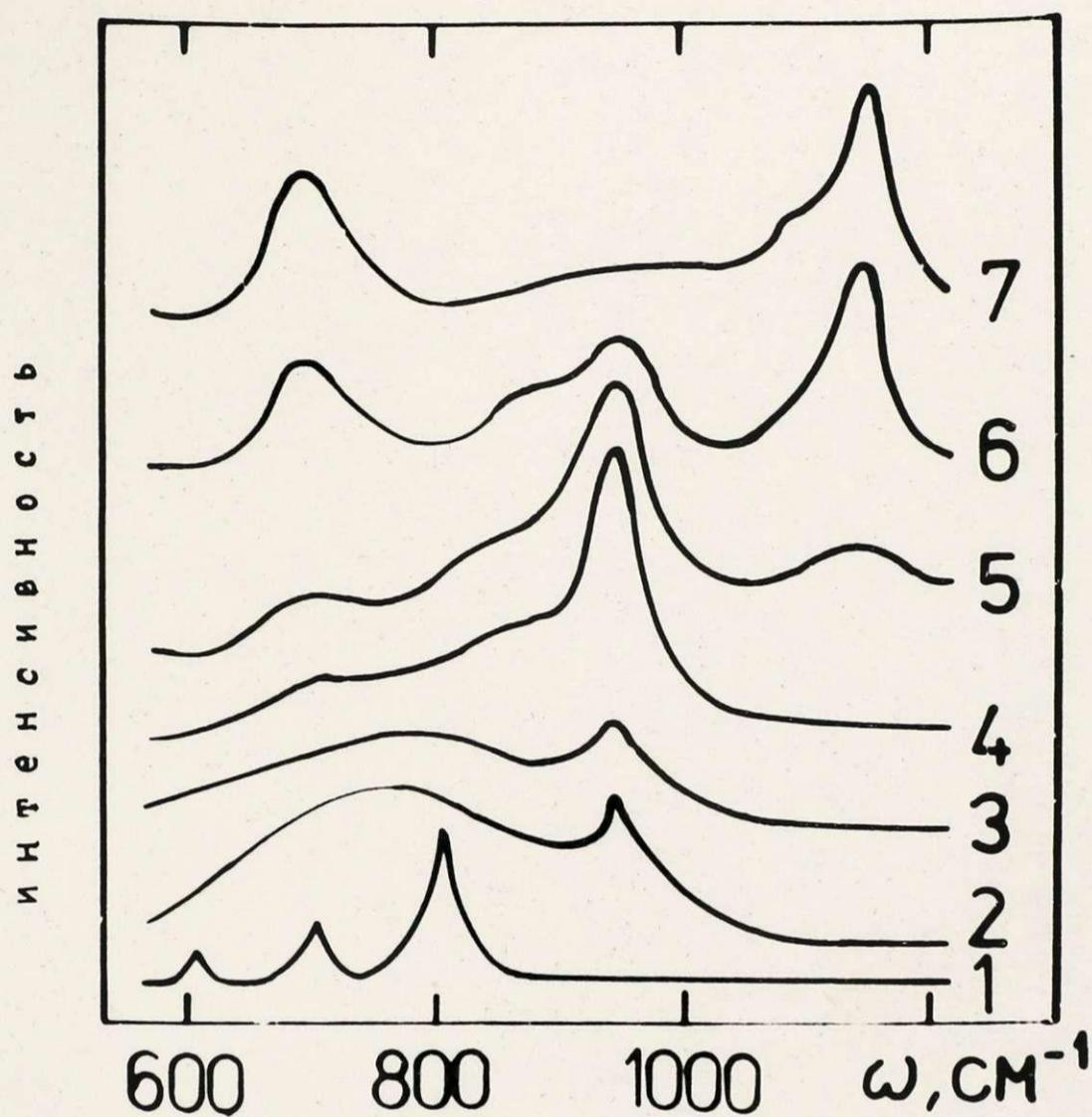


Рис. 3.12. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллического WO_3 (1), аморфной пленки WO_3 (2) и вольфрамфосфатных стекол с различной концентрацией WO_3 : 60 мол.% (3); 35 мол.% (4); 20 мол.% (5); 5 мол.% (6) и 0 мол.% (7).

3.4. Выводы к главе 3

1. В основу строения аморфных пленок WO_3 лежит аксиально деформированный вольфрам-кислородный октаэдр; на это указывает: 1) характерный спектр КР для октаэдрического окружения вольфрама и присутствие в этом спектре полосы при 950 см^{-1} от валентных колебаний концевых атомов кислорода; 2) асимметричная форма сигнала ЭПР от ионов W^{5+} .

2. Гравиметрические исследования аморфных пленок WO_3 показывают, что в аморфных пленках легко осуществляется процесс десорбции и сорбции воды. Показано, что характер этого процесса сложный: в начале лимитирующей стадией является диффузия воды в областях быстрого протекания (порам, межкастерным границам);, в дальнейшем проявляется лимитирующее действие объема кластеров и микрокристаллитов.

3. В основу строения вольфрамфосфатных стекол с содержанием P_2O_5 более 25 мол.% лежат деформированные WO_6 -октаэдры и PO_4 тетраэдры. Если содержание P_2O_5 меньше 25 мол.%, атомы вольфрама находятся в тетраэдрической координации кислорода.

4. Мелкозернистые поликристаллические пленки WO_3 , полученные на подложках с повышенной температурой, характеризуются объединением кластеров в микрокристаллиты, сохраняющие частично немостиковые концевые атомы кислорода и прочно связанную воду.

5. Крупнозернистые поликристаллические пленки WO_3 , получаемые в основном нагреванием аморфных пленок на воздухе, характеризуются поликристаллитами размеров 10^3 \AA и более, объем которых построен аналогично кристаллу WO_3 - из связанных вершинами WO_6 -октаэдров.

Г Л А В А 4

ЭПР И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМ-КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Для выяснения природы локализации или делокализации электронов в триоксиде вольфрама, атомарного и электронного строения оптических и парамагнитных центров в аморфных и поликристаллических пленках триоксида вольфрама проведен комплекс оптических и ЭПР исследований на разноупорядоченных соединениях триоксида вольфрама и на модельных вольфрамфосфатных стеклах, в которых при изменении концентрации триоксида вольфрама меняется содержание изолированных и взаимосопряженных вольфрамкислородных полиэдров.

4.1. ЭПР ионов W^{5+} и оптическое поглощение

4.1.1. Аморфные пленки триоксида вольфрама

При окрашивании аморфных пленок триоксида вольфрама в спектре оптического поглощения наблюдается широкая асимметричная полоса при 0,5–3,0 эВ с максимумом около 1,3 эВ (рис.4.1). Эффект электроокрашивания в аморфных пленках триоксида вольфрама проявляется в возрастании поглощения в рассматриваемой полосе (кривые 1 и 2 на рис.4.1). При этом сохраняется форма полосы и энергетическое положение максимума (1,2 – 1,4 эВ). Форма полосы наведенного окрашивания не зависит также от способа окрашивания. На рис.4.2. представлены спектры поглощения аморфной

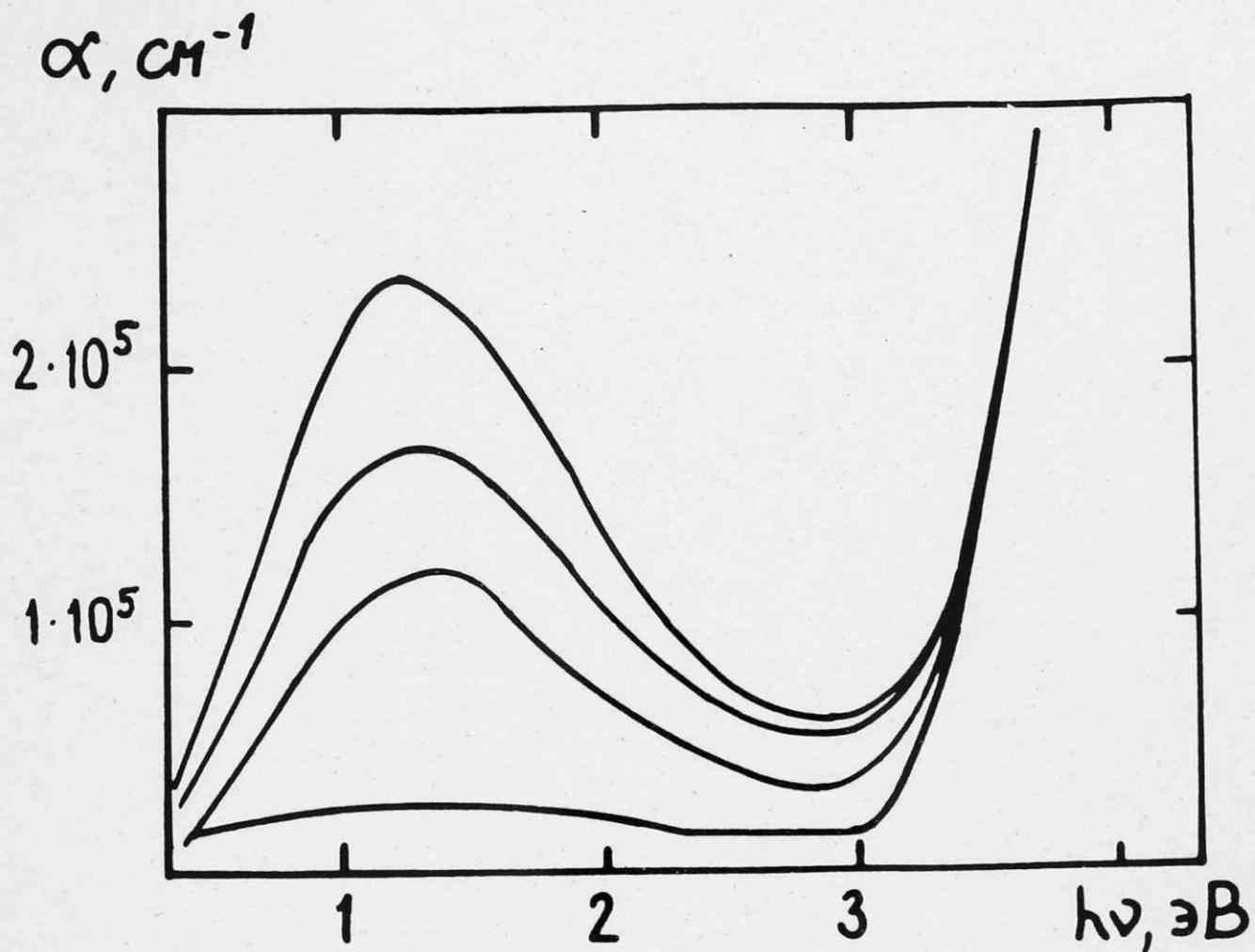
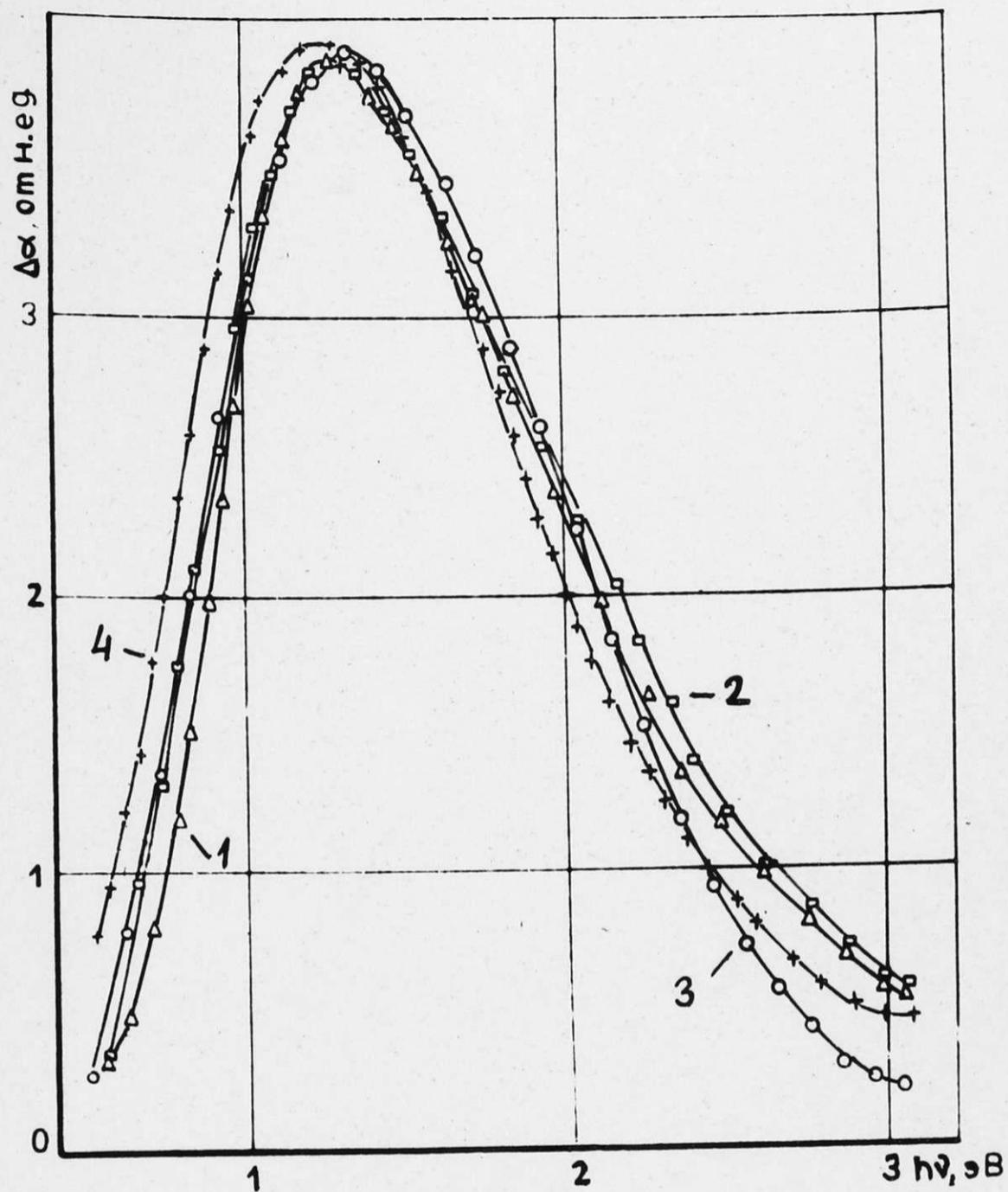


Рис. 4. I. Спектры оптического поглощения аморфных пленок триоксида вольфрама, окрашенных электрохимически при различных плотностях электрического заряда.



4.2. Форма полосы наведенного окрашивания аморфных пленок триоксида вольфрама, окрашенных электрохимически (1), химически (2), УФ облучением в парах этанола (3) и восстановлением в водороце при комнатной температуре (4).

пленки триоксида вольфрама, окрашенной электрохимически (1), химически (2), УФ облучением в парах этанола (3) и восстановлением в водороде при комнатной температуре (4). Важным представляется также ранее полученный результат, что окрашивание электрохимически в протонных электролитах и электролитах с ионами Li^+ и Na^+ приводит к идентичным полосам в спектре оптического поглощения [185].

Когда пленка триоксида вольфрама окрашивается одновременным внедрением ионов металла M^+ (H^+ , Li^+ , Na^+ и др.) и электронов возможны три различные случаи расположения атомных уровней:

1. Внедренный электрон делокализован в зоне проводимости триоксида вольфрама и металл M^+ остается ионизирован в междоузлии.

2. Внедренный электрон локализован на вольфраме и образуется W^{5+} , а металл M^+ ионизирован и находится в междоузлии.

3. Внедренный электрон захвачен металлом M^+ (т.е. локализован на металле M) и образуется в междоузлии металл M .

Третий случай отпадает, так как полоса окрашивания не зависит от типа металла, внедренного в пленку.

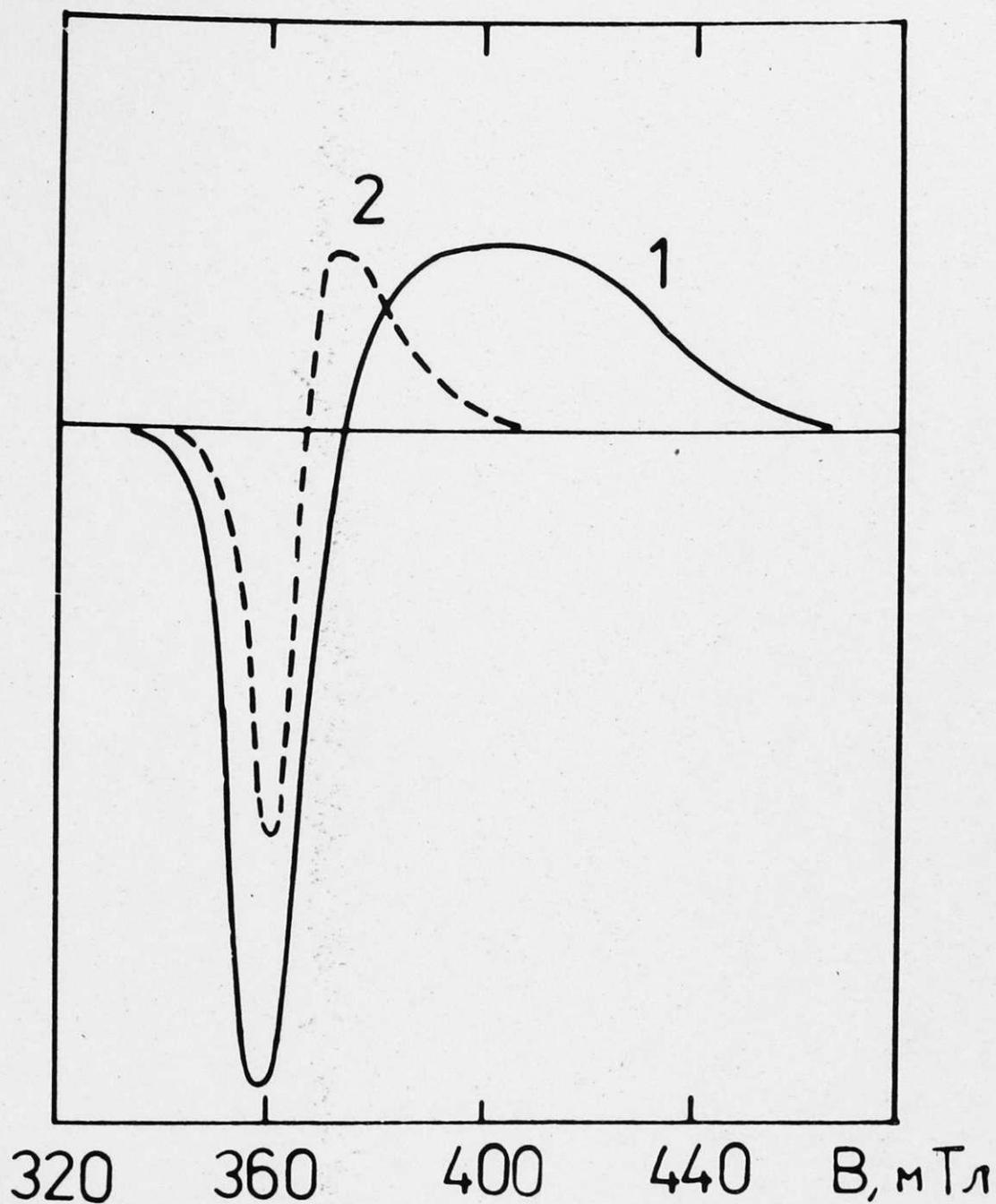
На изолированный характер электронов, внедренных в аморфную пленку WO_3 , указывает сам факт наблюдения в спектре оптического поглощения полосы с выраженным максимумом. Как уже отмечалось в разд. I.4., наведенное током поглощение в работах [165, 185] связывается с локализацией внедренных при окрашивании электронов на вольфраме. Для подтверждения этих моделей необходимы доказательства присутствия в окрашенных аморфных пленках WO_3 локализованных на вольфраме неспаренных электронов, т.е. должны наблюдаться парамагнитные центры W^{5+} .

Ранее проведенные ЭПР исследования окрашенных аморфных пленок триоксида вольфрама однозначный ответ на этот вопрос не давали. Так, в работах [147, 203] наблюдался относительно слабый сигнал ЭПР в районе g -фактора 1,75, который приписывался ионам W^{5+} , напротив в работах [208-210] ЭПР ионов от ионов W^{5+} в окрашенных аморфных пленках триоксида вольфрама наблюдать не удавалось и тем самым отвергались модели центров окраски, требующие присутствия локализованных на вольфраме электронов.

С целью получения доказательств локализации электронов в аморфных пленках триоксида вольфрама и изучения атомной и электронной структуры центров окраски нами были проведены ЭПР исследования ионов W^{5+} в аморфных окрашенных различными способами пленках WO_3 .

Для свежеполученных бесцветных аморфных пленок WO_3 , полученных в вакууме около $3 \cdot 10^{-1}$ Па на подложку при температуре около 330 К, в спектре ЭПР наблюдается только слабая линия в районе g -фактора 1,9. Эта линия обусловлена присутствием в пленках примесных ионов молибдена (ионы Mo^{5+}). Более подробно природа и строение этих центров будет рассмотрена в разделе 4.2.

При окрашивании этих пленок в спектре поглощения появляется широкая полоса, а в спектре ЭПР, независимо от способа получения окраски, в районе g -фактора 1,7-1,5 наблюдается широкая асимметричная линия, которую можно приписать ионам W^{5+} [148, 161, 225, 244]. Форма линии ЭПР ионов W^{5+} в аморфной пленке, полученной термическим испарением в вакууме около $3 \cdot 10^{-1}$ Па, приведена на рис. 4.3. Для аморфных пленок WO_3 , полученных при высоком вакууме (около $5 \cdot 10^{-3}$ Па) и при более высоких температурах подложки, форма линии немного отличается, но также имеет асимметричный характер (рис. 4.4).



4.3. Форма линии ЭПР ионов W^{5+} в аморфной пленке WO_3 ,
 полученной при низком вакууме в камере напыления
 ($2 \cdot 10^{-1}$ Па) - 1 и линия ЭПР ионов W^{5+} в $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ (2)
 ($T_{изм} = 77$ К).

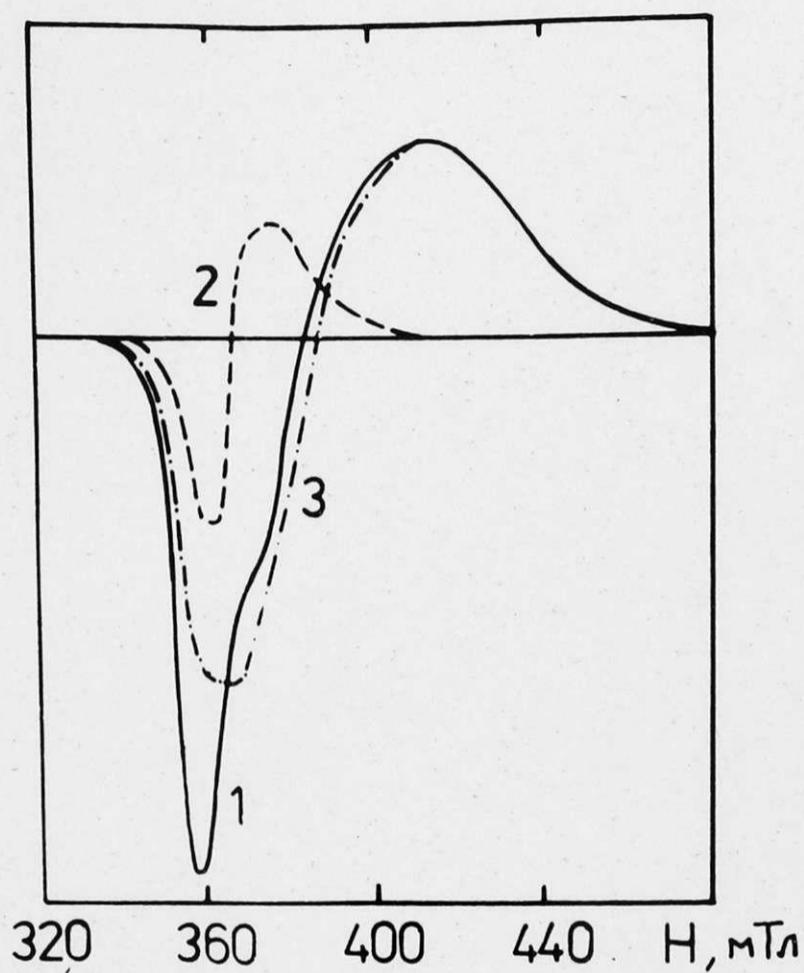


Рис.4.4. Форма линии ЭПР ионов W^{5+} в аморфной пленке WO_3 , полученной при высоком вакууме в камере напыления ($5 \cdot 10^{-3}$ Па) – I и разложение экспериментального спектра на линии центра W^{5+} I типа – 2 и II типа – 3 ($T_{изм} = 77$ К).

Надо отметить, что исследование спектра ЭПР ионов W^{5+} в аморфных пленках триоксида вольфрама затруднено. Полная ширина линии составляет более 100 мТл и даже при большом количестве парамагнитных центров в пленке (порядка $10^{19}-10^{20}$ см $^{-3}$) интенсивность линии небольшая и поэтому надо использовать большие образцы. С другой стороны, проводимость аморфных пленок триоксида вольфрама при окрашивании значительно возрастает (от $10^{-6}-10^{-7}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ до $10^{-1}-10^0$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) [161] и при этом добротность СВЧ резонатора при помещении в него хорошо проводящего образца падает, что ухудшает условия измерения спектра ЭПР. Особо сложно исследовать спектры ЭПР ионов W^{5+} в пленках WO_3 , окрашенных электрохимическим или химическим способом, так как в этих случаях сложно получить небольшие и средние степени окраски пленок. Так, при использовании металлического индия в химическом способе получения окраски, окрашенная область распространяется резким фронтом между окрашенной и неокрашенной частью образца, а степень окраски в окрашенной области высокая. Здесь исследования спектров ЭПР удастся проводить только после некоторого частичного самообесцвечивания пленок. Удобно и постепенно степень окраски аморфных пленок можно менять облучением УФ лампой в парах этанола. При этом пленка не подвергается частичному растворению, что происходит при электрохимическом и химическом окрашивании в растворах электролитов. Довольно постепенно степень окраски пленок можно менять восстановлением в водородной среде в присутствии пленки палладия, но здесь необходимо дополнительно напылять слой металла, который должен быть очень тонким, чтобы не снижать добротность СВЧ резонатора и достаточным для эффективного окрашивания пленок при комнатной температуре.

Наблюдения спектров ЭПР ионов W^{5+} в аморфных окрашенных пленках WO_3 дополнительно затрудняет резкая температурная зависимость интенсивности линии (см. ниже).

Тот факт, что авторам работ [208-210] не удалось наблюдать спектры ЭПР ионов W^{5+} в окрашенных аморфных пленках можно объяснить использованием слишком маленьких и сильно окрашенных образцов.

Для получения численной взаимосвязи содержания в аморфной пленке WO_3 парамагнитных центров со степенью ее окраски измерялась интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} (при постоянной температуре 120 К) и оптическая плотность окрашенных пленок (в максимуме полосы при 1,3 эВ). Исследования проведены на одном и том же образце (пленка WO_3 на фторопластовой подложке), окраска которого менялась облучением УФ лампой. Как видно из рис. 4.5, интенсивность линии ЭПР линейно возрастает при увеличении плотности окраски пленки. Это указывает на то, что за оптическую полосу поглощения с максимумом при 1,3 эВ ответственны электроны, локализованные на вольфраме (ионы W^{5+}) [148,161,225].

Рассмотрим далее температурную зависимость интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} в окрашенной аморфной пленке WO_3 . На рис. 4.6. представлены спектры ЭПР ионов W^{5+} , примесных ионов Mo^{5+} и эталона $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, измеренные при 100 и 240 К. Магнитная восприимчивость эталона $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ подчиняется закону Кюри, т.е. интенсивность линии ЭПР соответствует Больцмановскому распределению электронов по энергетическим уровням. Из сравнения спектров ЭПР на рис. 4.6., полученных при двух различных температурах видно, что для ионов W^{5+} , а также Mo^{5+} интенсивность линии с ростом температуры падает значительно по сравнению с интенсивностью линии Cu^{2+} эталона. При этом формы линий изменяются незначительно. Для линии ЭПР ионов W^{5+} наблюдается только не-

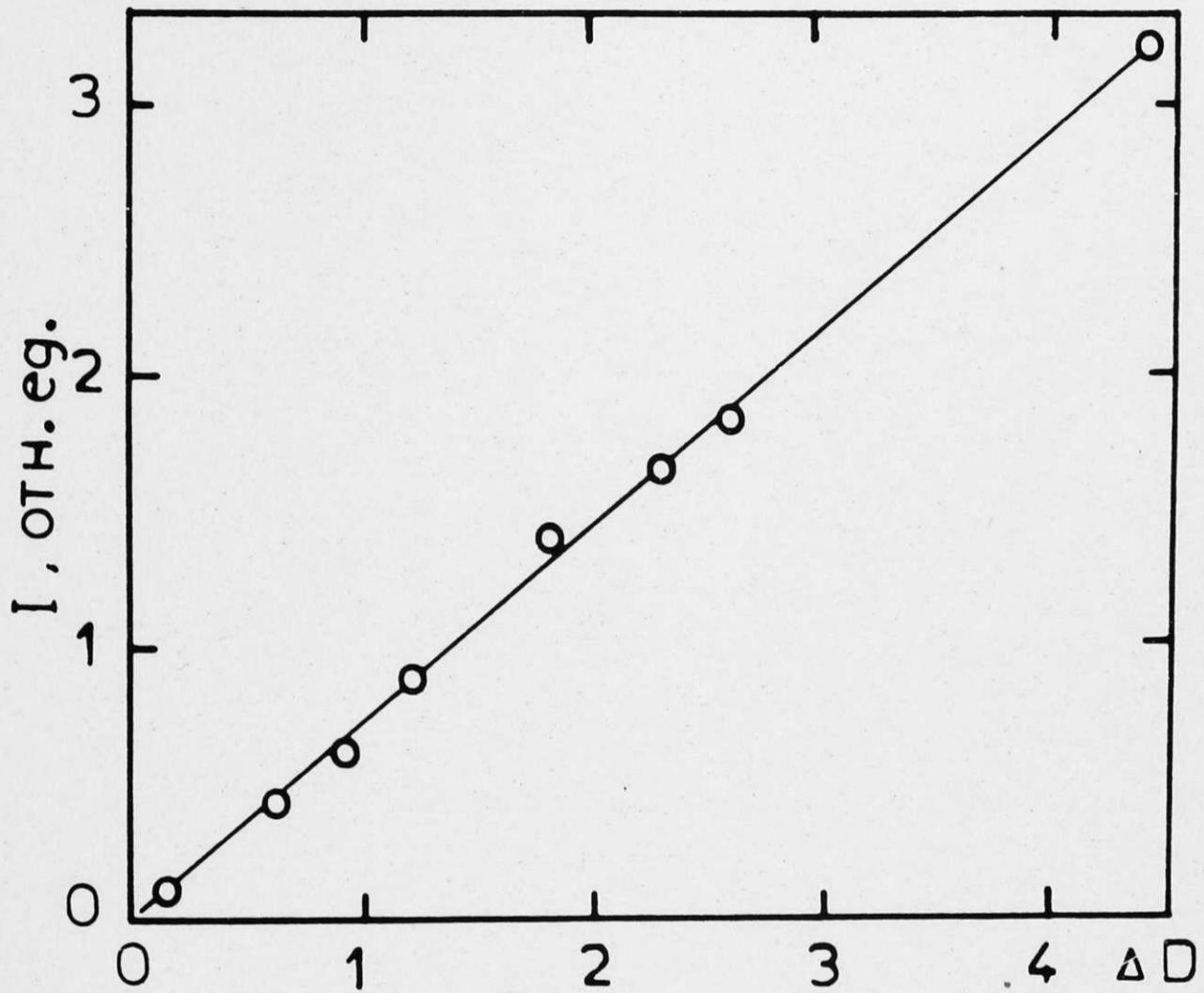


Рис. 4.5. Зависимость интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} от оптической плотности при 1,3 эВ аморфных пленок WO_3 , окрашенных УФ светом (ЭПР измерения при 120 К).

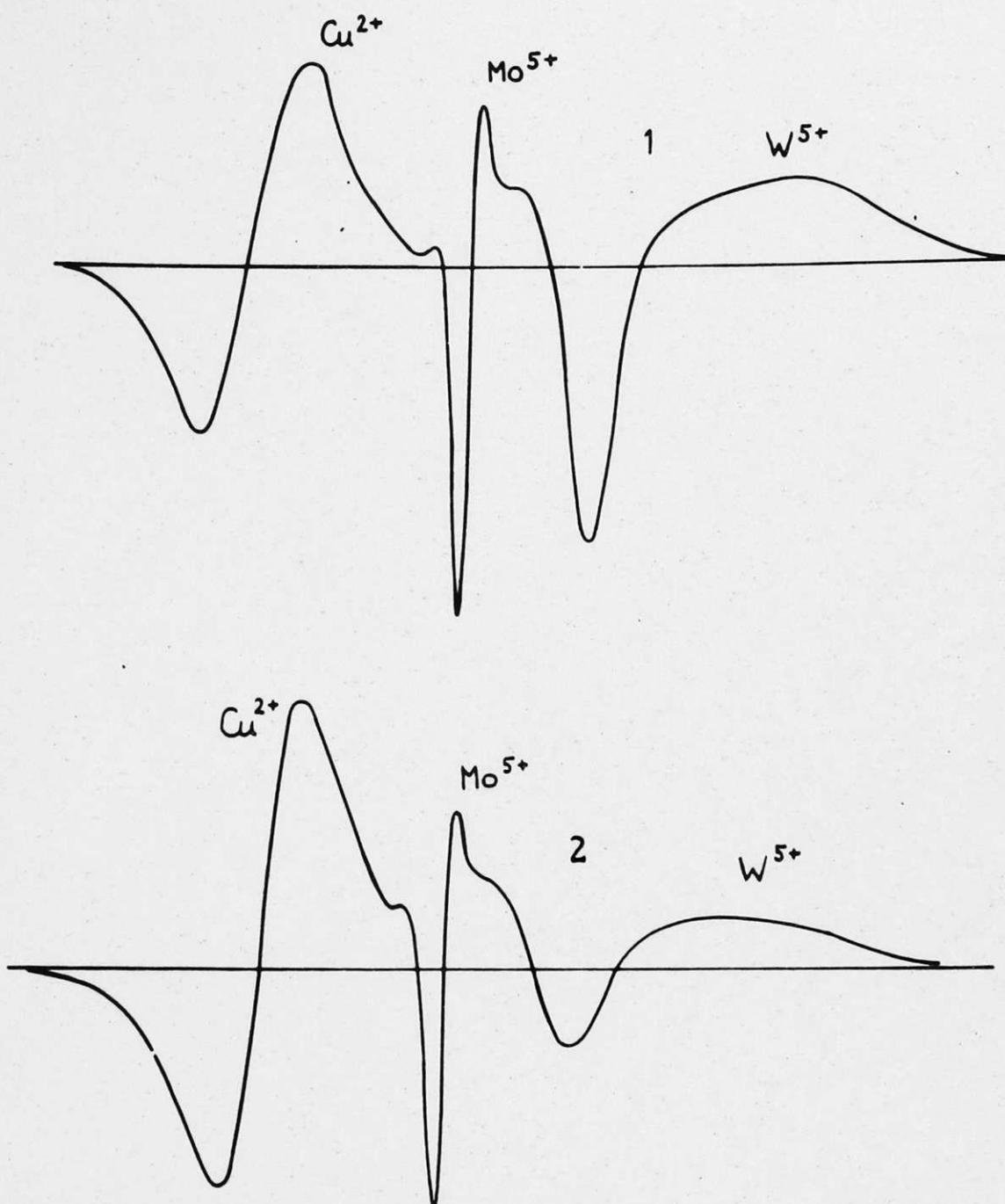


Рис. 4.6. Спектры ЭПР ионов W^{5+} и Mo^{5+} в окрашенной аморфной пленке WO_3 и ионов Cu^{2+} в эталоне $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, измеренные при 100 К (1) и 240 К (2).

большое сужение и расплывание крыла при высоких полях. На рис. 4.7. представлена нормализованная интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} в окрашенной аморфной пленке WO_3 . Эта кривая получена отношением интенсивности линии ионов W^{5+} к интенсивности линии Cu^{2+} . При определении этой зависимости эталон помещался в тонкую кварцевую трубочку, на которую наматывалась пленка WO_3 на фторопластовой подложке, т.е. эталон и образец находились при одинаковых температурах. Из рис. 4.7. видно, что с понижением температуры интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} значительно возрастает и при определении концентрации парамагнитных центров W^{5+} методом сравнения площадей под кривыми ЭПР для образца и эталона получим возрастание концентрации ионов W^{5+} с понижением температуры.

Ранее резкое уменьшение интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} без значительного изменения ее ширины наблюдалось в восстановленных гетерополианионах вольфрама $PW_{12}O_{40}^{4-}$ и $SiW_{12}O_{40}^{5-}$ [154]. Из оптических и ЭПР исследований установлено, что при восстановлении эти гетерополианионов добавочный электрон локализуется на определенном атоме вольфрама в тетрагонально искаженном октаэдре лигандов кислорода с одной немостиковой концевой связью $W=O$ [153, 219, 220]. Локализация электронов здесь имеет динамический характер, т.е. электрон участвует в термически активированном прыжковом движении. При этом в оптическом поглощении наблюдается интенсивная полоса, связанная с оптическим переносом заряда с одного вольфрама на другой, т.е. здесь осуществляется межвалентный перенос электрона, который очевидно осуществляется и в аморфных пленках WO_3 .

Резкое уменьшение интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} в окрашенных аморфных пленках также отображает динамический харак-

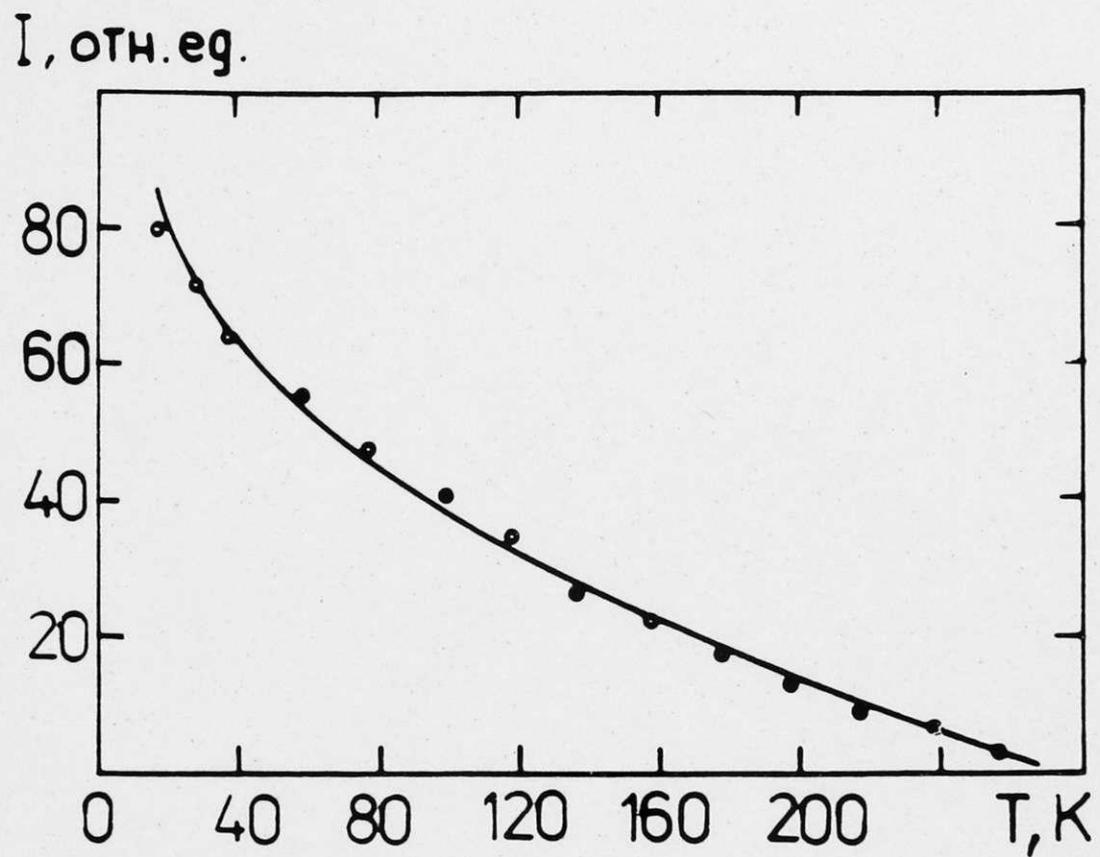


Рис. 4.7. Температурная зависимость (нормализованная) интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} в аморфной пленке WO_3 от температуры.

тер локализации внедренных при окрашивании электронов. Для осуществления этих перескоков существенным обстоятельством является значительное перекрытие атомных орбиталей соседних атомов вольфрама и локализацию электрона на определенном атоме вольфрама можно считать лишь частичной. Широкие крылья и температурную зависимость линии ЭПР ионов W^{5+} можно рассмотреть следующим образом. На ширину линии влияют два времени релаксации: первое спинрешеточное возрастает с понижением температуры и второе связано с временем жизни электрона на определенном атоме вольфрама. При отсутствии спинрешеточного уширения мы должны увидеть сужение линии с ростом температуры междуионным обменом электронов. В реальности спинрешеточная уширение становится доминирующим при высоких температурах и ЭПР резонанс не наблюдается выше комнатных температур (значительному спинрешеточному уширению содействует большая константа спинорбитальной связи вольфрама [201]).

Определяя в аморфной пленке WO_3 концентрацию парамагнитных центров, из площади линии ЭПР не получаем ее истинное значение (при температурах, где существенны термически активированные перескоки электронов). Так, определенная при 77 К по площади линии ЭПР концентрация ионов W^{5+} примерно на порядок меньше, чем концентрация, полученная из исследований методом статической магнитной восприимчивости (смотри разд. 5).

С целью получения информации о временах релаксации парамагнитных центров в окрашенной аморфной пленке WO_3 была измерена зависимость интенсивности линии ЭПР от мощности СВЧ излучения (при постоянной температуре - 100 К). На рис. 4.8. представлена эта зависимость для ионов W^{5+} и Mo^{5+} . Видно, что интенсивность линий меняется линейно от квадратного корня мощности

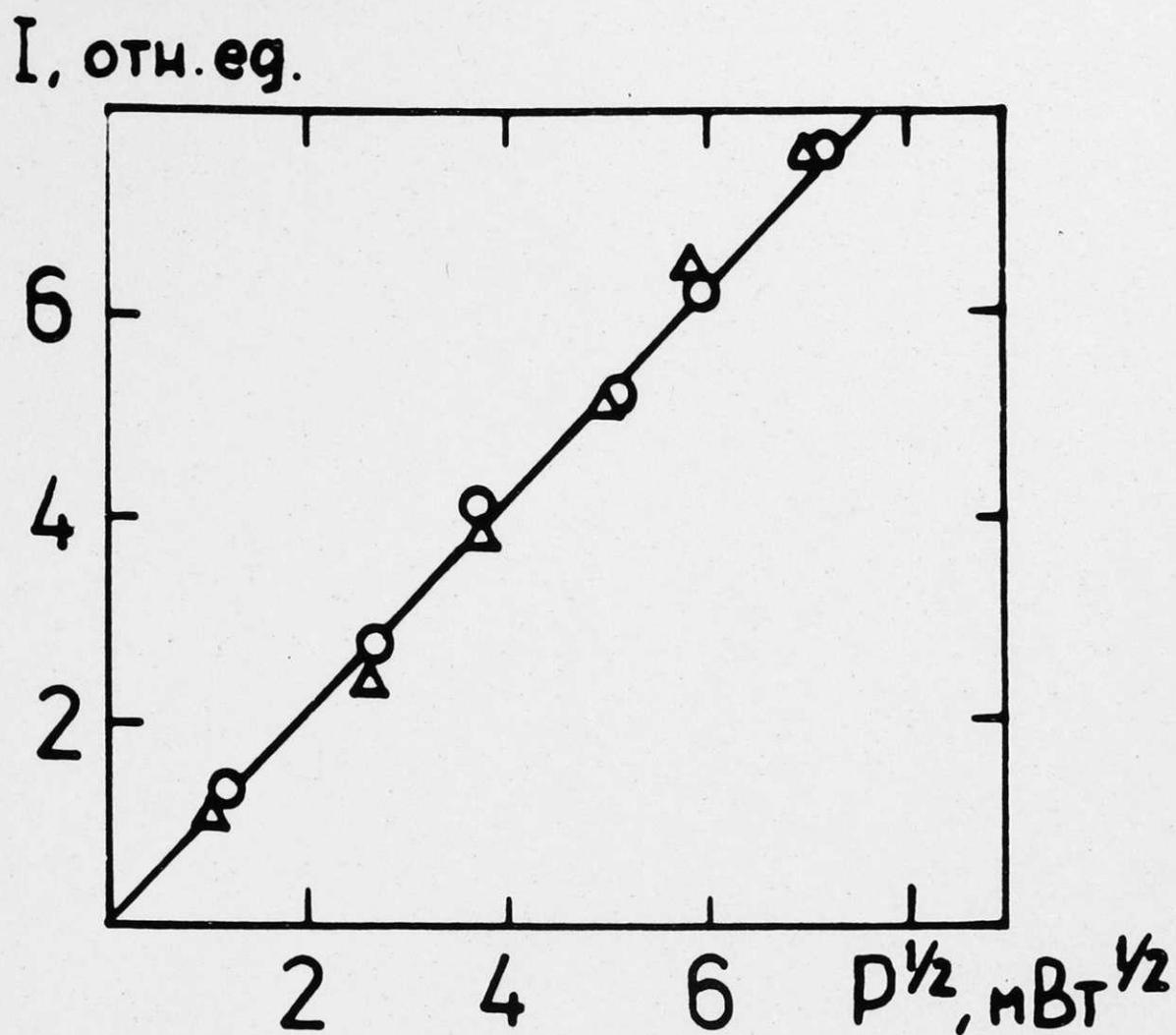


Рис. 4.8. Зависимость амплитуды сигналов ЭПР ионов W^{5+} „ Δ' ” и Mo^{5+} „ O'' ” в окральной аморфной пленке WO_3 от мощности СВЧ излучения (измерения при 100 К).

излучения. Это показывает, что до максимально доступных в наших экспериментах мощностей (около 50 мВт) насыщения линий ЭПР ионов W^{5+} и Mo^{5+} не происходит и релаксация происходит достаточно быстро, чтобы из проведенного эксперимента времени релаксации невозможно определить. Этого можно было и ожидать при существовании в триоксиде вольфрама сильной электрон-фононной связи [242].

Проведен далее анализ формы линии ЭПР ионов W^{5+} в аморфной пленке WO_3 . Сравнение рис. 4.3 и 4.4. показывает, что форма линии ионов W^{5+} чувствительна к изменению строения аморфной пленки. С повышением вакуума в камере напыления уменьшается парциальное давление паров воды (рис. I. II.) и в центральной части спектра наблюдается изменения. Более детальный анализ этих изменений при постепенном прогреве аморфной пленки WO_3 , полученной при низком вакууме, показывает, что спектр ЭПР ионов W^{5+} в районе g -фактора 1,7 – 1,5 неэлементарный, т.е. отвечает нескольким типам парамагнитных центров W^{5+} . Разные спектры ионов W^{5+} в аморфных пленках различного строения удовлетворительно удается разложить на две асимметричные линии: линию от ионов W^{5+} в центре I типа ($g_{\perp} = 1,77$ и $g_{\parallel} = 1,74$) и линию ЭПР от ионов W^{5+} в центре II типа ($g_{\perp} = 1,75$ и $g_{\parallel} = 1,56$).

Рассмотрим условия проявления каждой из двух линий. Исследования показывают, что при вакуумировании аморфной пленки при комнатной температуре (уход слабо связанной воды) интенсивность и форма спектра ЭПР ионов W^{5+} не меняет. Прогревание в вакууме при температурах около 500–600 К приводит к уменьшению интенсивности линии центров I типа по отношению к линии центров II типа. Скрачивание пленок электрохимически, химически или УФ светом в парах этанола приводит к почти одинаковому росту линий центров обоих

типов. Это показывает, что вероятность захвата электронов при окрашивании аморфных пленок WO_3 в центрах I типа и II типа одинаковая. Аксиальность линий ЭПР для об^ех типов центров показывает, что центры имеют структуру, которая имеет одну выделенную ось. Тот факт, что линию удается наблюдать даже при комнатной температуре указывает дополнительно на большое искажение октаэдрического окружения центров W^{5+} . Из структурных измерений (см. разд. 3) получено, что пленки триоксида, полученные на подложках при низкой температуре (аморфные пленки), имеют большое количество немостиковых коротких $W=O$. Эти сильно искаженные октаэдры и являются, очевидно, местами захвата электронов. На справедливость выше-рассмотренных соображений указывает также то, что аморфный массивный оксигидрат вольфрама, в котором имеются только искаженные октаэдры с $W=O$ связями и встроенной водой, дает при восстановлении линию ЭПР ионов W^{5+} аксиальной формы и с параметрами, очень близкими параметрам ионов W^{5+} аморфной пленки в центрах I типа. Линия ионов W^{5+} в вольфрамфосфатных стеклах при большой концентрации WO_6 , напротив, близка линии ЭПР ионов W^{5+} аморфной пленки II типа [214]. Стекла также имеют в большом количестве немостиковые $W=O$ и прежние исследования показали, что при восстановлении здесь образуются вольфрамил ионы с короткой немостиковой $W=O$ связью.

Отметим, что ионы Mo^{5+} в аморфной пленке WO_3 также имеют линию ЭПР, которую хорошо можно разложить на две линии от ионов Mo^{5+} в центре I типа и ионов Mo^{5+} в центре II. (см. разд. 4.2). Линии здесь очень схожи по форме линиям ионов W^{5+} в окрашенной аморфной пленке, только ширина линий ионов Mo^{5+} больше. Сдвиги g - факторов от значения свободного электрона 2,0032 для ионов W^{5+} и ионов Mo^{5+} различаются приблизительно 3 раза, что соответствует различию констант спинорбитальной связи [201].

4.1.2. Аморфный оксигидрат вольфрама $WO_3 \cdot 1,74H_2O$

Как показано в разделе 3, аморфный массивный оксигидрат вольфрама $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ содержит в большом количестве немостиковые концевые $W=O$ связи. Можно предположить, что при окрашивании этого соединения химическим или электрохимическим восстановлением будет происходить локализация внедренных в структуру электронов на вольфраме в кислородном октаэдре с одной немостиковой $W=O$ связью. Для установления этого факта были проведены ЭПР и оптические исследования аморфного оксигидрата при его восстановлении металлическим цинком в растворе электролита.

В спектре ЭПР неокрашенного оксигидрата наблюдается только очень слабая линия ЭПР в районе g -фактора 1,9 примесных центров Mo^{5+} , как это наблюдается и в аморфной пленке триоксида вольфрама. Для измерения оптических спектров поглощенияготавливалась тонкая пленка оксигидрата. На подложку из стекла помещался тонкий слой еще невысохшего коллоидального раствора и далее он сушился под лучами инфракрасной лампы. Толщина полученных пленок составляла несколько десятков микрон. Спектр неокрашенного оксигидрата показан на рис. 4.9, кривая I. Видно, что в видимой и инфракрасной области спектра пленка прозрачна. Край фундаментального поглощения находится около 3,3 эВ, как и в аморфной пленке триоксида вольфрама [161].

При восстановлении оксигидрата металлическим цинком в спектре ЭПР при температуре 77 К наблюдается асимметричная линия. Она имеет типичный вид для неспаренного электрона в аксиальном кристаллическом поле и может приближенно быть описана

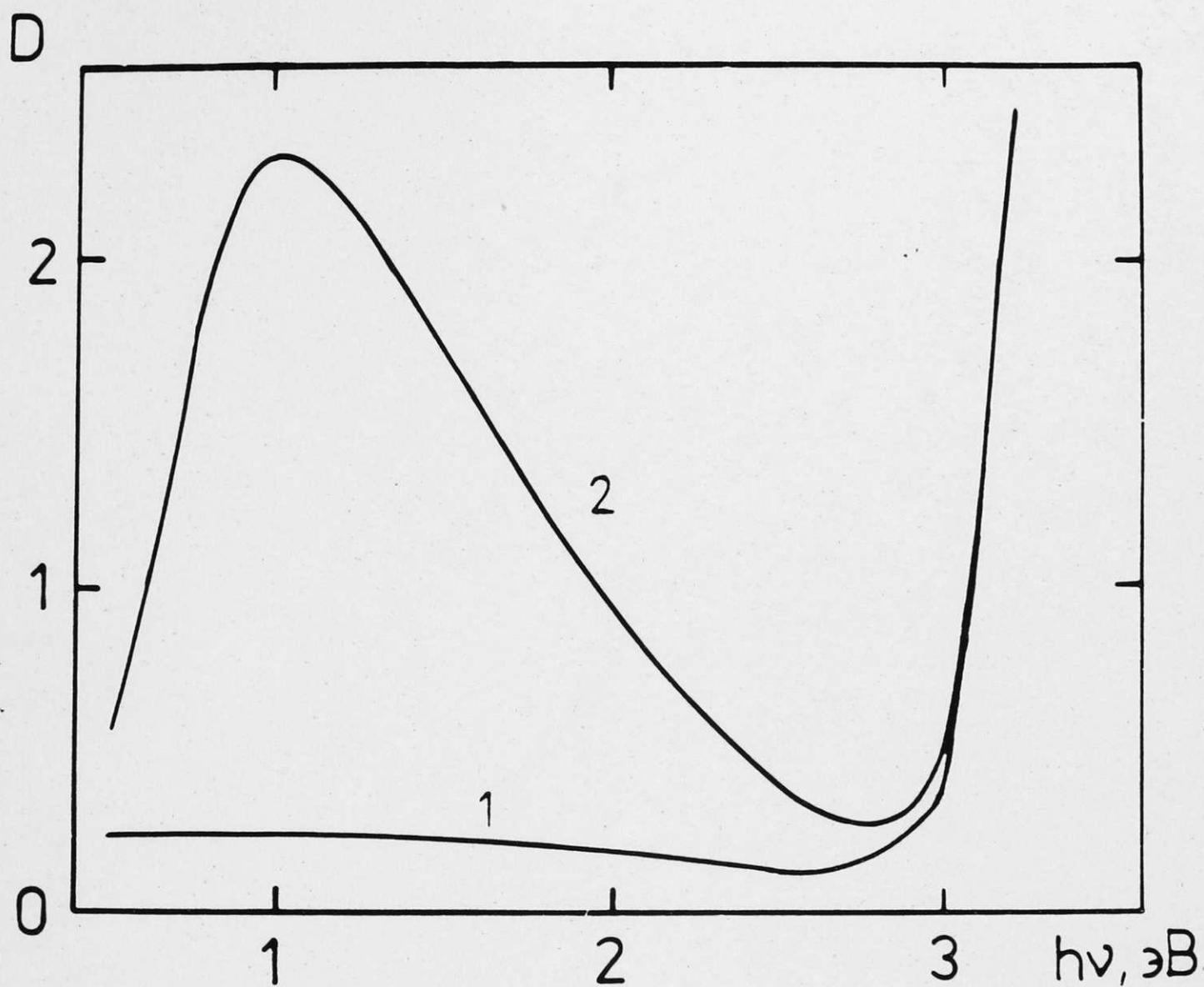


Рис.4.9 Спектр оптического поглощения тонкого слоя аморфного оксигидрата $\text{WO}_3 \cdot 1,74\text{H}_2\text{O}$

1 - неокрашенный,

2 - окрашенный химически.

гамильтонианом вида: $H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y)$,

где $S_x, S_y, S_z = 1/2$ и $g_{\parallel} = 1.74$, $g_{\perp} = 1.78$ (рис. 4.10).

Исходя из структурных данных аморфного оксигидрата вольфрама и выраженной аксиальности наблюдаемого сигнала ЭПР ионов W^{5+} в этом соединении, можно предположить, что парамагнитный центр представляет собой вольфрам в октаэдрическом окружении кислорода с одной немостиковой $W=O$ связью. Напротив короткой связи $W=O$ в оксигидратах вольфрама обычно находится связанная молекула воды и расстояние этого кислорода от вольфрама большое — около $2,3 \text{ \AA}$. Таким образом получается структура, которая сильно отличается от структуры безводного триоксида вольфрама WO_3 . При дальнейшем восстановлении оксигидрата интенсивность сигнала возрастает, что дополнительно подтверждает, связь этого сигнала с ионами W^{5+} .

В оптическом спектре поглощения окрашенной тонкой пленки аморфного оксигидрата $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ появляется широкая полоса с максимумом около 1 эВ. Ее интенсивность возрастает при дополнительном восстановлении пленки (рис. 4.9, кривые 2 и 3). Эта полоса характерна для оптически активированного межвалентного переноса неспаренного электрона между ионами вольфрама в различных валентных состояниях W^{5+} и W^{6+} . Максимум полосы в аморфном оксигидрате вольфрама немного сдвинут по сравнению с аморфными пленками триоксида вольфрама, полученными термическим испарением в сторону меньших энергий [161, 225].

Исходя из того, что восстановленный оксигидрат имеет свойства соединений переменной валентности, в нем должны происходить также термически активированные перескоки локализованных на вольфраме электронов. Это должно привести к частичной делокализации электронов и проявиться в температурной зависимости

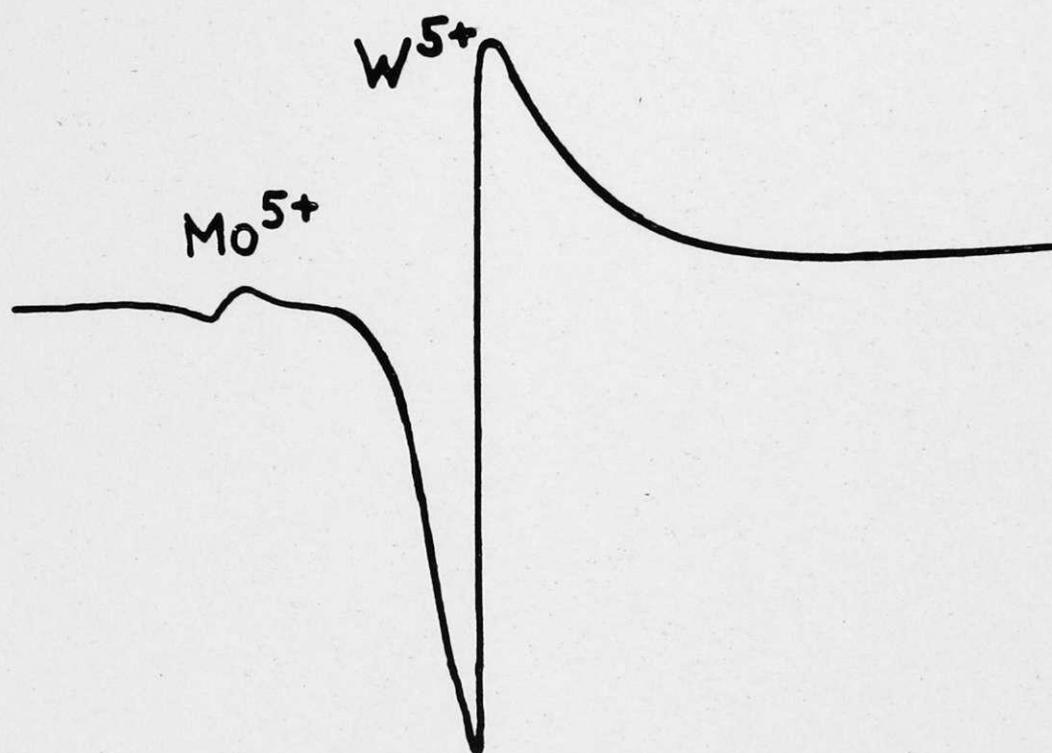


Рис.4.10. Спектр ЭПР ионов W^{5+} и Mo^{5+} в окрашенном химически аморфном оксигидрате $WO_3 \cdot 1,74 H_2O$, измеренный при 77 К.

линии ЭПР ионов W^{5+} . На рис. 4.11 представлена нормализованная интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} в зависимости от температуры (эталон сравнения в этом случае, как и для аморфных пленок триоксида, использовался спектр $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Здесь интенсивность с ростом температуры падает быстрее, чем в случае аморфных окрашенных пленок триоксида вольфрама (рис. 4.7). Сигнал при температурах выше 220 К практически наблюдать уже не удается.

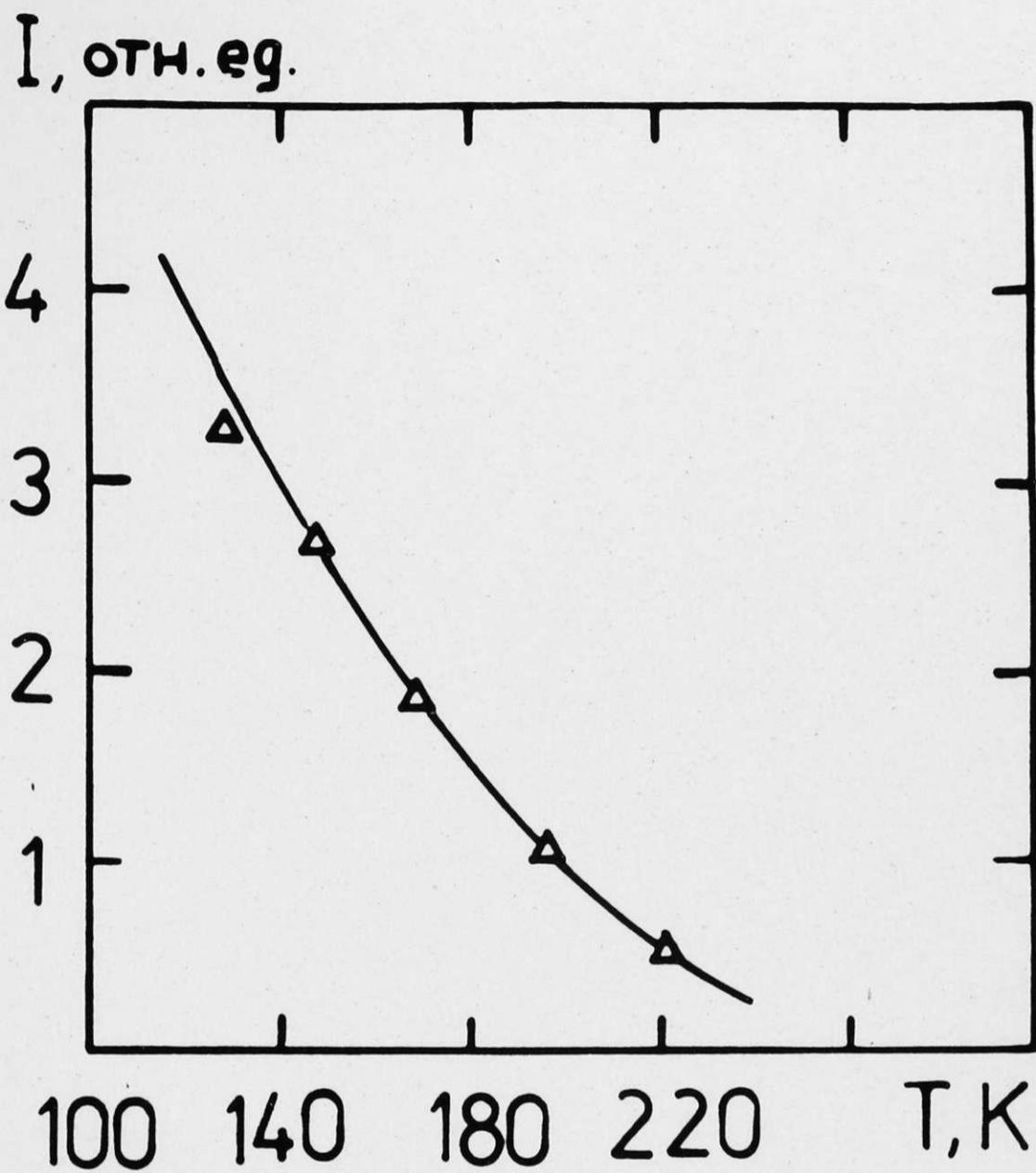


Рис. 4. II. Нормализованная интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} в зависимости от температуры для окрашенного аморфного оксигидрата вольфрама $WO_3 \cdot 1,74H_2O$.

4.1.3. Поликристаллические пленки триоксида вольфрама

Изменение структуры тонких пленок триоксида вольфрама от аморфных до поликристаллических проявляется в изменении их электрических и оптических свойств [161]. Рассмотрим, как кристаллизация пленок влияет на их оптические свойства и возможность наблюдения спектра ЭП от локализованных на вольфраме электронов (ионов W^{5+}).

Оптические характеристики поликристаллических пленок, полученных в различных условиях, отличаются. Так, при напылении тонких пленок WO_3 при вакууме в камере напыления более высоком, как 10^{-5} Па и температурах подложки выше 300 К, получаем окрашенные крупнозернистые пленки с возрастающим в сторону меньших энергий поглощением (рис. 4.12). Это поглощение в массивных кристаллах триоксида вольфрама обычно связывается с поглощением на свободных носителях в зоне проводимости [129]. В случае тонких пленок лучше всего выполняется зависимость $\alpha \sim \lambda^3$, которая характерна для рассеяния свободных электронов несколькими механизмами одновременно (на оптических фононах и ионизированных примесях). Проводимость этого типа пленок велика и имеет металлический характер.

Измерения спектров ЭП на пленках этого типа проводились до температур 20 К, но спектра ионов W^{5+} получить не удалось. Это и понятно, проводимость пленок высокая и очевидно локализация электронов не происходит, они заполняют зону проводимости триоксида вольфрама.

Если пленки триоксида получаются в вакууме около 10^{-1} Па и подложки имеют температуру, близкую к 300 К, получаем поликри-

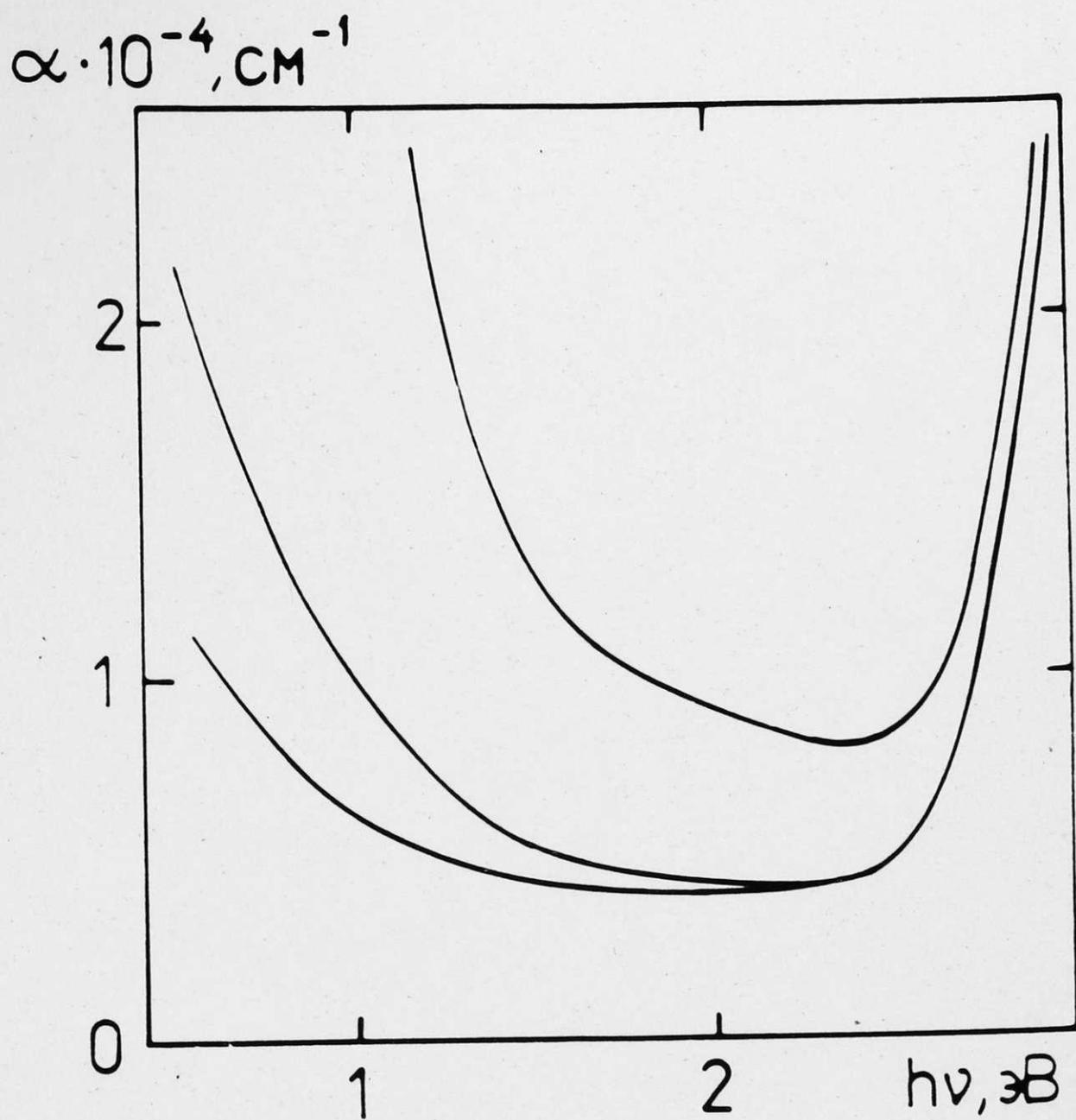


Рис. 4.12. Спектры оптического поглощения окрашенных до различной интенсивности крупнозернистых поликристаллических пленок триоксида вольфрама.

таллические мелкозернистые пленки, в спектре поглощения которых выделяется максимум поглощения при энергии около 0,8 эВ [16]. Подобную полосу в спектре поглощения можно получить и при постепенном прогревании на воздухе окрашенных аморфных пленок триоксида вольфрама (рис. 4.13) [141]. Характер полосы поглощения (полоса с выраженным максимумом) и близость формы полосы в этих мелкодисперсных пленках с формой полосы аморфных пленок указывают на то, что за полосу поглощения ответственны локализованные электроны, которые должны проявляться в спектре ЭПР.

Нами были проведены измерения спектров ЭПР для мелкодисперсных окрашенных поликристаллических пленок до температур 20 К и спектра ионов W^{5+} наблюдать не удалось.

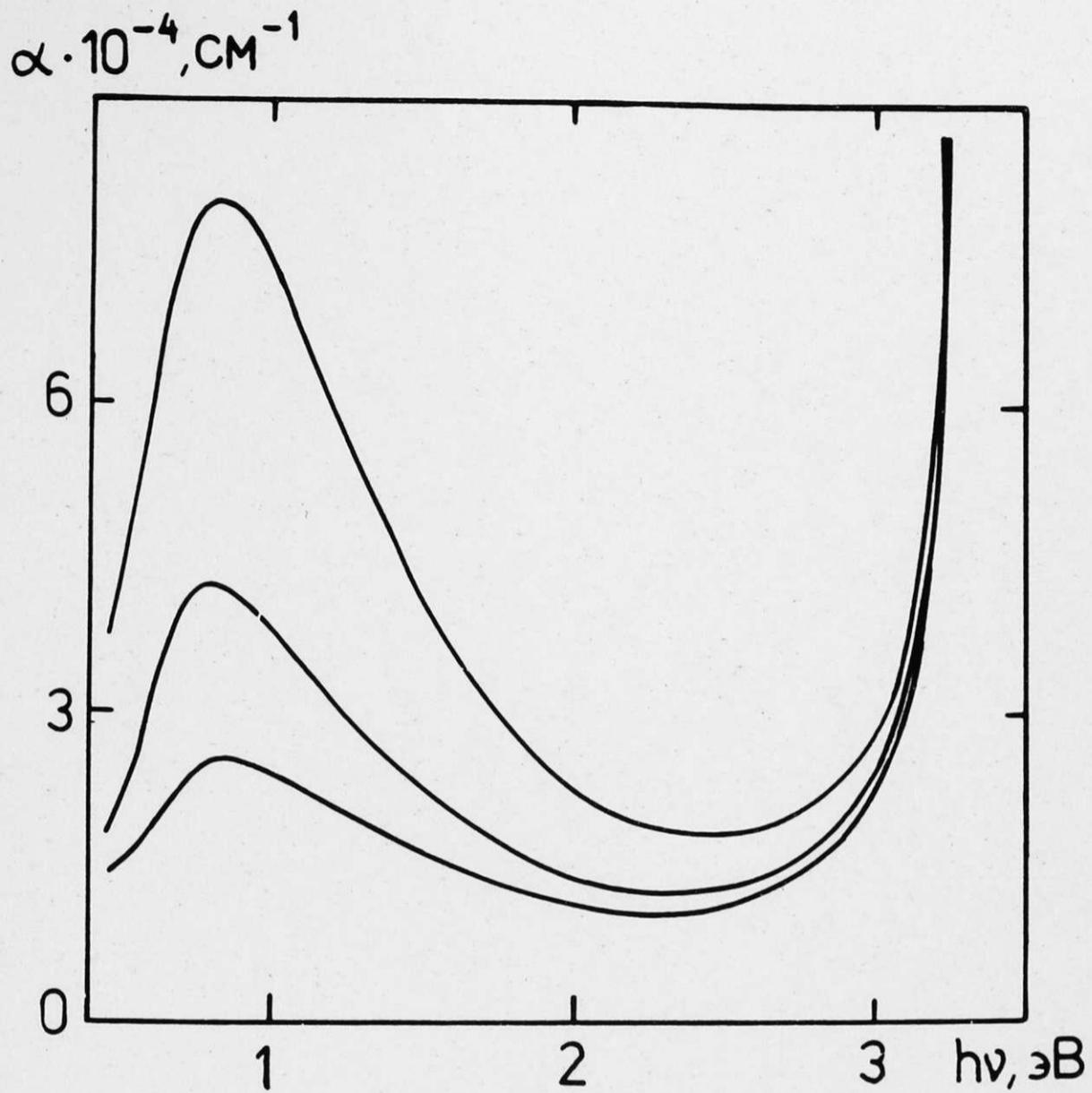


Рис. 4.13. Спектры оптического поглощения мелкозернистых поликристаллических пленок триоксида вольфрама, окрашенных до различной интенсивности.

4.1.4. Вольфрамфосфатные стекла с различным содержанием триоксида вольфрама

Для решения вопросов, связанных с центрами окраски в кислородных соединениях триоксида вольфрама, была выбрана модельная система - вольфрамфосфатные стекла, которые по ряду характеристик аналогичны аморфным пленкам триоксида вольфрама и в которых также получено электроокрашивание [187, 188]. С изменением содержания триоксида вольфрама в стеклах меняется степень взаимодействия между WO_6 -октаэдрами (изолированные - взаимосвязанные).

В начале рассмотрим стекла, в которых вольфрам-кислородные октаэдры присутствуют в виде изолированных структурных единиц. Такую ситуацию удастся реализовать в цинкофосфатном стекле с 1 мол.% WO_3 [199, 217]. При синтезе этого стекла в жестких восстановительных условиях (введение в шихту сахарозы) концентрация парамагнитных центров W^{5+} равна $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Детектором ионов W^{5+} здесь, так же как и в большинстве других вольфрамфосфатных стекол, является аксиальный сигнал в районе $g \approx 1,7-1,6$ [211, 212, 217]. Концентрация парамагнитных центров определялась путем двойного графического интегрирования линий ЭПР по первой производной и сравнением с сигналом от известного числа ионов Cu^{2+} в кристалле $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ион Cu^{2+} в медном купоросе дает достаточно широкий сигнал, не накладывающийся на сигнал ионов W^{5+} . Полученная из ЭПР измерений концентрация парамагнитных центров в пределах ошибки совпадает с общей концентрацией ионов вольфрама в этом стекле $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, оцененной по составу и известной плотности. В спектре поглощения рассматриваемого стекла (рис. 4.14) наблюдаются

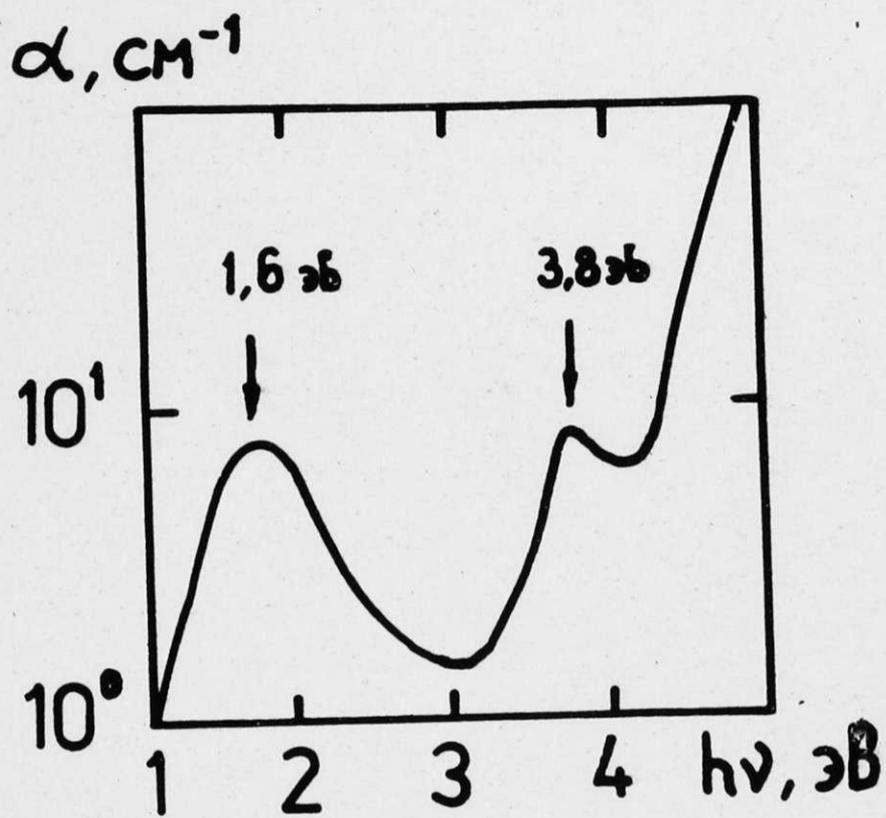


Рис. 4.14. Спектр оптического поглощения парамагнитных центров W^{5+} в восстановленном цинкофосфатном стекле с 1 мол.% WO_3

две полосы с максимумами при энергиях 1,7 и 3,8 эВ. При уменьшении общего содержания W_2O_3 в этом стекле в два раза, соответственно в два раза уменьшается коэффициент поглощения в максимумах указанных полос и также концентрация парамагнитных центров W^{5+} . Этот факт показывает, что полосы при 1,7 и 3,8 эВ связаны с центрами W^{5+} .

Характер оптического спектра поглощения цинкофосфатного стекла с 1 мол.% W_2O_3 совпадает с характером спектра мономерных оксогалогенидных комплексов W^{5+} симметрии C_{4v} . В спектре поглощения этих комплексов наблюдаются также две полосы при 1,8 и 3,2 эВ (внутрицентровые $d-d$ переходы). Сила осциллятора оптических переходов, ответственных за появление этих полос, равна $2,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,2 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Для рассматриваемого нами цинкофосфатного стекла оценки с использованием формулы Смакулы [176] дают для полосы при 1,7 эВ - значение $3 \cdot 10^{-4}$, а для полосы при 3,8 эВ - значение $2 \cdot 10^{-4}$ [216, 217]. Аксиальность линии ЭП ионов W^{5+} , близость оптических спектров спектрам оксогалогенидов, а также наблюдение в вольфрамфосфатных стеклах методом КР колебаний концевых $W=O$ связей свидетельствует о том, что электронная и геометрическая структура ионов W^{5+} аналогична структуре оксогалогенидов, т.е. неспаренный электрон находится в тетрагонально искаженном октаэдре с короткой концевой связью симметрии C_{4v} . Присутствие кратно связанного лиганда на оси четвертого порядка приводит к удлинению связи с другим лигандом на той же оси [154].

Рассмотрим теперь, как изолированный характер ионов W^{5+} (изолированный WO_6 октаэдр) проявляется в температурной зависимости интенсивности линии ЭП. На рис. 4.15 представлены линии ЭП ионов W^{5+} и Cu^{2+} (эталон $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) при температурах

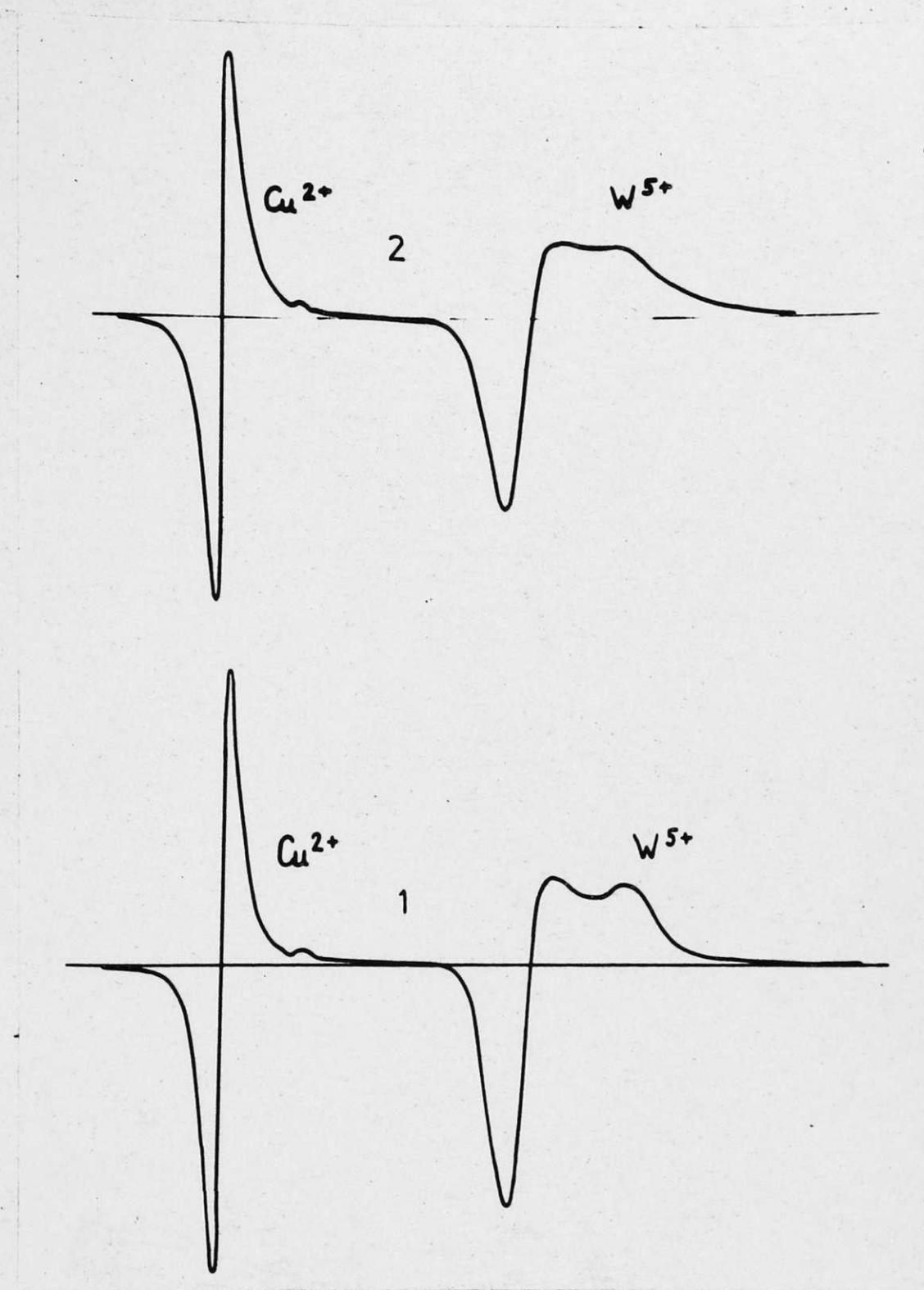


Рис.4.15. Спектры ЭПР ионов W^{5+} в восстановленном цинко-фосфатном стекле и ионов Cu^{2+} в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, измеренные при 100 К (1) и 300 К (2).

100 К (1) и 300 К (2). Видно, что форма линии ЭПР ионов W^{5+} с повышением температуры почти не изменяется. При этом изменение интенсивности линии соответствует Больцмановскому распределению электронов по энергетическим уровням (рис.4.16, кривая 1).

При возрастании содержания триоксида вольфрама в вольфрам-молибдатных стеклах оптические спектры поглощения стекол усложняются и за окраску стекол при этом ответственна полоса поглощения с двумя более или менее выраженными максимумами при 1,5 и 2,0 эВ (рис.4.17, кривая 1). Такая полоса наблюдается в стеклах систем $BaO-P_2O_5-WO_3$, $WO_3-SiO_2-P_2O_5$, $Na_2O-P_2O_5-WO_3$ и $WO_3-P_2O_5$ [199, 216, 217], которые, как известно, построены из WO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров (см. разд.3). Сопоставление результатов по оптическому поглощению с данными о структуре стекол [199, 217] показывает, что эта полоса характерна для центров окраски в стеклах, содержащих вольфрам в октаэдрической координации. При постепенном увеличении содержания WO_3 в этих стеклах максимум в районе 2,0 эВ становится менее выраженным и при концентрации WO_3 выше 60 мол.% в спектре оптического поглощения видна асимметричная полоса с основным максимумом при 1,2 - 1,4 эВ, аналогичная обнаруживаемой в спектре аморфных окрашенных пленок WO_3 (рис.4.5). Следовательно, центры, ответственные за окраску вольфрам-молибдатных стекол с большим содержанием WO_3 и окраску аморфных пленок WO_3 , имеют аналогичную структуру. Изучив характеристики этих центров в стеклах, мы можем делать заключение относительно центров в пленках триоксида вольфрама.

Большинство авторов (см., напр. [196, 217]) идентифицирует эти центры окраски с восстановленными ионами вольфрама W^{5+} . В случае изолированных ионов W^{5+} (см. выше), т.е. если они не

I , отн. ед.

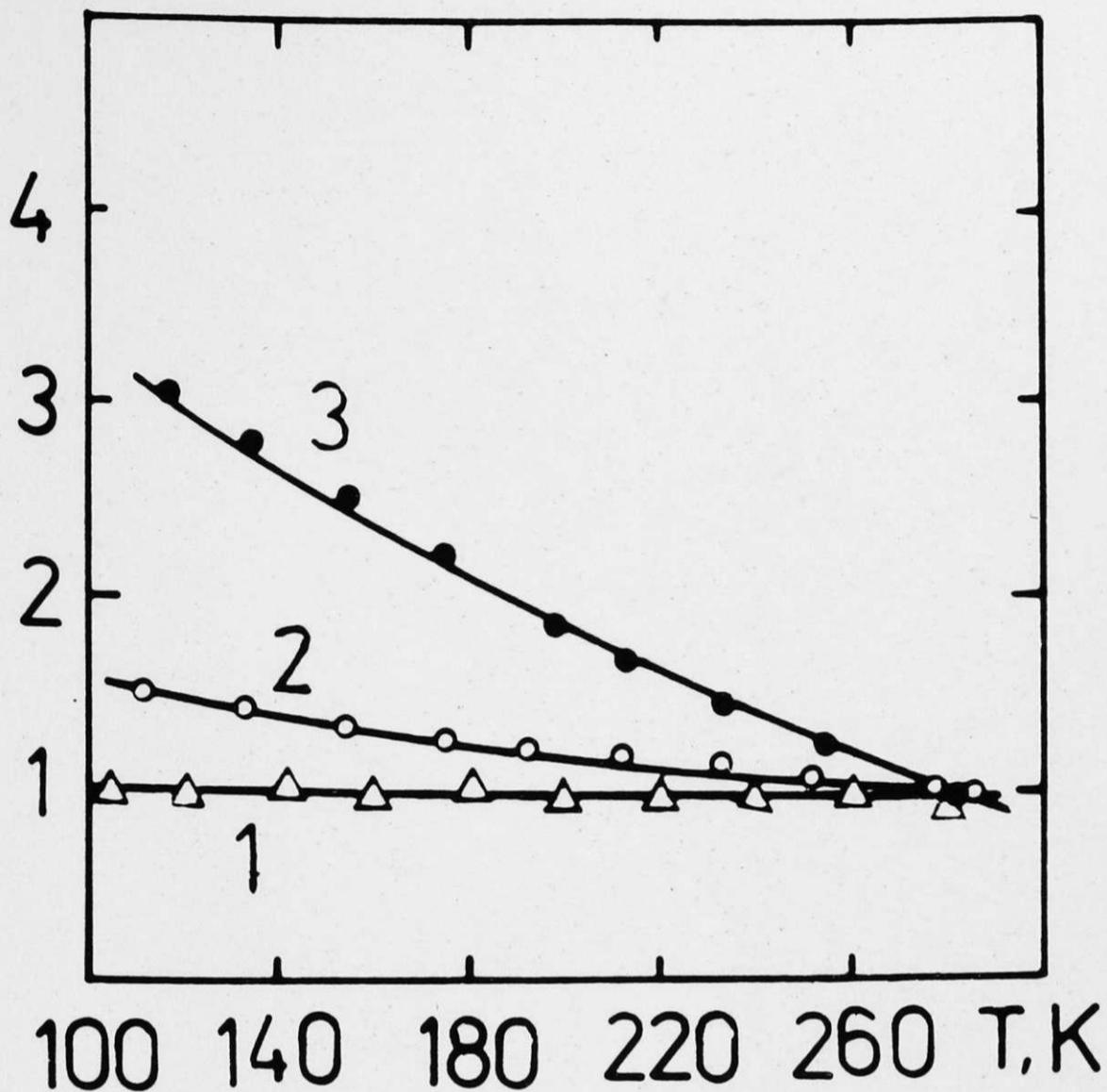


Рис. 4.16. Зависимость нормализованной интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} от температуры для линкофосфатного стекла с 1 мол.% WO_3 (1), вольфрамфосфатного стекла с 10 мол.% WO_3 (2) и вольфрамфосфатного стекла с 60 мол.% WO_3 (3).

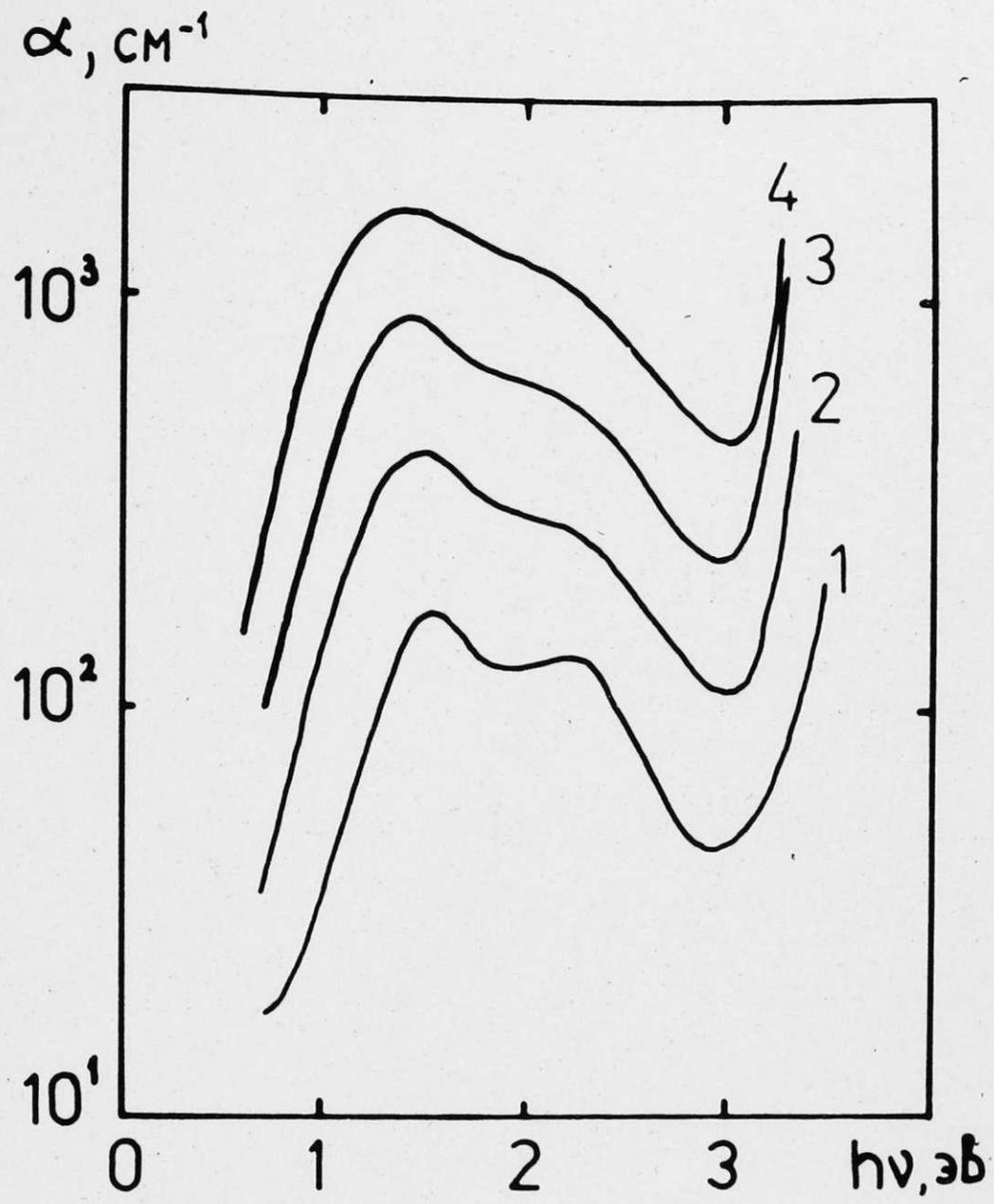
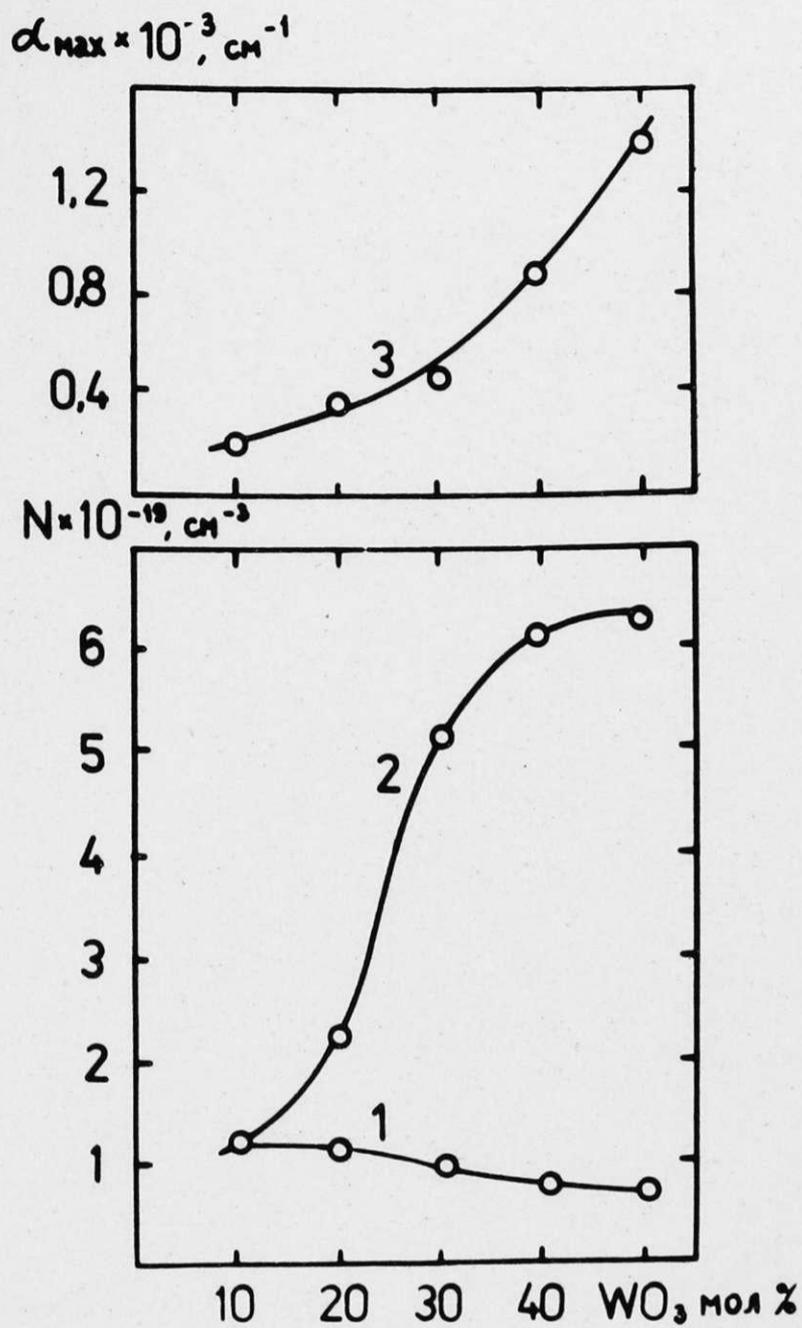


Рис.4.17. Спектры поглощения стекол W -10 (1), W -20 (2), W-40 (3) и W -50 (4).

связаны кислородными мостиками с другими ионами вольфрама, центры имеют один неспаренный электрон, который проявляется в спектре ЭПР. Рассмотрим, как изменяется с возрастанием содержания WO_3 концентрация восстановленных ионов вольфрама W^{5+} , оптические и ЭПР характеристики этих центров. На рис. 4.18 и рис. 4.19 представлены зависимости концентраций восстановленных форм вольфрама, определенной методом ЭПР при 77 К (1), химическим анализом (2), а также коэффициента поглощения в максимуме полосы около 1,5 эВ от содержания WO_3 в стеклах систем $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$ и $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$, соответственно. Видим, что с повышением концентрации WO_3 интенсивность окраски стекол возрастает и одновременно возрастает содержание восстановленных форм вольфрама, определенное химическим методом, и наоборот концентрация ионов W^{5+} , полученная из площади линии ЭПР, измеренной при 77 К, изменяется очень незначительно: для стекол системы $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$ она сразу уменьшается, а для системы $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$ проходит через максимум и затем уменьшается. Несоответствие концентрации ЭПР ионов W^{5+} и коэффициента поглощения в максимуме полосы при 1,5 эВ наблюдалось также для вольфрамфосфатных стекол системы $Ba(PO_3)_2 - WO_3$.

Рассмотрим далее характер поведения интенсивностей линий ЭПР ионов W^{5+} в упомянутых стеклах. На рис. 4.20 и 4.21 показаны линии ЭПР ионов W^{5+} , примесных ионов Mo^{5+} и Cu^{2+} (эталона $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) при 100 К (1) и 270 К (2) для стекол системы $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$ с содержанием WO_3 10 и 60 мол.%, соответственно. Видно, что в обоих случаях интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} с понижением температуры возрастает по отношению к интенсивности линии ЭПР ионов Cu^{2+} . Более детально эта зависимость показана на рис. 4.16, кривые 2 и 3. Эти кривые совместно с зависимостью для линкофосфатного стекла с изолированными WO_6



4.18. Зависимость концентрации восстановленных форм вольфрама, определенной методом ЭПР при 77 К (1) и химическим анализом (2), и коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения около 1,5 эВ в стеклах системы $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$.

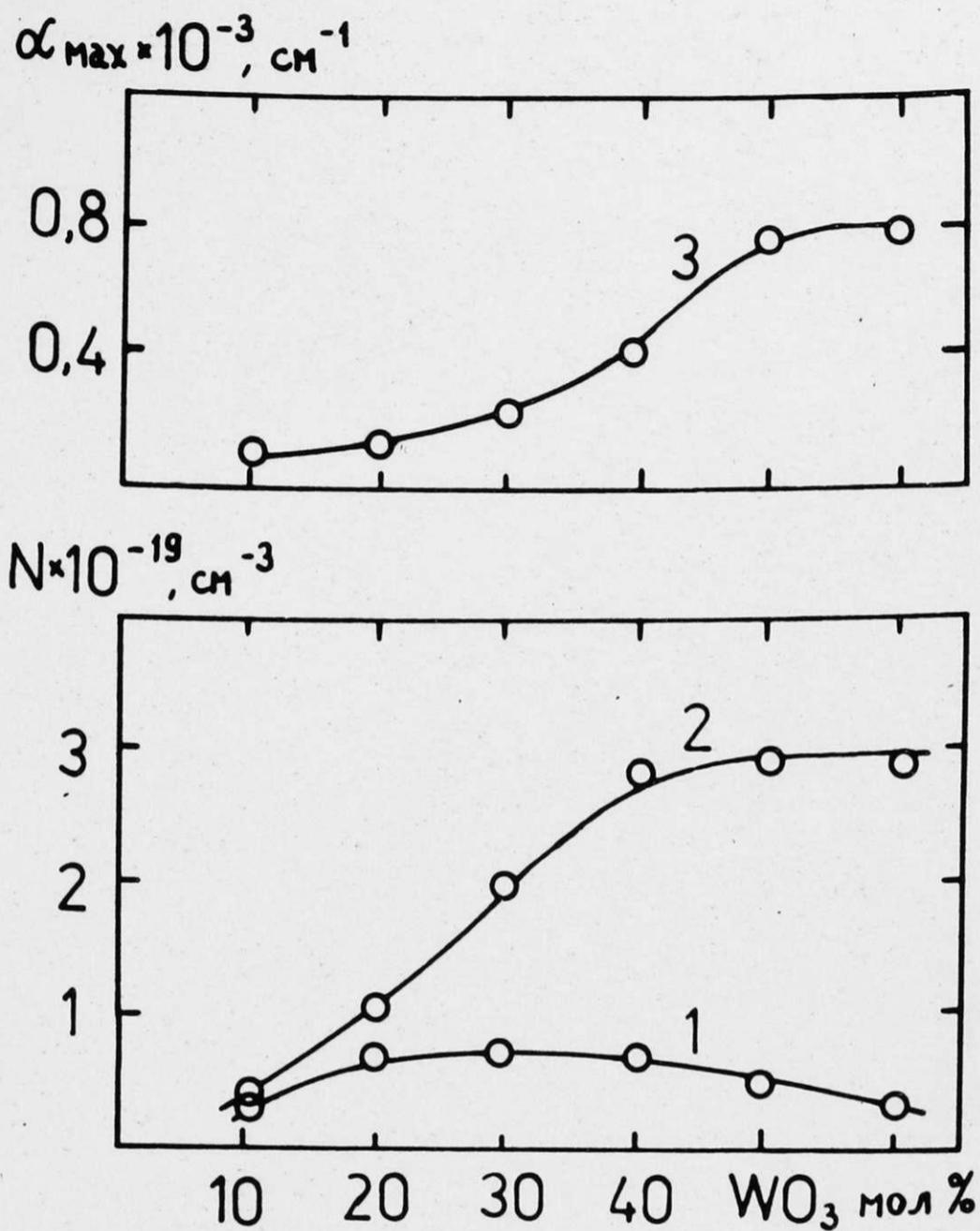


Рис. 4. 19. Зависимость концентрации восстановленных форм вольфрама, определенной методом ЭПР (1) при 77 К и химическим анализом (2), и коэффициента поглощения в максимуме полосы около 1,5 эВ (3) от содержания WO_3 в стеклах системы $WO_3-Al(PO_3)_3-SiO_2$.

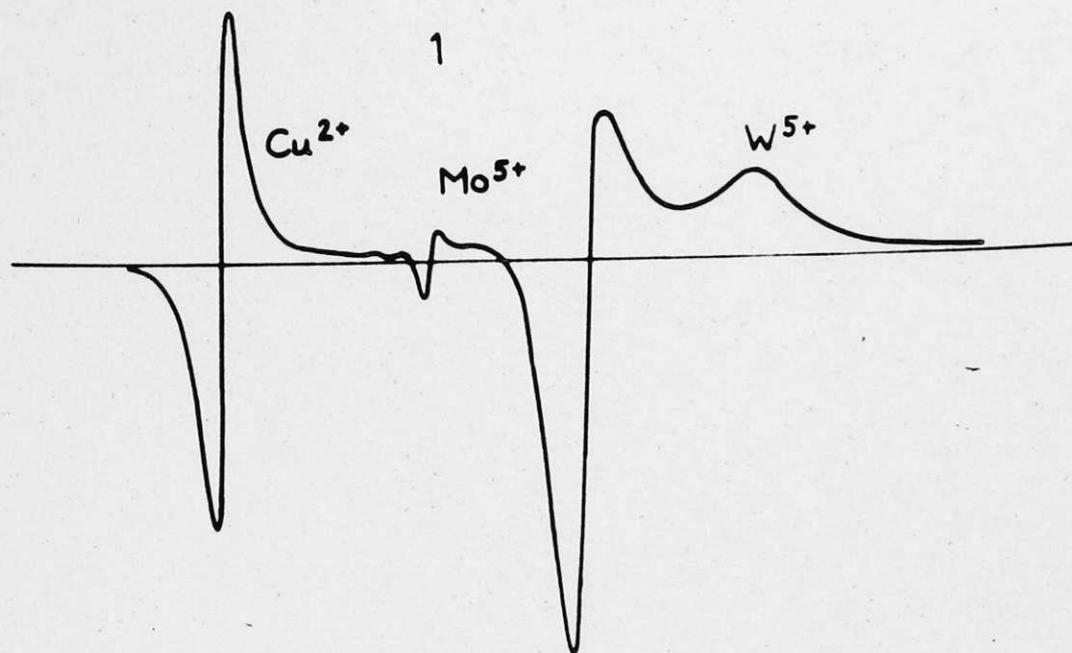


Рис. 4.20. Спектры ЭПР ионов W^{5+} и Mo^{5+} в вольфрамфосфатном стекле WA-10 и ионов Cu^{2+} в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 100 К (1) и 300 К (2).

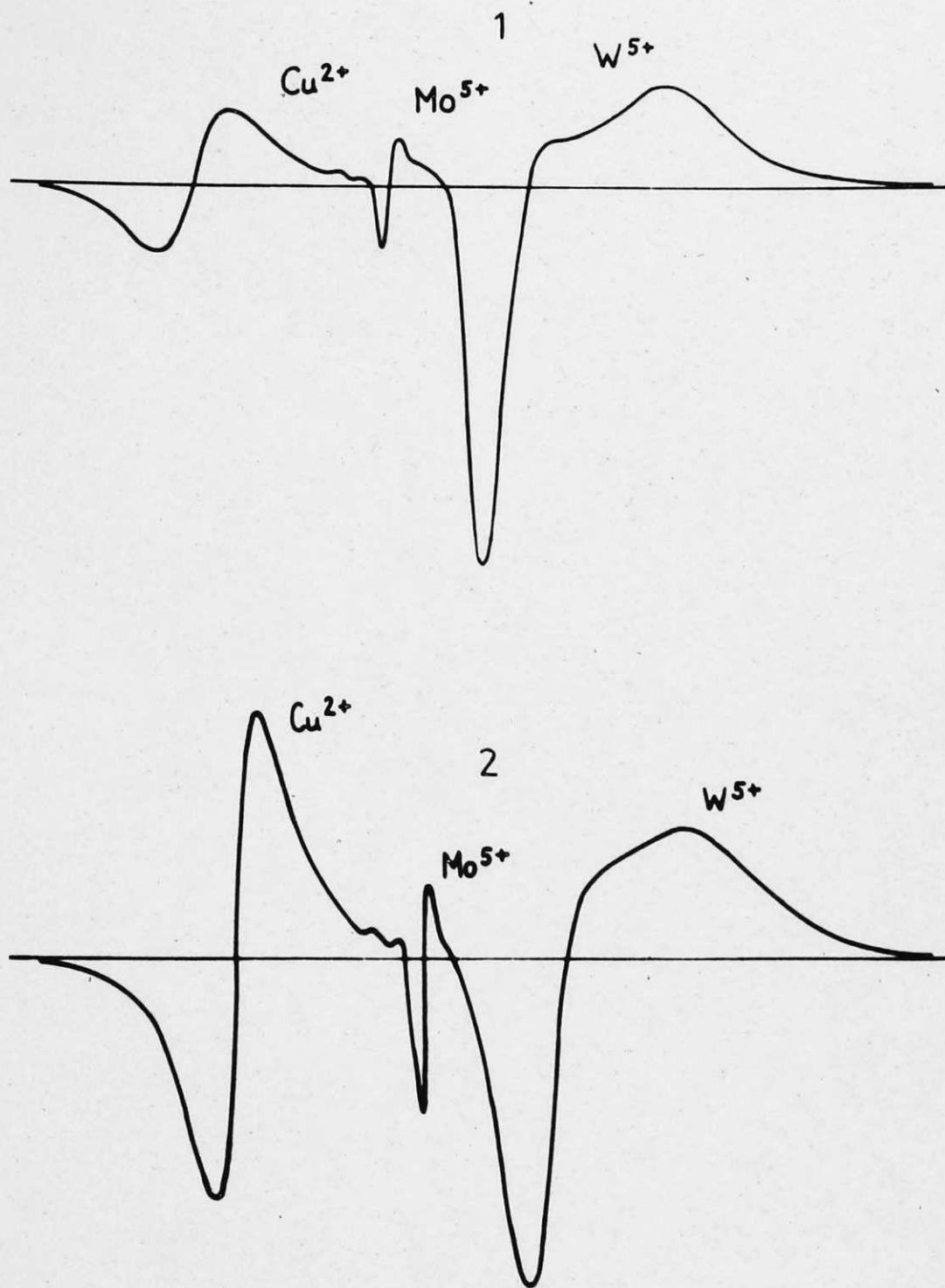


Рис.4.21. Спектры ЭПР ионов W^{5+} и Mo^{5+} в вольфрамфосфатном стекле WA-60 и Cu^{2+} в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 100 К (1) и 300 (2).

октаэдрами построены таким образом, что при 280 К нормализованные интенсивности линий ЭПР для всех стекол одинаковы.

Проанализируем поведение кривых на рис. 4.16, совместно с зависимостями параметров центров окраски от содержания WO_3 (рис. 4.18 и рис. 4.19). При небольших концентрациях WO_3 , что отвечает структуре стекла с изолированными WO_6 -октаэдрами, концентрация восстановленных форм вольфрама совпадает с концентрацией парамагнитных W^{5+} центров, полученной из ЭПР измерений. Зависимость интегральной интенсивности линии ЭПР от температуры находится в хорошем соответствии с Больцмановским распределением электронов (рис. 4.16, кривая 1). С повышением содержания WO_3 в стекле увеличивается количество взаимосвязанных WO_6 -октаэдров и совпадение концентрации W^{5+} центров, полученных из ЭПР измерений и измерений химическим анализом, отсутствует. В этом случае интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} с понижением температуры возрастает быстрее, чем это предполагается по закону Кюри. Для вольфрамфосфатных стекол с 60 мол.% WO_3 (рис. 4.16, кривая 3) возрастание более выражено, чем для стекол с 10 мол.% WO_3 (рис. 4.16, кривая 2). Из указанных зависимостей видно, что, определяя концентрацию парамагнитных центров W^{5+} из ЭПР измерений, мы получаем при различных температурах разные значения концентраций. Для стекла системы $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$ с 50 мол.% WO_3 ЭПР измерения были проведены до 20 К, при этом интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} постоянно возрастала по отношению к интенсивности линии ионов Cu^{2+} эталона $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (рис. 4.22).

Используя для стекла серии $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$ с 60 мол.% WO_3 , значение концентрации восстановленных форм вольфрама, определенной химическим методом $N = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$,

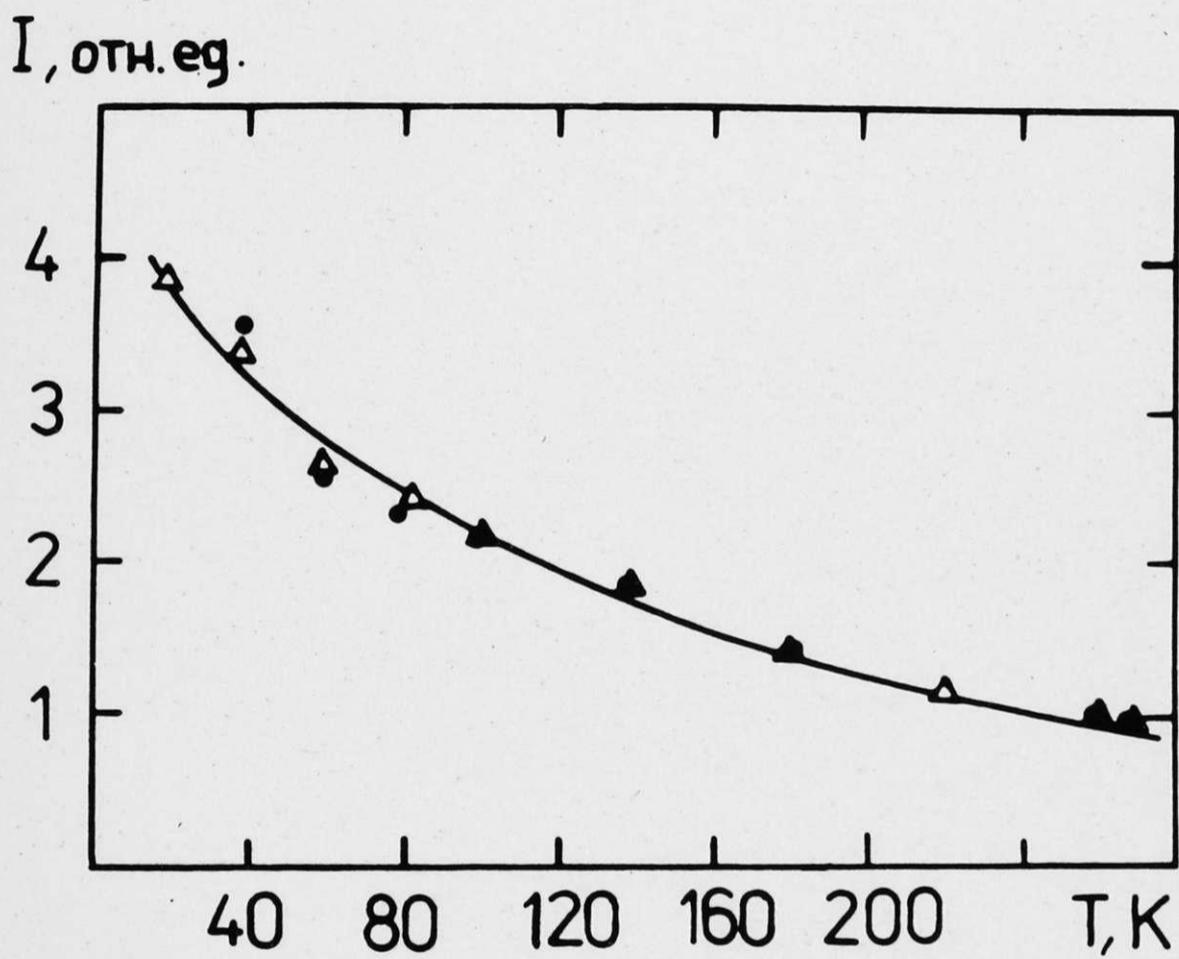


Рис. 4.22. Зависимость нормализованной интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} в вольфрамфосфатном стекле $W-50$ от температуры.

коэффициента преломления $n = 1,8$, полуширины полосы $\sim 0,7$ эВ и $\alpha_{\max} = 760 \text{ см}^{-1}$ (для полосы с максимумом при 1,5 эВ) по формуле Смакулы получается значение силы осциллятора оптических переходов около 0,2 [199, 217]. Столь высокое значение силы осциллятора характерно для разрешенных дипольных переходов [234]. В случае вольфрамфосфатных стекол с большим содержанием триоксида вольфрама реализуется ситуация взаимосвязанных WO_6 -октаэдров и полоса поглощения в районе 0,5 - 3,0 эВ, очевидно, связана с оптическими межвалентными переходами $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$. В электропроводности это проявляется в виде прыжкового механизма переноса заряда. Прыжковой проводимостью объясняют электрические свойства вольфрамфосфатных стекол большинство исследователей [196-198, 216]. Прыжковый характер электропроводности проявляется также в изменении зависимости интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} с температурой. С увеличением содержания WO_3 в рассматриваемых стеклах их проводимость возрастает, так как увеличивается количество взаимосопряженных WO_6 октаэдров.

Из рассмотренных экспериментальных результатов следует, что методом ЭПР истинную концентрацию парамагнитных центров W^{5+} можно определить лишь в случае изолированных вольфрамкислородных полиэдров (концентрация WO_3 менее 10 мол.%). Наблюдаемая резкая зависимость интенсивности линии ЭПР ионов W^{5+} отображает динамический характер локализации электронов (термически активированные прыжки). Как будет показано далее в разделе 5, в данном случае для определения концентрации парамагнитных центров более пригоден метод статической магнитной восприимчивости.

4.2. ЭПР ионов Mo^{5+} и оптическое поглощение в вольфрамкислородных соединениях с примесью Mo

Проведен комплекс исследований оптических и ЭПР свойств разнупорядоченного триоксида вольфрама с примесью молибдена. Молибден обычно в вольфрамкислородных соединениях занимает в структуре места вольфрама и имеет более высокое сродство к электрону, чем вольфрам (вследствии большей электроноакцепторной способности 4 d -орбиталей молибдена по сравнению с 5 d -орбиталями вольфрама) [155, 219, 220]. Поэтому при восстановлении триоксида вольфрама с примесью молибдена электрон преимущественно локализуется на орбиталях молибдена. В спектре ЭПР это проявляется как линия с характерными для иона Mo^{5+} параметрами спин-гамильтониана. При этом ионы Mo^{5+} в спектре ЭПР хорошо наблюдаются при комнатной температуре и имеют узкие, хорошо разрешенные линии. [235]. Поэтому целесообразно использовать молибден как зонд атомарной и электронной структуры центров окраски в триоксиде вольфрама, Молибден, введенный в соединения триоксида вольфрама, меняет также существенно электрохромные свойства этих материалов [193].

4.2.1. Поликристаллы триоксида вольфрама

Для получения исходного материала для изготовления тонких пленок триоксида вольфрама термическим испарением были синтезированы методом твердофазной реакции поликристаллические порошкообразные твердые растворы $x\text{MoO}_3(100-x)\text{WO}_3$, где x меняется от 0,1 до 10 мол.% (см. разд. 2). Полученные порошки

WO_3 с примесью молибдена имели зеленую окраску по сравнению с таким же путем рекристаллизованным порошком чистого триоксида (марка осч), который имел желтый цвет. Это указывает, что очевидно, часть введенного молибдена восстанавливается до ионов Mo^{5+} .

Для дальнейшего анализа спектров ЭПР ионов Mo^{5+} в разноупорядоченных тонких пленках триоксида вольфрама целесообразно рассмотреть ЭПР спектры этих ионов в исходных поликристаллических порошках. При комнатной температуре ни для одного из поликристаллических порошков WO_3 без и с примесью молибдена спектра ЭПР наблюдать не удалось, в то время как при температуре 77 К для всех синтезированных кристаллов получены хорошо разрешенные спектры. На рис. 4.23 представлены спектры ЭПР образцов поликристаллических порошков WO_3 с 1 мол.% MoO_3 . Кривая 1 на этом рисунке соответствует естественному изотопному составу молибдена (15,7% Mo^{95} и 84,3% Mo^{97} с ядерным спином 5/2), а кривая 2 - составу с обогащенным молибденом (90,2% Mo^{97} и 9,8% Mo^{95}). Из сравнения спектров видно, что парамагнитный центр действительно отвечает неспаренному электрону на молибдене (возрастание интенсивности шести линий сверхтонкой структуры изотопов Mo^{95} и Mo^{97} при обогащении). При этом значения параметров ЭПР с обогащением образца не меняются. Форма линии ЭПР ионов Mo^{5+} почти не меняется также при возрастании содержания MoO_3 в поликристаллах от 0,1 мол.% до 10 мол.%.

Параметры спингамильтониана, которые можно оценить из представленных спектров, приблизительно совпадают с полученными

для иона Mo^{5+} , изоморфно замещающим ^{его} вольфрам в WO_3 , данными: $g_1 = 1,776$, $g_2 = 1,796$, $g_3 = 1,833$ и $A_I = 0,0029 \text{ см}^{-1}$, $A_2 = 0,0026 \text{ см}^{-1}$, $A_3 = 0,0074 \text{ см}^{-1}$ [103].

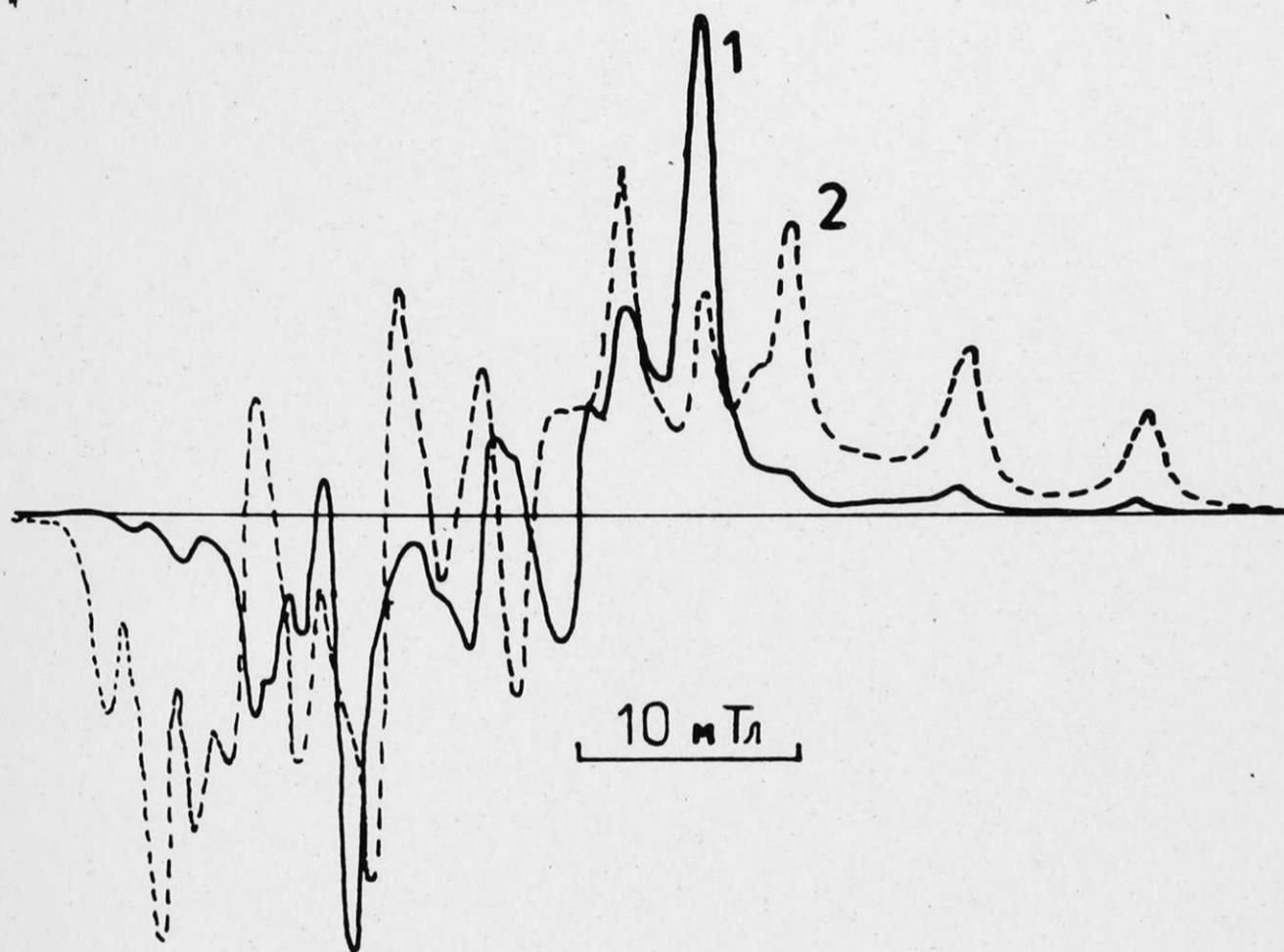


Рис. 4.23. Спектры ЭПР ионов Mo^{5+} в поликристаллах WO_3 с 1 мол.% MoO_3 .
 1 - естественное содержание изотопов Mo^{97} и Mo^{95} (25,3 %);
 2 - обогащение изотопа Mo^{97} (90,2 %).

4.2.2. Аморфные пленки триоксида вольфрама

Во всех исследованных аморфных пленках триоксида вольфрама наблюдается асимметричная линия ЭПР в районе $g = 1,9$ -фактора (рис. 4.24, кривая 1). Интенсивность сигнала при напылении пленок из молибденового испарителя (порошок WO_3 "осч") примерно на порядок больше, чем при напылении из танталового или вольфрамового испарителя и в первом случае составляет около $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (концентрация определялась сравнением линии ионов Mo^{5+} , измеренной при 77 К, с линией Cu^{2+} эталона). Для аморфной пленки, напыленной термическим испарением порошка WO_3 с 0,5 мол.% MoO_3 , который содержит обогащенный изотоп Mo^{97} , форма спектра значительно изменяется и появляется для изотопа Mo^{97} (ядерный спин $5/2$) характерная сверхтонкая структура (рис. 4.24, кривая 2). Эти выше указанные факты действительно подтверждают, что за линию ЭПР в районе $g = 1,9$ ответственны ионы Mo^{5+} (ионы Mo^{4+} в спектрах ЭПР обычно не наблюдаются). Подобный спектр ЭПР-а аморфных пленках WO_3 ранее наблюдали также авторы работ [147, 208], но детальные исследования этого сигнала не были проведены.

Рассмотрим, как этот сигнал меняется от строения аморфных пленок WO_3 . Как показал анализ строения аморфных пленок WO_3 (разд. 3.2), эти пленки неоднородны и поэтому возможно существование в них ионов Mo^{5+} с отличающимся окружением и соответственно с ЭПР параметрами линий. При этом молибден, изоморфно замещая в структуре пленки вольфрам, может дать дополнительную информацию и о строении парамагнитных центров окраски в безпримесном триоксиде вольфрама. Повышение температуры подложки (см. разд. 3)

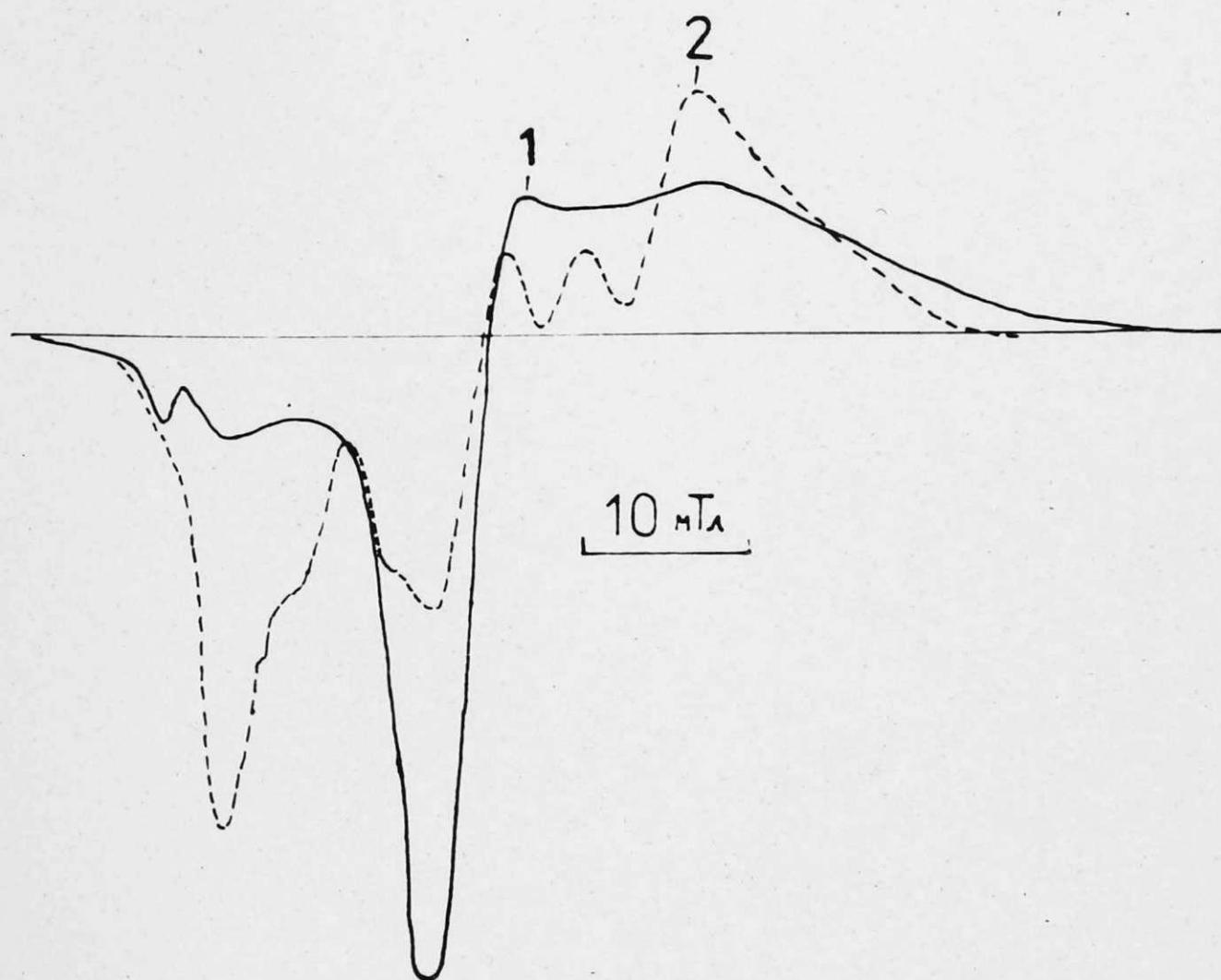


Рис. 4.24. Спектры ЭПР ионов Mo^{5+} в аморфной пленке WO_3 с 0,5 мол.% MoO_3 , напыленной на подложку при температуре 500 К.
 1 - естественное содержание изотопов Mo^{97} и Mo^{95} (25,3 %),
 2 - обогащение изотопов Mo^{97} (90,2 %).

при термическом напылении пленок приводит к постепенному упорядочению их структуры. Сигнал ЭПР ионов Mo^{5+} чувствителен к этим изменениям строения пленок. На рис. 4.25 представлены спектры ЭПР ионов Mo^{5+} (измеренные при 77 К) для аморфных пленок WO_3 , полученных на подложках с температурой 300 К (1) и 470 К (2). Видно, что в центральной части спектра с возрастанием температуры подложки интенсивность линии падает. Это приводит к мысли, что наблюдаемый сигнал неэлементарный, т.е. он отвечает нескольким центрам Mo^{5+} с отличным окружением. С целью более детального исследования этого факта и выделения отдельных линий ЭПР аморфные пленки постепенно прогревались в вакууме. При возрастании температуры термообработки интенсивность сигнала ЭПР ионов Mo^{5+} вначале возрастает, а при дальнейшем нагревании опять падает (рис. 4.26). При нагревании пленок в вакууме происходит постепенное испарение воды и восстановление пленки. Избыточные электроны в основном локализуются на узлах с ионами Mo^{6+} (линии ЭПР ионов W^{5+} не наблюдаются) и концентрация ионов Mo^{5+} растет, пока все примесные ионы молибдена перешли из состояния Mo^{6+} в состояние Mo^{5+} . При дальнейшем нагревании пленок часть ионов Mo^{5+} , очевидно, переходит в Mo^{4+} , которые в спектрах ЭПР не наблюдаются. Как видно из рис. 4.27, форма сигнала ионов Mo^{5+} для прогретых в вакууме пленок значительно изменяется и при этом в спектре ЭПР хорошо проявляются два типа линий ионов Mo^{5+} . Пример разложения на составляющие для сигнала ЭПР (кривая 3 на рис. 4.27) показан на рис. 4.28. Экспериментальный спектр удовлетворительно разлагается на относительно узкую линию с параметрами $g_{\perp} = 1,92$, $g_{\parallel} = 1,90$ и более широкую линию с $g_{\perp} = 1,90$ и $g_{\parallel} = 1,83$. На эти две линии удовлетворительно можно разложить и спектры ЭПР ионов Mo^{5+} для пленок, полученных при других температурах прогревания. Аксиальность обеих линий ЭПР ионов Mo^{5+} указывает на то,

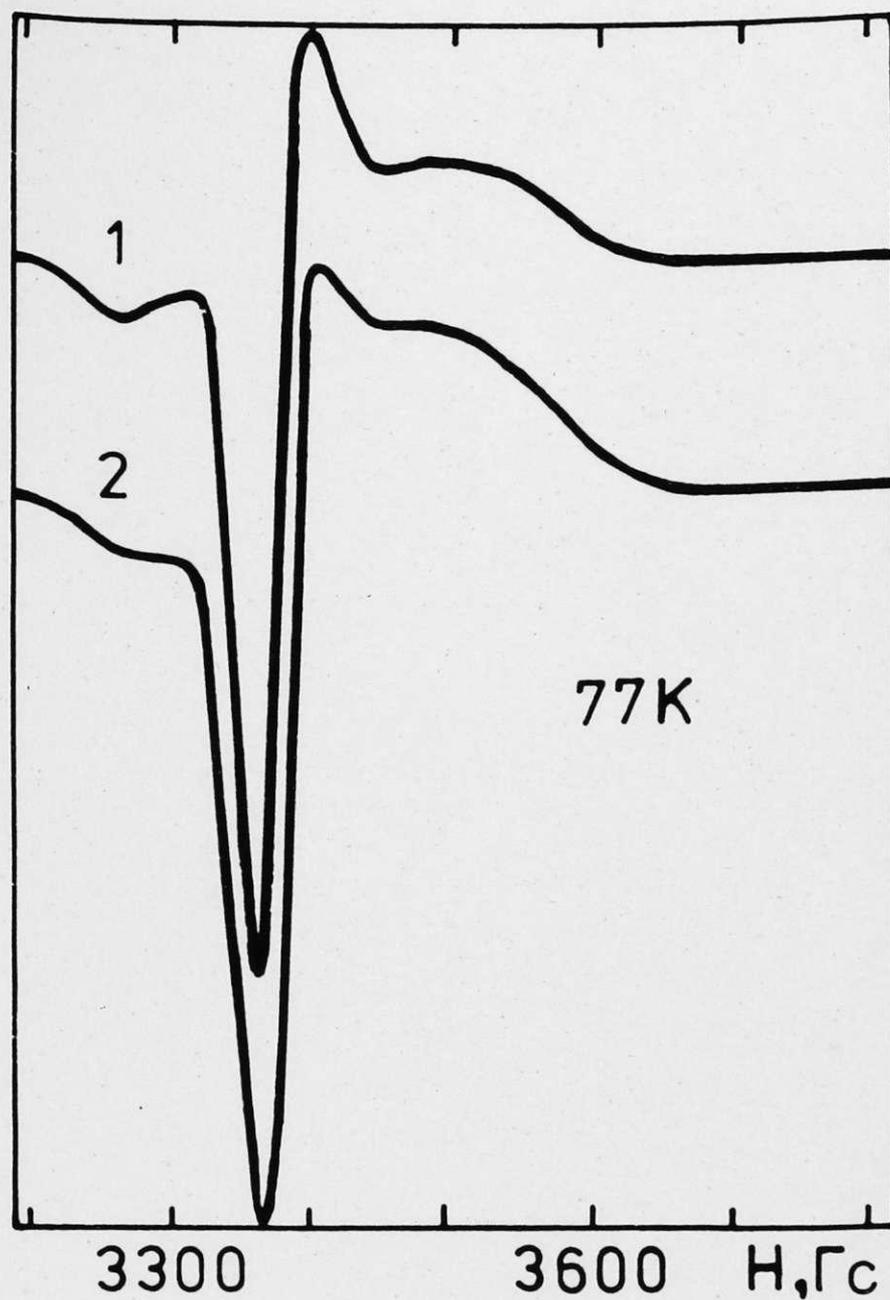


Рис. 4.25. Спектры ЭПР ионов Mo^{5+} в пленках триоксида вольфрама, полученных на подложках с температурой 300 К - 1 и 470 К - 2.

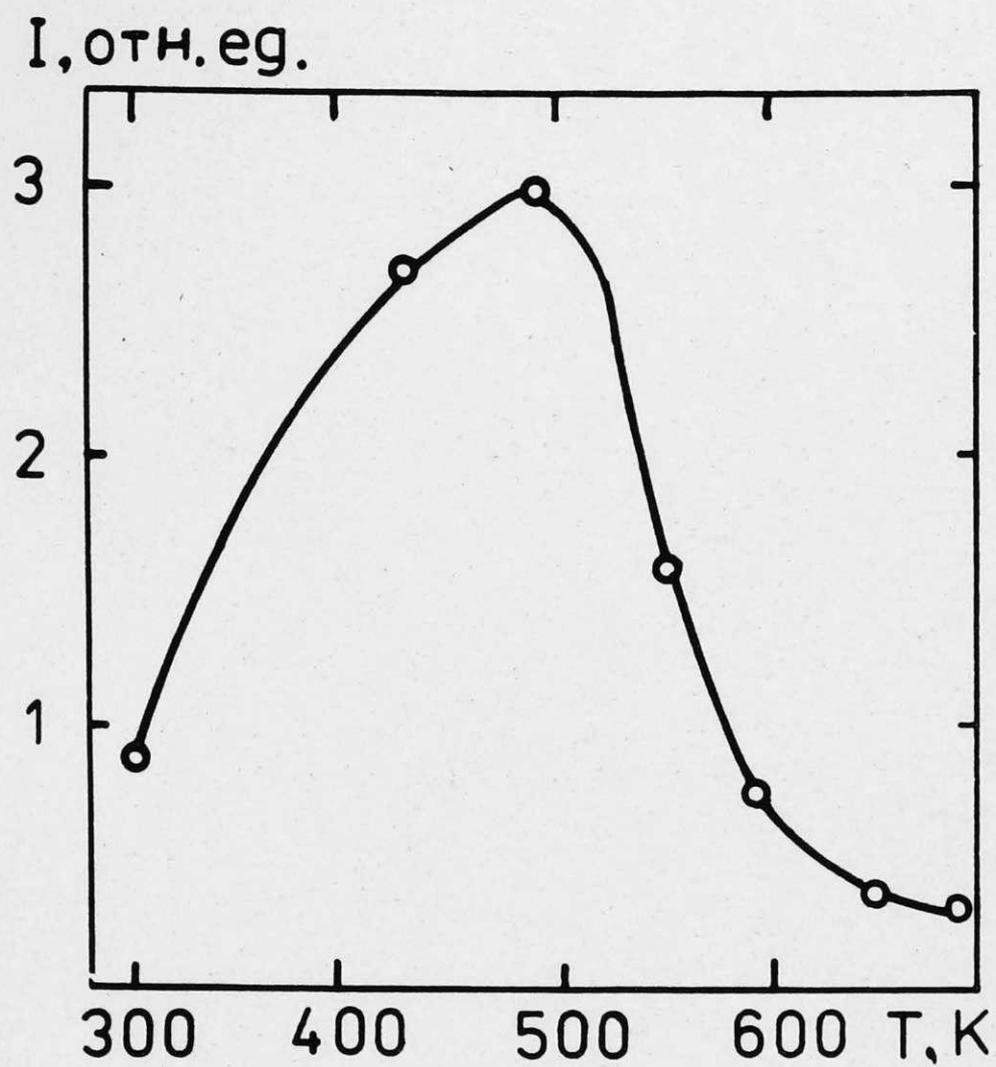


Рис. 4.26. Зависимость интенсивности линии ЭПР ионов Mo^{5+} в аморфной пленке WO_3 от температуры термообработки.

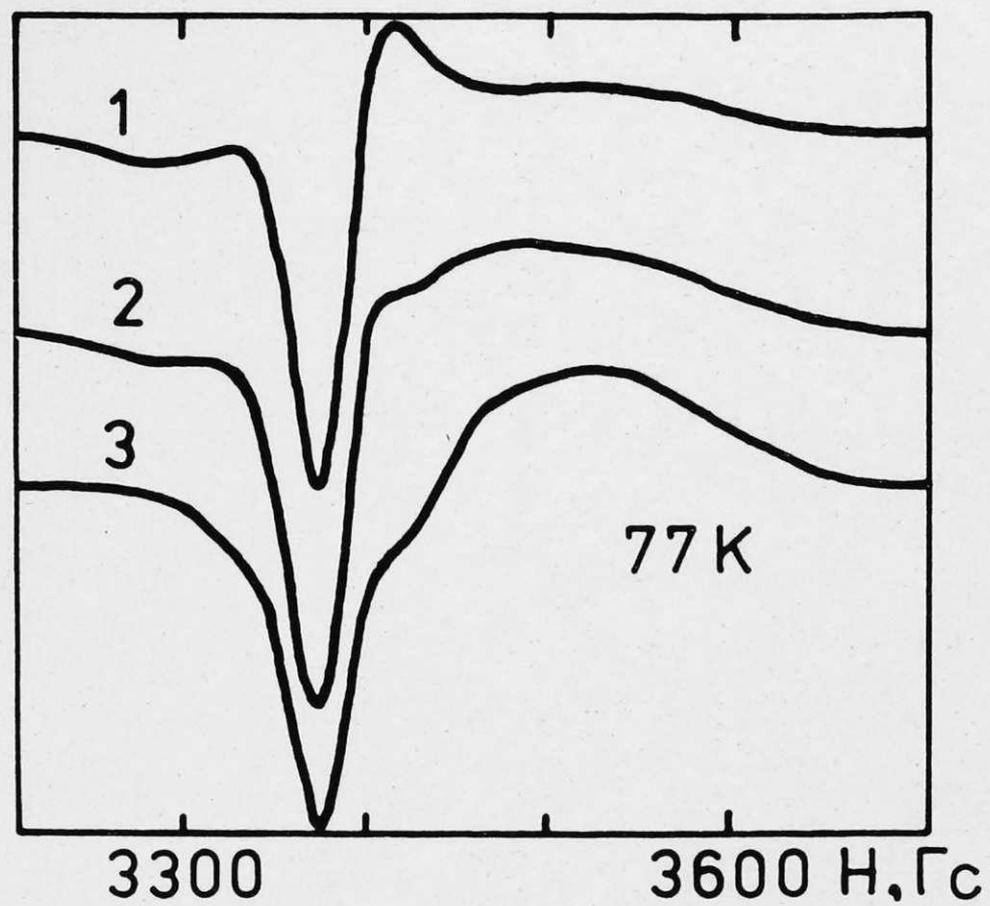


Рис.4.27. Спектры ЭПР ионов Mo^{5+} в аморфной пленке WO_3 перед термообработкой - 1 и после термообработки в вакууме при 530 К 90 мин. - 2 и при 580 К 150 мин. - 3.

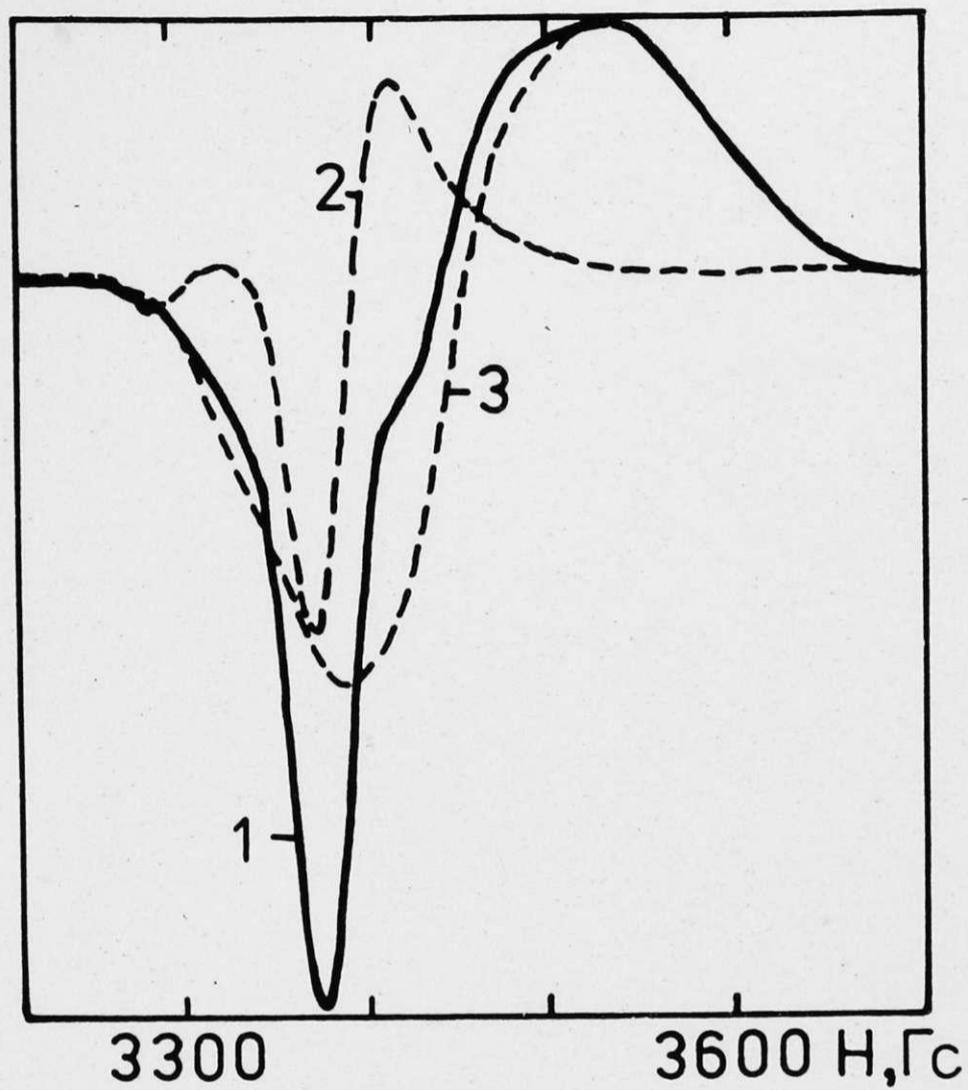


Рис. 4.28. Пример разложения измеренного спектра ЭПР (1) ионов Mo^{5+} в термообработанной пленке на составляющие: линию ЭПР центров I типа (2) и линию ЭПР центров II типа (3).

что как для узкой линии (I тип центра), так и для более широкой (II тип центра) окружением иона Mo^{5+} является тетрагонально искаженный октаэдр кислорода. Из структурных исследований получено, что короткая немостиговая $W=0$ связь в пленках триоксида вольфрама сохраняется частично даже при переходе к мелкодисперсным поликристаллическим пленкам (см. разд. 3). Тот факт, что обе линии одинаково хорошо наблюдаются как при 77 К, так и при комнатной температуре, подтверждает значительное искажение октаэдрического окружения ионов Mo^{5+} в центрах I и II типа. В этом случае неспаренный электрон находится на орбитально невыраженном основном состоянии т.е. на $b_2 (d_{xy})$ орбитали. Известно [203], что в идеальном или слабо искаженном октаэдрическом окружении кислорода ионы Mo^{5+} в спектре ЭПР наблюдаются только при очень низких температурах.

Анализ сигналов ЭПР ионов Mo^{5+} для аморфных пленок, полученных при различных температурах подложки и разных давлениях паров воды в камере напыления, показывает, что центры I типа дают более интенсивную линию для пленок, полученных в влажной атмосфере и на холодных подложках. Надо отметить, что эти пленки имеют более меньшую плотность и являются сильно пористыми. Центры Mo^{5+} I типа при прогревании в вакууме спадают более быстро и можем предположить, что они являются поверхностными, а центры второго типа располагаются в объеме кластеров. Большая ширина линии центров II типа очевидно связана с значительным разбросом расстояний вольфрам - кислород в ближнем окружении парамагнитного центра. Дополнительно уширение линии может возрастать с ростом частоты прыжков частично локализованных электронов.

Далее рассмотрим, как примесь ионов Mo^{5+} в аморфной пленке триоксида вольфрама меняет их оптические свойства. На рис. 4.29 пре-

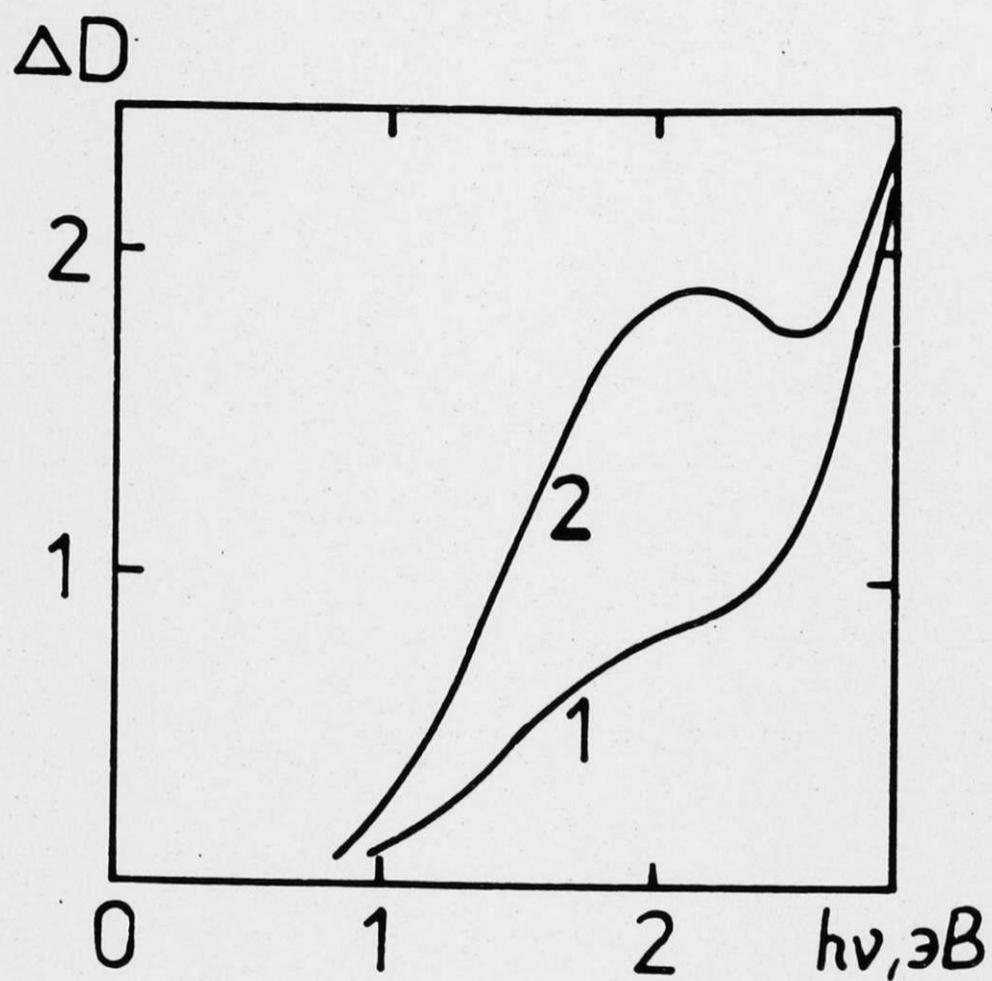


Рис. 4.29. Спектры оптического поглощения аморфной пленки WO_3 с 0,1 мол.% MoO_3 .
 1 - свежеполученная пленка,
 2 - дополнительно окрашенная УФ светом в парах этанола.

доставлены спектры поглощения аморфных пленок WO_3 с примесью молибдена и аморфных пленок MoO_3 . При небольших концентрациях молибдена (пленки, полученные напылением WO_3 с 0,1 мол.% MoO_3) в спектре поглощения наблюдается широкая полоса на краю фундаментального поглощения с максимумом при 2,1 эВ (кривая 1 на рис. 4.29). Интенсивность полосы возрастает при окрашивании пленки электрохимически или U_2 лампой в парах этанола (кривая 2 на рис. 4.29). При этом в спектре ЭПР соответственно возрастает интенсивность линии парамагнитных центров Mo^{5+} (одновременно возрастают линии ионов Mo^{5+} в центрах I и II типа). Принимая, что в оптическом поглощении участвуют парамагнитные центры Mo^{5+} по формуле Смакулы [144] оценивая силу осциллятора оптических переходов, получаем значение 0,2, которое также соответствует межвалентному переносу электронов (оптически активированные переходы $Mo^{5+} \rightarrow W^{5+}$). Полученное здесь значение силы осциллятора меньше, чем для переходов $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ в безпримесных пленках WO_3 (см. разд. 5).

Для пленок триоксида вольфрама, полученных испарением порошка WO_3 с 10 мол.% MoO_3 , в спектре оптического поглощения появляется дополнительная полоса поглощения, которая, складываясь с полосой при 2,1 эВ, сдвигает максимум результирующей полосы поглощения в сторону меньших энергий. В случае чистых аморфных пленок триоксида молибдена максимум в спектре оптического поглощения находится около 1,3 эВ и эта полоса, имея значение силы осциллятора оптических переходов - 0,4, связана также с межвалентным переносом электронов (переходы $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$). В спектре ЭПР аморфных пленок триоксида молибдена наблюдается линия ионов Mo^{5+} , интенсивность которой возрастает с окраской пленок, но параметры спин-гамильтониана в этих пленках имеют

значения $g_1 = 1,938$ и $1,89$ [190].

4.2.3. Поликристаллические пленки триоксида вольфрама

В поликристаллических мелкодисперсных пленках триоксида вольфрама с примесью молибдена в спектре ЭПР при комнатной температуре наблюдается линия ионов Mo^{5+} с параметрами, близкими параметрам линии ЭПР ионов Mo^{5+} в центрах I типа аморфных пленок (рис. 4.30, кривая 1). Ее ширина только немного увеличена по сравнению с аморфной пленкой. При температуре 77 К дополнительно наблюдается линия ЭПР в районе g -фактора $1,80$, которая частично накладывается на линию, наблюдаемую при комнатной температуре (рис. 4.30, кривая 2). В поликристаллах WO_3 с примесью молибдена при температуре 77 К также наблюдается линия ЭПР при близких параметрах (рис. 4.30, кривая 3 и смотр. разд. 4.2.1.), но с более выраженными особенностями. Из того факта, что дополнительная линия ЭПР в мелкодисперсных поликристаллических пленках имеет близкие параметры g -факторов с параметрами линии ЭПР ионов Mo^{5+} в поликристаллах и наблюдается также только при низких температурах, можно предположить, что отвечает ионам Mo^{5+} в объеме микрокристаллитов (центры III типа). Значительная ширина линии ЭПР ионов Mo^{5+} в центрах III типа очевидно связана с разбросом расстояний металл-кислород. Об этом свидетельствует также значительная ширина линий КР для мелкодисперсных поликристаллических пленок (см. разд. 3).

В оптическом спектре поглощения мелкодисперсных пленок WO_3 с примесью молибдена при окрашивании появляется широкая полоса с максимумом при $1,5$ эВ. С ростом степени окраски пленок этого типа одновременно возрастает плотность окраски и интенсивность

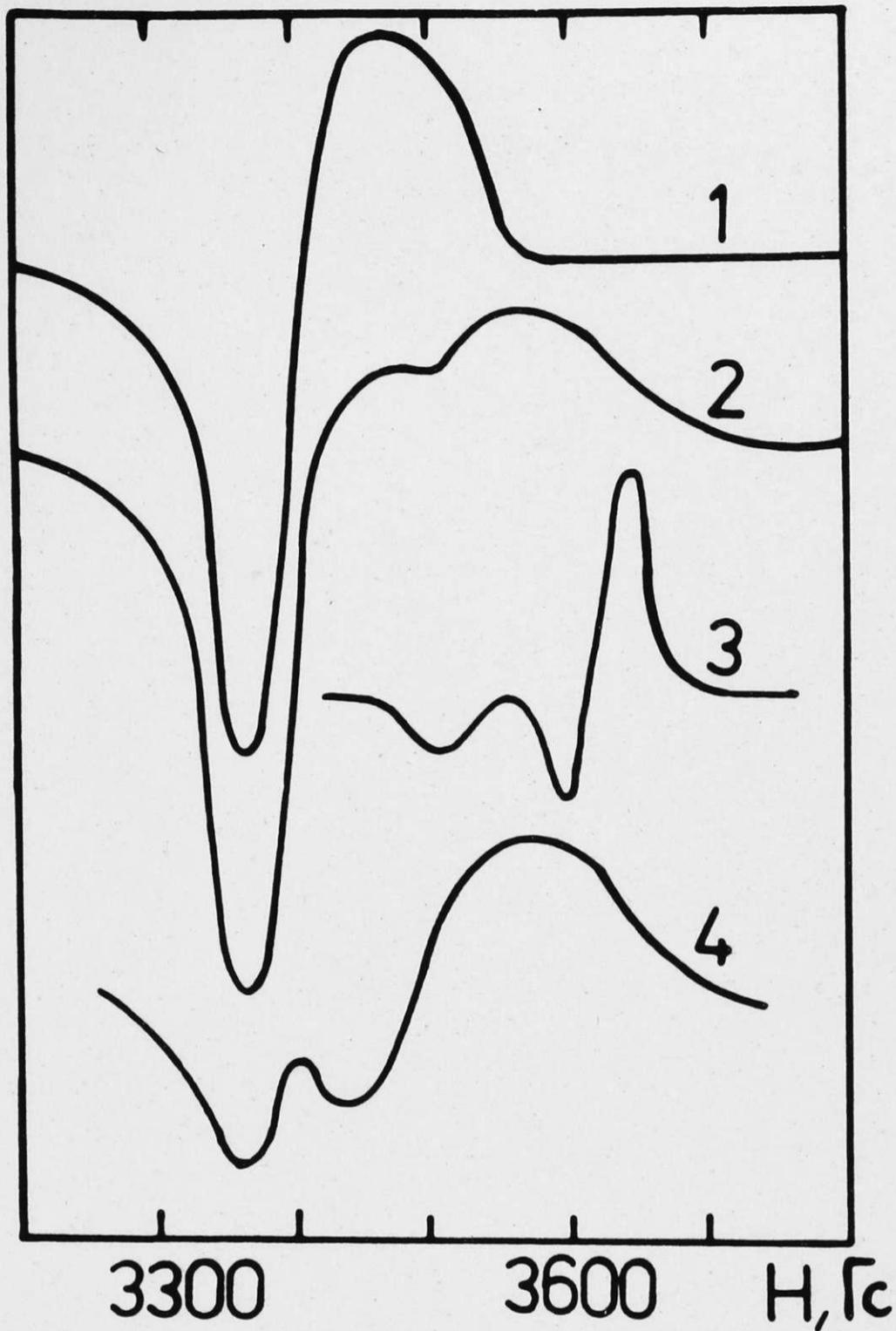


Рис. 4.30. Спектры ЭПР ионов Mo^{5+} для поликристаллических пленок триоксида вольфрама, полученных на подложке при 620 К (1 ($T_{\text{изм}}=300$ К) и 2 ($T_{\text{изм}}=77$ К)) и 720 К (4), и поликристаллического порошка триоксида вольфрама при 77 К. (3).

линий ионов Mo^{5+} . Это указывает, что за полосу поглощения с максимумом при 1,5 эВ ответственны ионы Mo^{5+} и полоса связана с межвалентным переносом электронов $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$.

При получении поликристаллических пленок триоксида вольфрама на подложках с более высокой температурой (переход к крупнозернистым пленкам) интенсивность сигнала, соответствующего ионам Mo^{5+} в центрах III типа возрастает по отношению к сигналу ионов Mo^{5+} в центрах I типа (рис. 4.30, кривая 4). Это показывает, что при росте размеров микрокристаллитов уменьшается общая поверхность и соответственно количество центров Mo^{5+} I типа.

4.3. Выводы

1. Экспериментально найденный сложный ЭПР сигнал в аморфных пленках WO_3 и вольфрамфосфатных стеклах с большой концентрацией WO_3 относится к центрам окраски W^{5+} в деформированном октаэдрическом окружении кислорода. Предложено для аморфных пленок WO_3 в этом спектре выделять две линии: для ионов W^{5+} в центре I типа линия с параметрами $g_{\perp} = 1,77 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 1,74 \pm 0,01$ и для ионов W^{5+} в центре II типа с параметрами $g_{\perp} = 1,75 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 1,56 \pm 0,01$.

2. Аксиальный сигнал ЭПР в районе g -фактора 1,6-1,7 в вольфрамфосфатных стеклах с малой концентрацией WO_3 относится к центрам W^{5+} в деформированных и несвязанных между собой WO_6 -октаэдрах.

3. Резкое изменение интенсивности сигнала ЭПР ионов W^{5+} с температурой в аморфных пленках WO_3 , аморфном массивном оксигидрате вольфрама и вольфрамфосфатных стеклах с большой концентрацией WO_3 , не соответствующая Больцмановскому распределению электронов, вызвана термически активированными прыжками локализованных электронов (динамический характер локализации электронов на узлах вольфрама).

4. Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР ионов W^{5+} в вольфрамфосфатных стеклах с малым содержанием WO_3 соответствует Больцмановскому распределению электронов и объясняется полностью локализованными электронами на узлах вольфрама.

5. В аморфных и поликристаллических пленках триоксида вольфрама нельзя рассматривать сигналы ЭПР ионов Mo^{5+} как элементарные. В аморфных пленках WO_3 наблюдаются линии ЭПР от парамагнитных центров Mo^{5+} двух типов: центр ионов Mo^{5+} I типа имеет параметры $g_{\perp} = 1,92 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 1,90 \pm 0,01$, а центры ионов Mo^{5+}

II типа параметры $g_{\perp} = 1,90 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 1,83 \pm 0,01$. для ионов Mo^{5+} в поликристаллических пленках дополнительно появляется линия ионов Mo^{5+} в центре III типа. Эти центры имеют характеристики ЭПР, близкие ионам Mo^{5+} в кристалле WO_3 .

Г Л А В А 5

СТАТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ
ВОЛЬФРАМКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование магнитной восприимчивости – один из основных экспериментальных методов изучения вещества. Цель такого изучения в диамагнетиках – получение достоверной информации об их структурно химическом строении, параметрах химической связи, а также о носителях заряда, если концентрация последних достаточно велика.

5.1. Статическая магнитная восприимчивость стехиометрического триоксида вольфрама

Кристаллический стехиометрический триоксид вольфрама является полупроводником с шириной запрещенной зоны более 2,5 эВ. Полная магнитная восприимчивость WO_3 -собственного полупроводника представляется в основном двумя составляющими – восприимчивостью решетки χ_L и восприимчивостью свободных носителей χ_c . При абсолютном нуле (т.е. в отсутствии свободных носителей тока) член χ_c обращается в нуль. Для триоксида вольфрама вследствие большой ширины запрещенной зоны при любой отличной от нуля температуре решеточная составляющая восприимчивости преобладает над восприимчивостью свободных носителей. Следует, что WO_3 должен иметь небольшое значение магнитной восприимчивости.

На рис. 5.1 показана экспериментально полученная зависимость статической магнитной восприимчивости от температуры для монокристаллов WO_3 . Они диамагнетики и при комнатной температуре

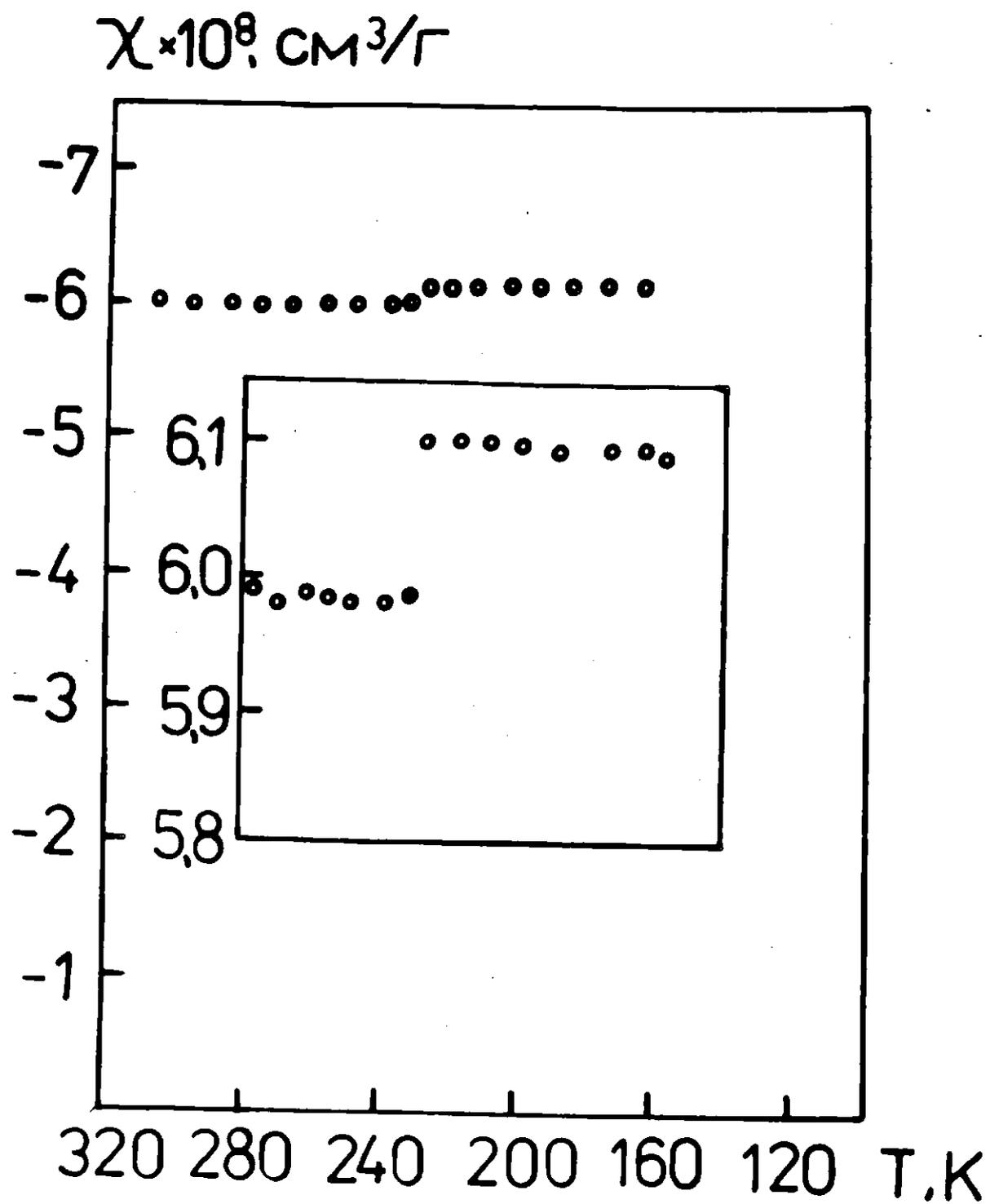


Рис. 5. I. Зависимость удельной магнитной восприимчивости монокристаллов WO_3 от температуры.

имеют удельную магнитную восприимчивость $\chi_{уд} = -(0,030 \pm 0,001) \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$. Это полученное нами численное значение хорошо согласуется с результатом $\chi_{уд} = -0,030 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, полученным авторами работы [222], а сильно отличается от значения $\chi_{уд} = -0,09 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, полученного в [221]. Несовпадение результата последней работы можно объяснить использованием неточных значений восприимчивости эталонов.

В отличие от работ [221, 222] нам удалось наблюдать относительно небольшое скачкообразное возрастание восприимчивости при температуре 220 К (рис. 5.1). Этот скачок связан с фазовым переходом кристалла WO_3 из триклинной фазы в моноклинную низкотемпературную фазу. Подобный скачок в других физических свойствах монокристаллов при близких температурах наблюдался в работах [129, 159]. Наблюдение подобного скачка в статической магнитной восприимчивости дает возможность дополнительно еще одним бесконтактным методом исследовать фазовые превращения в оксидах вольфрама. Для мелкодисперсного поликристаллического порошка такого скачка в зависимости восприимчивости от температуры наблюдать не удалось.

Проведем анализ полученного численного значения удельной магнитной восприимчивости стехиометрического кристаллического WO_3 . Будем рассматривать ансамбль взаимодействующих атомов, не имеющих результирующего электронного спинового момента. Релеевская восприимчивость может быть разделена на два члена: ландауэновский орбитальный диамагнетизм χ_0 и ванфлековский парамагнетизм χ_n . χ_0 представляется в виде суммы по ионным компонентам решетки, каждая из которых пропорциональна "среднему размеру" \bar{r}_i^2 электронного облака ионов:

$$\chi_0 = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}_i^2, \quad (5.1)$$

где N - число Авогадро, m - масса электрона и c - скорость света.

Ванфлековский парамагнитный член, не зависящий от температуры

$\chi_{\text{п}}$, имеет знак противоположный $\chi_{\text{д}}$, и согласно [236] может быть выражен как функция различных энергетических состояний и недиагональных элементов матрицы магнитного момента M_z вдоль некоторой оси Z , совпадающей с направлением магнитного поля:

$$\chi_{\text{п}} = \frac{2}{3} N \sum_l \frac{|(k|M_z|l)|^2}{E_l - E_k}, \quad (5.2)$$

где $E_l - E_k$ - разность между энергией основного невырожденного состояния k и возбужденного состояния l . Суммирование ведется по всем возможным состояниям. В центросимметричном ядерном поле (атомные системы) матричный элемент $|(k|M_z|l)|$ равен нулю и поэтому $\chi_{\text{п}}$ может рассматриваться как составляющая, чувствительная к структуре электронного облака. Для чисто ионных соединений со сферическими ионами диамагнитная восприимчивость практически аддитивно складывается с восприимчивостью ионов [237]

В случае ковалентных соединений, у которых имеет место несферичность в распределении электронной плотности ионов, перекрытие электронных облаков ионов, приводящих к асимметрии распределения электронной плотности, величина ванфлековского члена становится значительной и может быть близка к величине диамагнетизма.

Для разделения $\chi_{\text{п}}$ и $\chi_{\text{д}}$ в WO_3 воспользуемся методом Дорфмана [236]. Метод Дорфмана основывается на определении диамагнитной слагаемой восприимчивости через статическую поляризуемость $\alpha_{\text{ст}}$, связанных соотношением

$$\chi_{\text{д}} = -3,11 \cdot 10^{-6} \sqrt{K \alpha_{\text{ст}}}, \quad (5.3)$$

где K - число электронов в структурной единице оксида (WO_3 в нашем случае). Величина $\chi_{\text{п}}$ определяется как разность между экспериментально измеренной восприимчивостью и $\chi_{\text{д}}$. Сирота и др. [237], проводя независимое определение $\chi_{\text{д}}$ и $\chi_{\text{п}}$, заключили, что формула (5.3) дает правильное значение $\chi_{\text{д}}$ в случае, если ширина запрещенной зоны полупроводника превосходит 1,5 эВ.

Для триоксида вольфрама ширина запрещенной зоны превышает 2,5 эВ и мы с уверенностью можем пользоваться выражением (5.3).

Используя значение показателя преломления кристалла WO_3

$n_{\text{ср}} = 2,45$ [238], для поляризуемости получаем значение $8,1 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$, а для для диамагнитной восприимчивости значение $-87,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г моль}$. Тогда ванфлековский парамагнетизм равен $73,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г моль}$. Модуль отношения ванфлековского парамагнетизма к ланжэвеновскому диамагнетизму может служить характеристикой ионности химической связи [238]. В преимущественно ионных веществах χ_n / χ_0 близко к нулю, а у ковалентных превышает 0,5. Например, у характерных ковалентных соединений - кремния и германия это отношение 0,63 и 0,79 соответственно [238]. Для стехиометрического кристаллического триоксида вольфрама модуль отношения χ_n / χ_0 равен 0,83, что свидетельствует о сильно ковалентном характере химической связи.

5.2. Статическая магнитная восприимчивость нестехиометрических оксидов вольфрама WO_{3-x}

Как отмечалось во главе I., вольфрам, наподобие других переходных элементов, имеет тенденцию к образованию ряда оксидов с пониженной симметрией. Встает вопрос о влиянии удаления кислорода из матрицы WO_3 на магнитные свойства материала.

В триоксиде вольфрама зона проводимости пустая, а валентная зона заполнена. Он является изолятором и диамагнетиком (см. разд. 5.1). При восстановлении кристалла валентная зона также остается полностью заполненной, так как число состояний в зоне определяется числом атомов в структуре кристалла. Удаление кислорода из триоксида вольфрама при образовании WO_{3-x} должно оставить

почти нетронутую валентную зону, так как сдвиги от стехиометрии не так велики, чтобы существенно менять геометрию кристалла. Однако, когда кислород уходит из WO_3 , результирующий продукт меняется от изолятора к проводнику. Удаление иона кислорода из матрицы кристалла должно нарушать электронейтральность, так что только нейтральный атом кислорода может быть удален. Это удаление кислорода сопровождается перераспределением электронных состояний и электронов на них. Каждый атом кислорода поставляет в решетку два электрона. Для получения информации о факте локализации или делокализации этих электронов нами проводились измерения статической магнитной восприимчивости для большого числа восстановленных оксидов WO_{3-x} , где $0 < x \leq 0,28$. Результаты полученных при комнатной температуре значений магнитной восприимчивости представлены в таблице 5.1. Видно, что численные значения магнитных восприимчивостей очень малы, много меньше, чем можно получить, если рассматривать WO_{3-x} как смесь $W^{6+} (5d^0)$ с $W^{5+} (5d^1)$ или $W^{4+} (5d^2)$, т.е. в случае, если электроны локализованы на атомах вольфрама. При постепенном росте x оксиды из слабых диамагнетиков становятся слабыми парамагнетиками. Для всех исследованных образцов проводились температурные измерения магнитной восприимчивости при температурах от 300 до 100 К. Зависимость χ от T не наблюдалась ни в одном случае (см. например, рис. 5.2.) и поэтому можно предположить, что вклад в восприимчивость дают только решетка и делокализованные свободные электроны (не зависящий от температуры парамагнетизм Паули). Чтобы определить этот последний вклад $\chi_{эл}$, мы должны принимать во внимание, что кристаллическая структура WO_{3-x} отличается от структуры WO_3 . Однако основной структурной единицей здесь являются октаэдры, большинство которых при небольших степенях восстановления оксидов ($x < 0,28$), так же как в WO_3 , соединены

Таблица 5.1

Статическая магнитная восприимчивость кристаллических оксидов вольфрама

Состав	Удельная восприимчивость 10^5 , см ³ /г	Молярная восприимчивость 10^5 , см ³ /г моль
WO ₃	-0,060	-13,9
WO _{2,99}	-0,057	-13,2
WO _{2,98}	-0,053	-12,3
WO _{2,97}	-0,051	-11,8
WO _{2,96}	-0,044	-10,2
WO _{2,95}	-0,031	- 7,1
WO _{2,94}	-0,007	- 1,6
WO _{2,93}	-0,002	- 0,5
WO _{2,92}	+0,008	+ 1,8
WO _{2,91}	+0,018	+ 4,1
WO _{2,90}	+0,040	+ 9,2
WO _{2,87}	+0,051	+11,7
WO _{2,83}	+0,055	+12,6
WO _{2,72}	+0,088	+20,0

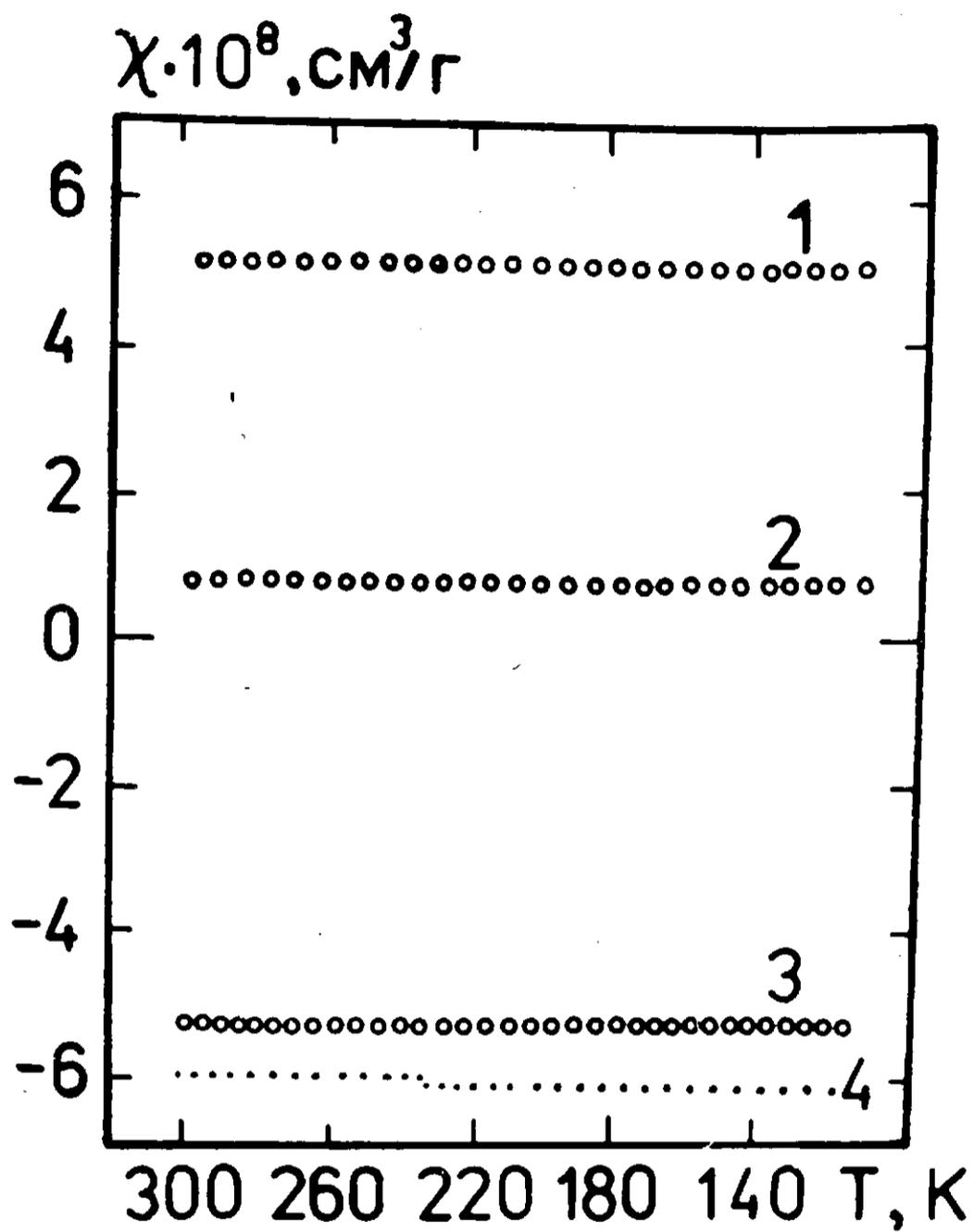


Рис. 5.2. Зависимость статической магнитной восприимчивости массивных кристаллических оксидов от температуры: 1 - $\text{WO}_{2,87}$, 2 - $\text{WO}_{2,90}$, 3 - $\text{WO}_{2,98}$, 4 - WO_3 .

вершинами. Так, с ростом степени восстановления вклад решетки в восприимчивость меняется незначительно и можно утверждать, что основной вклад в изменение восприимчивости дает парамагнетизм свободных делокализованных электронов.

Вычислим, исходя из модели почти свободных зонных электронов, которая ранее уже применялась для анализа магнитной восприимчивости кубических вольфрамских бронз Na_xWO_3 , вклад электронов проводимости в восприимчивость. В равновесном состоянии проводника, находящегося в магнитном поле, число электронов со спинами, направленными параллельно и антипараллельно полю, будет несколько различным. Для электронов с квадратичным законом дисперсии вклад несбалансированных спинов в магнитную восприимчивость равен

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{сп}} = g(\epsilon_F) \mu_B^2, \quad (5.4)$$

где μ_B — магнетон Бора, а $g(\epsilon_F)$ — плотность электронных состояний со спинами обоих направлений в энергетическом спектре около уровня Ферми ϵ_F . Если энергетический спектр квантовых состояний такой же, как в случае свободных электронов с массой m^* , и если имеется Z электронов на металл вещества, то

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{сп}} = 1,88 \cdot 10^{-6} Z^{1/3} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \frac{m^*}{m}, \quad (5.5)$$

где M — молекулярный вес и ρ — плотность вещества.

Если к проводнику приложено магнитное поле, то изменяется не только спиновое распределение (проявляется парамагнетизм), но также и их орбитальные волновые функции. Последний эффект обуславливает диамагнитный вклад $\chi_D^{\text{эл}}$ в восприимчивость, который складывается с восприимчивостью, обусловленной спинами. Зона, содержащая электроны с эффективной массой m^* , вносит сравнительно большой вклад, приближенно равный

$$\chi_D^{\text{эл}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{эл}}^{\text{сп}} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2. \quad (5.6)$$

Для суммарной магнитной восприимчивости тогда получаем

$$\chi_{эл} = M_B^2 \rho(\epsilon_F) \left(1 - \frac{m^*}{3m^*} \right)$$

В таблице 5.2. представлены экспериментально полученные и вычисленные по модели квазисвободных электронов ($m^* = 1,75 m_{эл}$) численные значения магнитной восприимчивости. Складывая зависимости этих восприимчивостей от степени восстановления кристаллов x (рис. 5.3), видим, что экспериментально полученная кривая 1 сильно отличается от зависимости $x^{1/3}$ (кривая 2, рис. 5.3). Для объяснения такого сложного хода зависимости надо учитывать, что восстановленные оксиды вольфрама имеют несколько структурных фаз с различными структурными и соответственно электронноструктурными особенностями. Так, для первого участка кривой 1 до $x = 0,05$ в структуре WO_3-x имеются плоскости сдвига типа IO2, а далее до $x = 0,13$ уже образуются плоскости сдвига типа IO3. Дальнейшее восстановление приводит к образованию туннельных структур и изменению хода кривой χ от x .

Тот факт, что на зависимости χ от x имеются отдельные почти линейные участки, границы которых близки к границам отдельных структурных мотивов, указывает, что восприимчивость электронов проводимости в основном определяют электронные состояния, связанные с образованием плоскостей сдвига и туннельных структур. Сравним теперь значения молярных магнитных восприимчивостей для оксидов WO_3-x с результатами, полученными^{ми} на кубических натрий-вольфрамовых бронзах с различным содержанием Na и соответственно различной концентрацией электронов проводимости [222]. Из рис. 5.3 (отдельные точки) видно, что при одинаковом содержании электронов проводимости на атом вольфрама, бронзы имеют значительно меньшие значения $\chi_{эл}$, чем соответствующий оксид. Это очевидно связано с большими плотностями^{ями} электронных состояний у уровня дурми зоны проводимости для WO_3-x , чем Na_xWO_3 ,

Статическая магнитная восприимчивость электронов проводимости оксидов вольфрама

Состав	$\chi_{эл}$ (экспер.)	$\chi_{эл}$ (вычисл.)
WO _{3,00}	0	0
WO _{2,99}	0,79	7,9
WO _{2,98}	1,72	10,0
WO _{2,97}	2,20	11,46
WO _{2,96}	3,83	12,6
WO _{2,95}	6,84	13,6
WO _{2,94}	12,4	14,4
WO _{2,93}	13,5	15,2
WO _{2,92}	15,8	15,9
WO _{2,91}	18,1	16,6
WO _{2,90}	23,2	17,1
WO _{2,87}	25,7	18,6
WO _{2,83}	26,6	20,4
WO _{2,72}	34,5	23,8

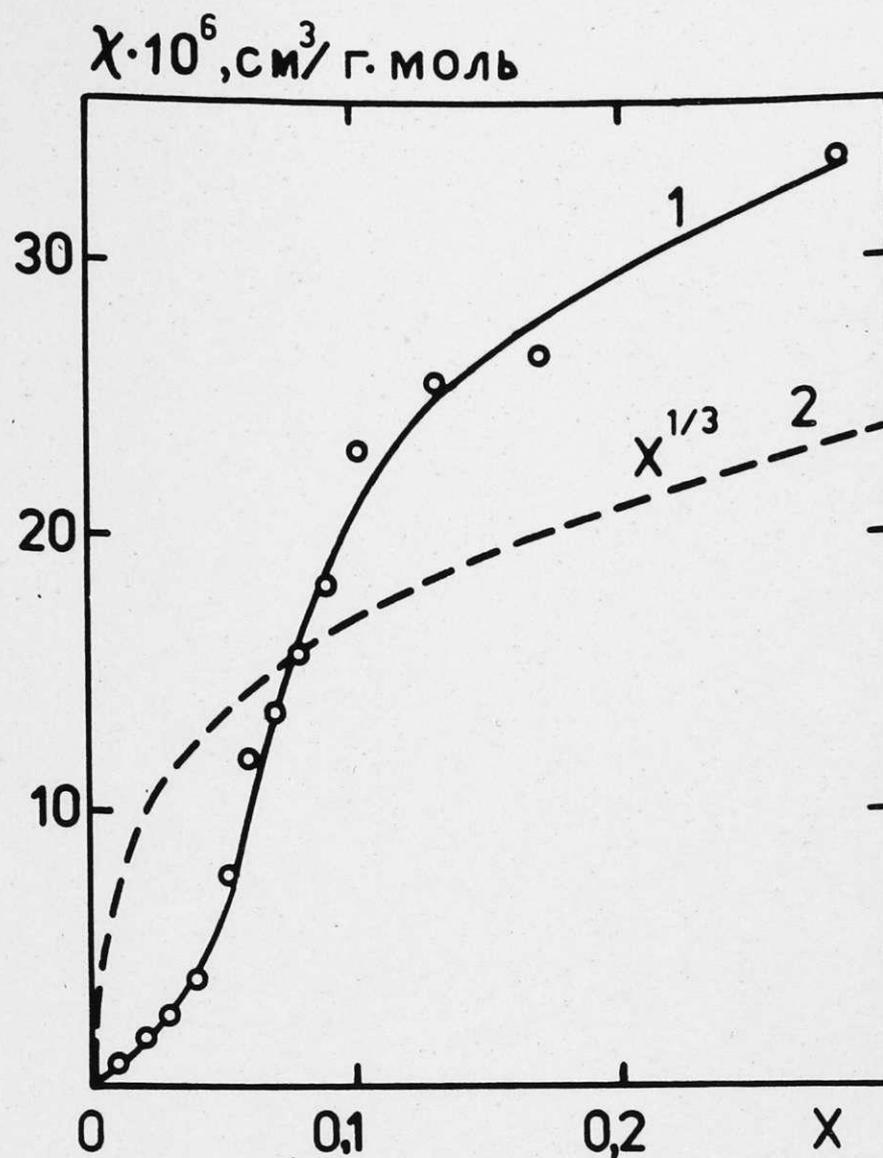


Рис. 5.3. Зависимость молярной статической восприимчивости электронов проводимости кристаллических оксидов WO_{3-x} от степени восстановления x : 1 - экспериментально полученная, 2 - вычисленная из модели квазисвободных зонных электронов.

так как эффективные массы электронов проводимости в обоих случаях близки: $1,75 m_{эл}$ для WO_{3-x} и $1,9 m_{эл}$ для натрийвольфрамовых бронз.

Полученные выше результаты хорошо качественно согласуются с теоретическими квантомеханическими кластерными расчетами оксидов вольфрама [107]. Эти расчеты подтвердили, что электронное строение верхних валентных и свободных состояний определяется взаимодействием атомной $5d$ -оболочки вольфрама и $2p$ -оболочкой кислорода. С увеличением координационного числа атома кислорода (уменьшение расстояния металл-металл и увеличения относительного числа атомов металла) зона проводимости усложняется и растет плотность d -состояний на дне зоны проводимости, что должно проявиться в возрастании магнитной восприимчивости электронов проводимости (возрастает $\rho(\epsilon_F)$).

Исходя из выше-изложенных результатов статической магнитной восприимчивости, пересмотрим результаты исследований РЭС нестехиометрических оксидов WO_{3-x} [122]. В работе [122] утверждается, что для $WO_{2,90}$ отношение линий РЭС, отнесенных к W^{5+} и W^{6+} , соответствует степени восстановления оксида и что в случае $WO_{2,72}$ дополнительно наблюдается дублет линий РЭС ионов W^{4+} . В работе [124] эти результаты подтверждаются, но наблюдаемые РЭС для $WO_{2,72}$ интерпретируются так, что только часть носителей зарядов образуют W^{5+} , а оставшиеся электроны заполняют зону проводимости (W^{4+} не образуется). Напротив, исследования статической магнитной восприимчивости не дают доказательств присутствию в восстановленных кристаллических оксидах вольфрама локализованных электронов. В вышеупомянутых работах при анализе полученных РЭС полностью не учитывается тот важный факт, что оксиды структурно неоднородны. Так, например, $WO_{2,90}$ имеет области, характерные для

WO_3 , и области плоскостей сдвига, где октаэдры соединены ребрами, притом каждой из этих областей будут соответствовать в РЭС линии с различными химическими сдвигами. Проявление в РЭС линии с отличным от W^{6+} химическим сдвигом не означает, что электроны локализируются на вольфраме (образуются ионы W^{5+}), а лишь отображает факт, что в WO_{3-x} имеются различные типы связывания октаэдров WO_6 .

5.3. Статическая магнитная восприимчивость поликристаллических пленок триоксида вольфрама

Поликристаллические крупнозернистые бесцветные пленки триоксида вольфрама являются диамагнетиками с независимой от температуры магнитной восприимчивостью, численное значение которой близко численному значению восприимчивости массивного кристаллического триоксида вольфрама. При окрашивании этих пленок в спектре оптического поглощения появляется возрастающее в сторону меньших энергий поглощение (рис. 4.12) и численное значение удельной магнитной восприимчивости уменьшается, но так же как для неокрашенных пленок, восприимчивость не зависит от температуры. По своему характеру магнитная восприимчивость крупнозернистых поликристаллических пленок близка восприимчивости восстановленных массивных кристаллических оксидов WO_{3-x} . Здесь также при постепенном окрашивании растет не зависящий от температуры парамагнетизм, который обусловлен делокализованными в зоне проводимости электронами, т.е. проявляется парамагнетизм Паули. Этот результат также хорошо согласуется с возрастающим при окрашивании оптическим поглощением, обусловленным также делокализованными зонными электронами (поглощение Друде) (см. разд. 4).

Свежеполученные поликристаллические мелкодисперсные пленки имеют в спектре оптического поглощения широкую асимметричную полосу с максимумом при 0,8 эВ (рис. 4.13). Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости для этого типа пленок уже имеет иной характер. С понижением температуры восприимчивость уменьшается, т.е. возрастает парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости. Из зависимости экспериментально измеренной магнитной восприимчивости от обратной температуры, представленной на рис. 5.4, следует, что здесь в исследованной области температур выполняется закон Кюри. В этом случае парамагнетизм имеет Ланжевеновский характер и обусловлен локализованными слабо взаимодействующими магнитными моментами.

При дополнительном окрашивании мелкодисперсных поликристаллических пленок U_2 светом возрастает интенсивность полосы оптического поглощения с максимумом при 0,8 эВ без значительного изменения формы полосы (рис. 4.13.). Наклон прямой χ от $1/T$ возрастает (рис. 5.4.) и это указывает на увеличение количества локализованных магнитных моментов.

Проведем анализ магнитной восприимчивости, используя зависимость Кюри, которая накладывается на не зависящую от температуры восприимчивость:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T}, \quad (5.7)$$

где C — постоянная Кюри, а χ_0 — независящая от температуры составляющая восприимчивости. Не зависящая от температуры часть восприимчивости для мелкодисперсных поликристаллических пленок примерно равна восприимчивости стехиометрического кристаллического WO_3 . Это указывает, что при образовании поликристаллических мелкодисперсных пленок диамагнетизм и парамагнетизм Ван-Флека почти не меняется, т.е. основные структурные единицы сохраняются такими же, как в монокристалле WO_3 .

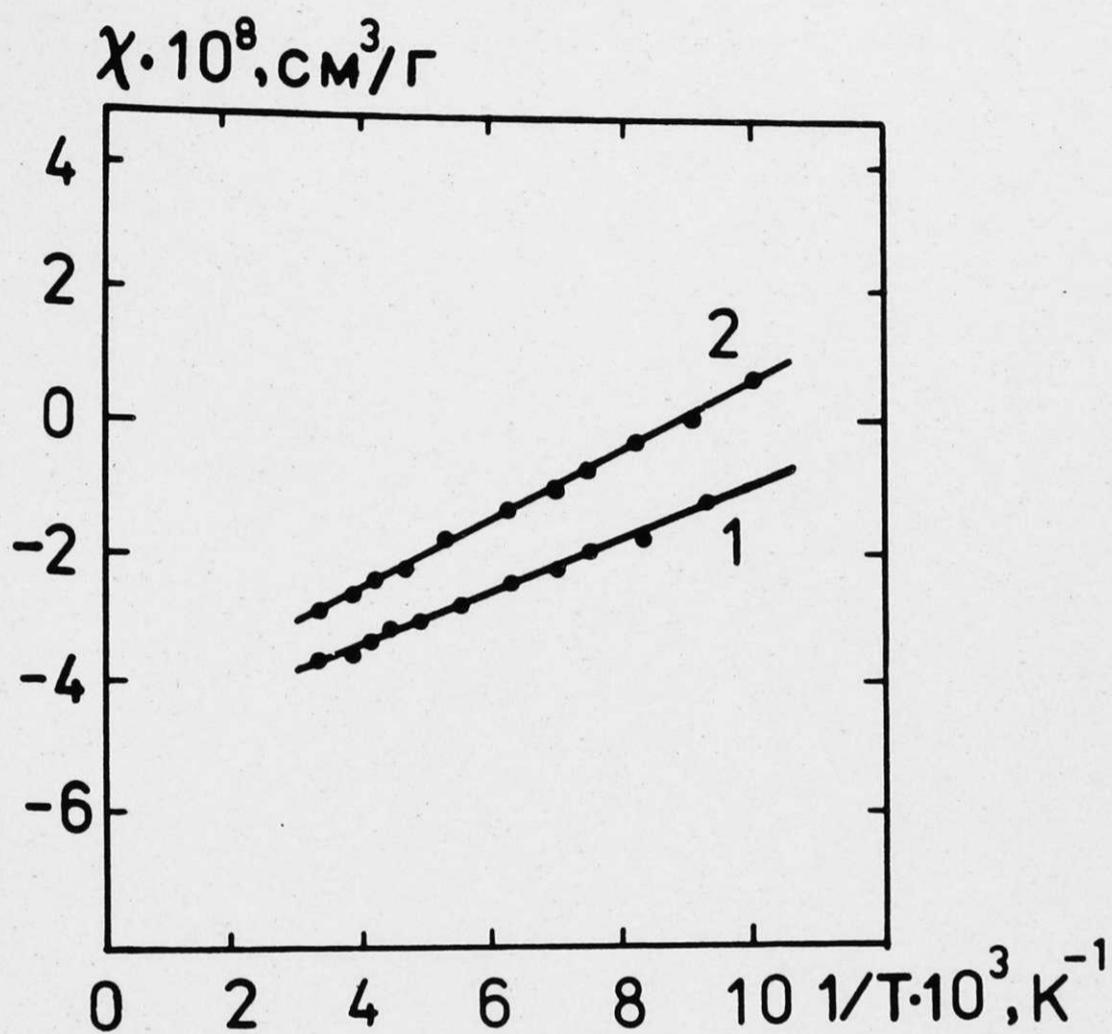


Рис. 5.4. Зависимость удельной статической магнитной восприимчивости от обратной температуры для мелкодисперсной поликристаллической свежеполученной (1) и дополнительно окрашенной (2) пленки триоксида вольфрама.

Из определенных экспериментально постоянных Кюри можно определить концентрацию парамагнитных центров по формуле

$$C = N \rho_{\text{эф}}^2 \mu_B^2 / 3k, \quad (5.3)$$

где N – концентрация парамагнитных центров, $\rho_{\text{эф}}$ – эффективный магнитный момент парамагнитного центра, μ_B – магнетон Бора и

k – постоянная Больцмана. Принимая, что при окрашивании пленок внедренные электроны локализуются на вольфраме, т.е. образуются ионы $W^{5+}(5d^1)$, можем оценить значение эффективного магнитного момента парамагнитного центра. Парамагнитный центр W^{5+} имеет спин $S = 1/2$ и в случае полностью замороженного орбитального магнитного момента его эффективный магнитный момент определяется по формуле

$$\rho_{\text{эф}} = \sqrt{g_{\text{ср}} S(S+1)}, \quad (5.9)$$

где $g_{\text{ср}}$ – фактор, определяемый из ЭПР измерений. В случае поликристаллических мелкодисперсных пленок сигнал ЭПР ионов W^{5+} нам при температурах до 20 К наблюдать не удалось. Для оценки эффективного магнитного момента воспользуемся g -фактором, полученным для W^{5+} в монокристалле WO_3 при гелиевых температурах W^{5+} . Тогда при $g_{\text{ср}} = 1,533$ получаем для $\rho_{\text{эф}}$ значение 1,33. Для мелкодисперсной поликристаллической пленки триоксида вольфрама толщиной 5 мкм, окрашенной до оптической плотности 3,2 (при 0,8 эВ), вычисленная из наклона прямой на рис. 5.4. концентрация парамагнитных центров составляет $6,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Принимая допущение, что в оптическом поглощении при образовании полосы поглощения при 0,8 эВ участвует это количество центров W^{5+} , по формуле Смакулы [144] приблизительно можем оценить силу осциллятора оптических переходов. Полученное значение 0,7 больше, чем в работах [144] и [185] для аморфных пленок триоксида вольфрама. Столь большое значение силы осциллятора оптических переходов подтверждает модель образования полосы поглощения межвалентным переносом

электрона, локализованного на вольфраме $-W^{5+}$ [161, 167]

В некоторых случаях для поликристаллических пленок WO_3 в спектре оптического поглощения наблюдаются особенности как крупнозернистых пленок, так и мелкодисперсных поликристаллических пленок. Наблюдается полоса поглощения с слабо выраженным максимумом около 0,8 эВ на фоне возрастающего в сторону меньших энергий поглощения. Статическая магнитная восприимчивость поликристаллических пленок этого типа, так же как для мелкодисперсных поликристаллических пленок, меняется по зависимости Кюри, которая накладывается на не зависящую от температуры магнитную восприимчивость.

Не зависящая от температуры часть восприимчивости только меньше, чем для поликристаллических мелкодисперсных пленок. Это указывает на появление парамагнетизма свободных делокализованных электронов, как у крупнозернистых поликристаллических пленок.

5.4. Статическая магнитная восприимчивость аморфных пленок триоксида вольфрама

Аморфные бесцветные пленки триоксида вольфрама являются диамагнетиками с восприимчивостью в пределах от $-0,10 \cdot 10^{-6}$ до $-0,07 \cdot 10^{-5}$ см³/г. Для пленок, полученных при более высоком вакууме (10^{-3} Па), это значение меньше, чем для пленок, полученных при низком вакууме (10^{-1} Па). При вакуумировании пленок их масса уменьшается и одновременно уменьшается магнитная восприимчивость (рис. 5.5, кривые 1,2). Так, например, уменьшению массы образца на 1,2 мг соответствует уменьшение восприимчивости на $0,01 \cdot 10^{-5}$ см³/г, что соответствует уменьшению вклада встроенной в пленку воды. Вода имеет относительно большое значение удельной магнитной восприимчивости: $-0,718 \cdot 10^{-5}$ см³/г.

Окраска аморфных пленок триоксида вольфрама (спектр поглощения, рис. 4.1) приводит, как и в случае мелкодисперсных поликристаллических пленок, к появлению температурной зависимости восприимчивости. Зависимость восприимчивости аморфных пленок от температуры также описывается законом Кюри. Наклон прямой χ от $1/T$ растет с возрастанием интенсивности окраски пленок (рис. 5.5, кривые 3,4).

Для определения концентрации парамагнитных центров поступим, как в случае поликристаллических мелкодисперсных пленок. Из наклона прямой χ от $1/T$ находим постоянную Кюри. Для нахождения эффективного магнитного момента воспользуемся результатами измерения спектров ЭПР в аморфных окрашенных пленках (см. разд. 4). Выше показано, что в аморфных пленках триоксида вольфрама, введенные при окрашивании электроны локализованы на вольфраме, т.е. образуются $W^{5+} (5d^1)$ ионы с ЭПР параметрами $g_{\perp} = 1,75$ и $g_{\parallel} = 1,56$. Тогда для эффективного магнитного момента по форму-

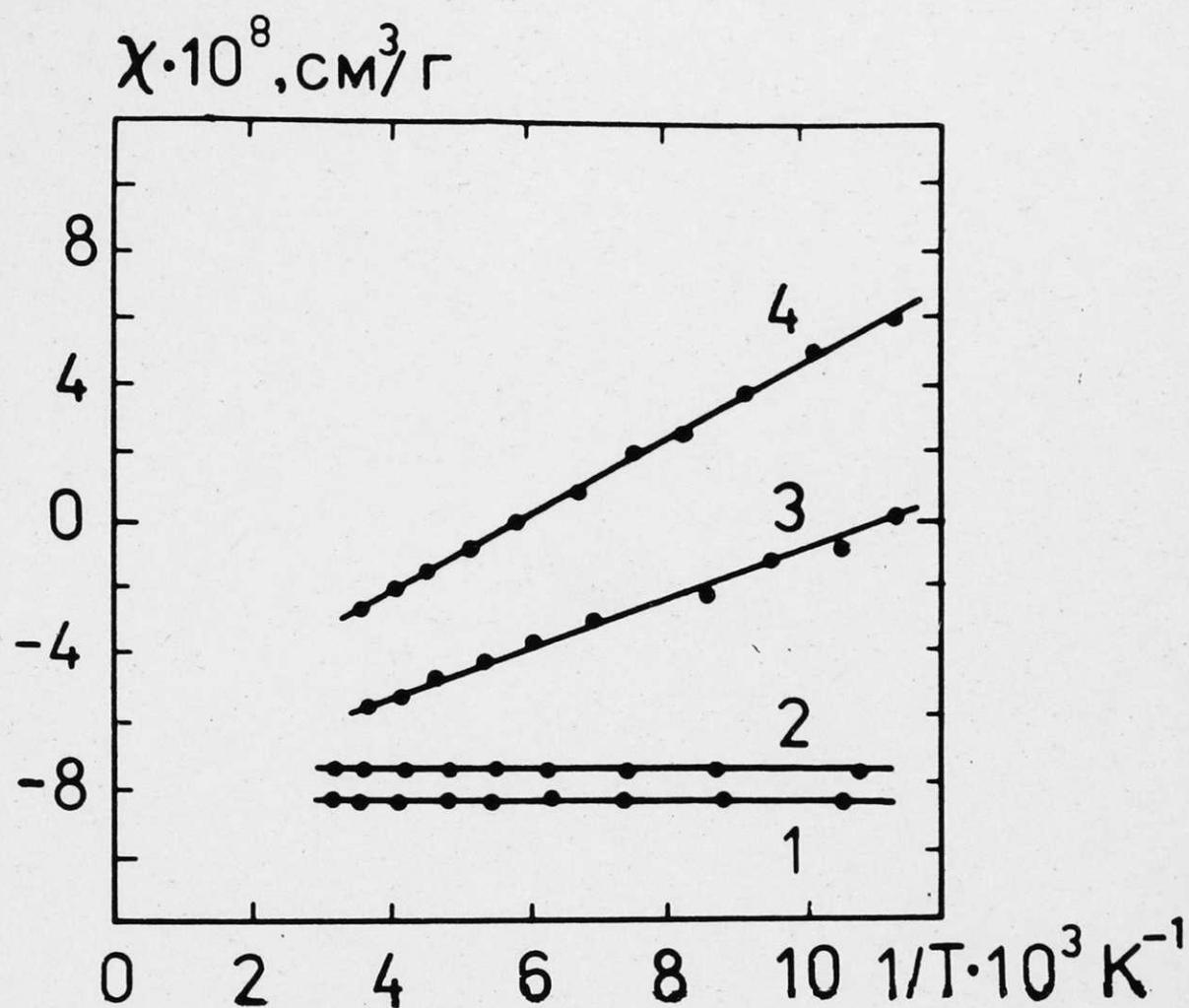


Рис. 5.5. Зависимость удельной магнитной восприимчивости от обратной температуры аморфных пленок триоксида вольфрама: 1 – бесцветная свежеполученная; 2 – бесцветная вакуумированная; 3 – окрашенная до оптической плотности 1,8; 4 – окрашенная до оптической плотности 2,9 (при 1,3 эВ).

ле (5.9) получаем значение 1,43. Это значение хорошо согласуется с полученными экспериментальными значениями эффективных магнитных моментов для ионов W^{5+} в гетерополианионах (1,4 ± 0,1) [218] и оксокомплексах серы и селена (1,3 - 1,5) [239]. Уменьшение эффективного магнитного момента для ионов W^{5+} по сравнению с чисто спиновым магнитным моментом (1,73) очевидно связано с значительной величиной константы спин-орбитальной связи для вольфрама.

Тогда для аморфной пленки триоксида вольфрама толщиной 2,5 мкм, окрашенной до оптической плотности 2,1 (при 1,3 эВ), вычисленная из наклона кривой на рис. 5.5 концентрация парамагнитных центров составляет $3,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. В этом случае по формуле Смакулы приближенно оцененное значение силы осциллятора оптических переходов, ответственных за полосу поглощения при 1,3 эВ, составляет 0,6. Это значение, также как для поликристаллических мелкодисперсных пленок, указывает на то, что эта полоса связана с межвалентным переносом электрона, локализованного на вольфраме.

5.5. Концентрация парамагнитных центров в вольфрамфосфатных стеклах по данным статической магнитной восприимчивости.

Как было показано в разделе 4.1.4., метод ЭПР для вольфрамфосфатных стекол с содержанием WO_3 более 10% дает концентрацию парамагнитных центров W^{5+} , которая значительно меньше концентрации восстановленных атомов вольфрама, полученной химическим анализом. Интенсивность линии ЭПР ионов W^{5+} при этом значительно зависит от температуры и ее нельзя использовать для

определения истинной концентрации парамагнитных центров. С целью выяснения природы центров окраски, ответственных за полосу поглощения межвалентного переноса (имеются ли неспаренные электроны) и определения их концентрации проводились измерения статической магнитной восприимчивости стекол систем $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$ и $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$ и для цинкофосфатного стекла с 1 мол. % WO_3 . Все эти стекла по данным химического анализа содержат в значительном количестве восстановленные ионы вольфрама, чтобы их можно было исследовать методом статической магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость измерялась при температурах от 100 до 300 К методом Фарадея (см. разд. 2).

На рис. 5.6. представлены зависимости удельной магнитной восприимчивости от обратной температуры для цинкофосфатного стекла с 1 мол. % WO_3 (кривая 1) и стекло системы $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$ с 50 (кривая 2) и 60 мол. % WO_3 (кривая 3). Видно, что в исследованной области температур хорошо выполняется закон Кюри. Это справедливо также для всех других исследованных стекол, не зависимо от содержания триоксида вольфрама в них. Используя постоянные Кюри, определенные из наклона прямых χ от $1/T$, определялась концентрация парамагнитных центров. Для эффективного магнитного момента можно пользоваться значением, использованным уже для аморфных пленок триоксида в разделе 5.4, так как ионы W^{5+} имеют в этих соединениях близкие ЭПР параметры. В таблице 5.3. представлены концентрации парамагнитных центров W^{5+} , полученные методом ЭПР, методом химического анализа и методом статической магнитной восприимчивости для исследованных стекол. Из сравнения представленных результатов видно, что концентрация парамагнитных центров, определенная из магнитной восприимчивости, удовлетворительно коррелирует с результатами химического анализа. То-

Таблица 5.3.

Концентрации восстановленных ионов вольфрама
вольфрамфосфатных стекол, определенные методами
ЭПР, химического анализа и магнитной восприимчивости

Номер состава (составы смотр. табл. 2.2.)	$N_{\text{ЭПР}}$ $10^{-19}, \text{см}^{-3}$	$N_{\text{хим.ан.}}$ $10^{-19}, \text{см}^{-3}$	$N_{\text{магн.воспр.}}$ $10^{-19}, \text{см}^{-3}$
W - 10	1,07	1,05	1,1
- 20	1,05	2,15	2,0
- 30	0,84	5,05	5,2
- 40	0,67	6,45	6,4
- 50	0,59	6,00	6,3
WA - 10	0,39	0,40	0,4
- 20	0,70	1,07	1,0
- 30	0,78	1,97	2,1
- 40	0,67	2,88	3,0
- 50	0,50	2,95	3,5
- 60	0,29	2,92	3,2

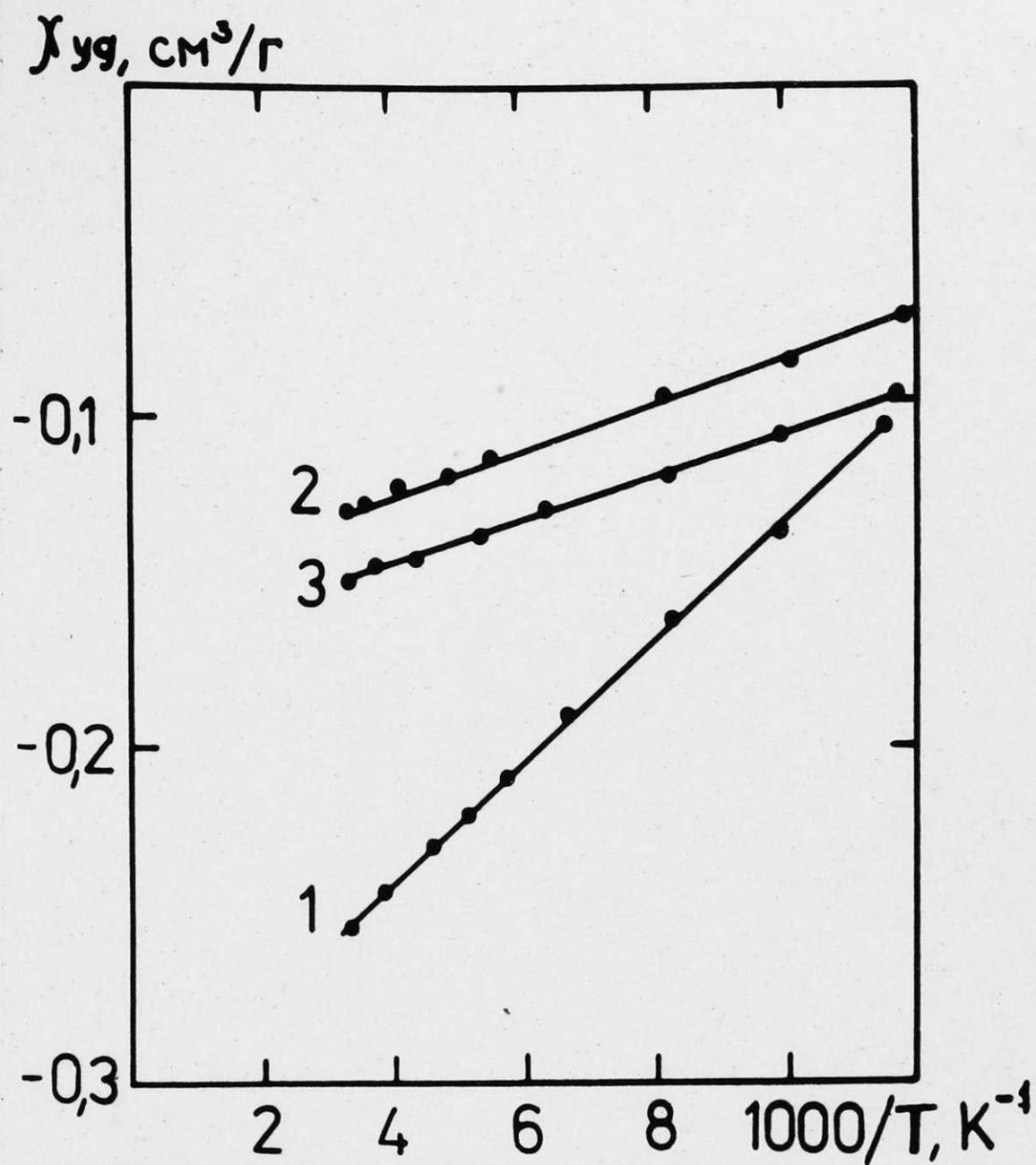


Рис. 5.6. Зависимость удельной статической магнитной восприимчивости от обратной температуры для цинкофосфатного стекла с 1 мол. WO_3 (1) и стекло системы $WO_3 - Al(PO_3)_3 - SiO_2$ с 50 мол.% WO_3 (2) и 60 мол.% WO_3 (3).

лько в некоторых случаях химический анализ дает немного меньшие значения. Это, очевидно, можно объяснить неконтролируемым окислением раствора стекол при химическом анализе.

Из полученных результатов можно заключить, что центрами окраски, ответственными за интенсивную широкую полосу поглощения вольфрамфосфатных стекол при 0,5 - 3,0 эВ, ответственны локализованные на вольфраме электроны (ионы W^{5+}).

5.3. Выводы

1. Стехиометрический кристаллический триоксид вольфрама является слабым диамагнетиком с удельной магнитной восприимчивостью $-0,000 \pm 0,001 \text{ см}^3/\text{г}$. При охлаждении монокристаллов до температуры 230 К магнитная восприимчивость скачкообразно возрастает на 1,5%. Этот скачок связан со структурным фазовым переходом триклинный - моноклинный (II) WO_3

2. Большое значение модуля отношения ванфлековского парамагнетизма к Ланде-венновскому диамагнетизму свидетельствует о сильно выраженном ковалентном характере химической связи в WO_3

3. Восстановленные кристаллические оксиды WO_{3-x} ($0 < x \leq 0,25$) с ростом x из слабых диамагнетиков постепенно становятся слабыми парамагнетиками. Рост парамагнетизма обусловлен свободными делокализованными электронами.

4. Крупнозернистые поликристаллические пленки триоксида вольфрама являются диамагнетиками и их магнитная восприимчивость не зависит от температуры. С окраской пленок диамагнетизм уменьшается за счет появления парамагнетизма делокализованных в зоне проводимости электронов.

5. Аморфные и мелкодисперсные поликристаллические пленки триоксида вольфрама, а также вольфрамфосфатные стекла триокси-

да вольфрама при окрашивании имеют по закону Кюри меняющуюся магнитную восприимчивость, обусловленную локализованными на вольфраме электронами.

6. Для аморфных и мелкодисперсных поликристаллических пленок триоксида вольфрама из магнитных измерений полученные значения сил осцилляторов оптических переходов (0,6 и 0,7) характерны для механизма поглощения света межвалентным переносом электронов.

Г Л А В А 3

ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И КИНЕТИКА ОКРАШИВАНИЯ
ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА6.1. Проблема выбора моделей центров окраски и степень
локализации электронов

Приведем кратко наиболее достоверные результаты экспериментов по исследованию триоксида вольфрама, необходимые для выявления модели электрохромных центров окраски в этом материале.

Аморфные пленки WO_3 построены из деформированных WO_6 -октаэдров, часть из которых содержит одну короткую немостиковую связь $W=O$ и молекулу воды в первой координационной сфере; в объеме пленок WO_6 -октаэдры объединены в кластеры небольших размеров, которые посредством мостиковых $W-O-W$ связей и молекул воды образуют пористую структуру пленки с двумя объемными сетками различной природы - электроннопроводящую из WO_6 -октаэдров и протонно проводящую из связанных молекул воды, адсорбированных в порах между кластерами; в окрашенных различными способами пленках наблюдается сигнал ЭПР ионов W^{5+} , интенсивность которого пропорциональна степени окраски пленок; в оптическом спектре поглощения окрашенных различными способами пленках WO_3 выявляется интенсивная полоса при 1,3 эВ с асимметрией в сторону больших энергий и шириной около 1,2 эВ; интенсивность сигнала ЭПР ионов W^{5+} сильно зависит от температуры; форма и интенсивность полосы оптического поглощения почти не меняется в широком температурном интервале; сигнал ЭПР ионов W^{5+} неэлементарный - выделяются линии от ионов W^{5+} в двух типах центров.

Вольфрамфосфатные стекла с большим содержанием WO_3 построены из WO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров, сопряженных между собой

в основном вершинами и сосредоточенных в отдельных областях ликви-
ций; WO_6 -октаэдры характеризуются присутствием коротких немос-
тиковых связей кислорода $W=O$; при восстановлении стекол в
них появляется сигнал ЭПР ионов W^{5+} и асимметричная полоса пог-
лощения в спектре оптического поглощения при 1,3 эВ; температур-
ная зависимость сигнала ЭПР и полосы оптического поглощения ана-
логичны случаю аморфных пленок.

Вольфрамфосфатные стекла с небольшим содержанием WO_3 пос-
троены из сетки PO_4 -тетраэдров, содержащей изолированные WO_6
октаэдры с немостиковыми короткими связями $W=O$; в восстанов-
ленных стеклах существуют ионы W^{5+} , дающие асимметричный сиг-
нал ЭПР с Больцмановской зависимостью интенсивности от темпе-
ратуры; в оптическом спектре характерно присутствие малоинтен-
сивных полос с максимумами при 1,3 и 3,3 эВ.

Мелкозернистые поликристаллические пленки WO_3 характери-
зуются ориентированным строением микрокристаллов из WO_6 -октаэ-
дров, связанных вершинами; межзеренные границы микрокристаллов
(или переходные области между ними) характеризуются присутствием
 WO_6 -октаэдров с концевыми связями немостиковых атомов кисло-
рода; в оптическом спектре поглощения наблюдается широкая асим-
метричная полоса с максимумом при 0,3 эВ; до температур 20 К сиг-
нал ЭПР наблюдать не удается.

Крупнозернистые поликристаллические пленки WO_3 и кристалл
 WO_3 построены из WO_6 октаэдров, связанных между собой вер-
шинами в частицах большого размера; стабильного сигнала ЭПР от
ионов W^{5+} наблюдать не удается; в оптическом спектре поглощения
выявляется возрастающее в сторону меньших энергий поглощение с ха-
рактерной зависимостью $\alpha \sim \lambda^n$, где $2 < n < 3$, свидетельст-
вующее о поглощении света на зонных носителях заряда.

Статическая магнитная восприимчивость вольфрам-кислородных соединений указывает на присутствие парамагнитных (локализованных) электронов в окрашенных аморфных и мелкодисперсных поликристаллических пленках WO_3 и вольфрамфосфатных стеклах; в вольфрамфосфатных стеклах с большим содержанием WO_3 , концентрация парамагнитных центров, определенная методом ЭПР, меньше, чем полученная из магнитной восприимчивости и химического анализа; в стеклах с малым содержанием WO_3 магнитная восприимчивость дает концентрацию парамагнитных центров (ионов W^{5+}), совпадающую с определенной методом ЭПР; восстановленные поликристаллы WO_{3-x} имеют парамагнетизм делокализованных зонных электронов.

Электропроводность рассмотренных соединений является наиболее дискуссионным вопросом в многих экспериментальных работах из-за существования значительной ионной проводимости в них (в аморфных пленках [195], в стеклах [199], в поликристаллах и кристаллах WO_3 , легированных атомами H, Li, Na [23, 34]). В аморфных пленках WO_3 и вольфрамфосфатных стеклах предполагается прыжковый электронный механизм проводимости [196, 240] с энергиями активации порядка 0,1 – 1,0 эВ (в зависимости от степени восстановления материалов), когда в поликристаллических пленках и кристалле WO_3 – зонный механизм проводимости (поляроны малого или большого радиуса [142, 129], свободные носители в зоне проводимости [142]), пертурбированный рассеянием на локализованных примесях или фононах.

Атомы молибдена в вольфрамкислородных соединениях изоморфно замещают вольфрам и выступают в роли парамагнитных зондов (ионы Mo^{5+}) с более глубокой потенциальной ямой для локализации электрона (из-за меньшего радиуса $4d$ электронной волновой функции); методом ЭПР локализация электронов на молибдене и образование ионов Mo^{5+} наблюдается во всех исследованных соединениях;

для аморфных пленок WO_3 в спектре ЭПР наблюдаются ионы Mo^{5+} в двух типах парамагнитных центров (аналогичных ионам W^{5+}); в оптическом спектре поглощения вольфрамнокислородных соединений с примесью молибдена наблюдаются полосы поглощения, максимумы которых сдвинуты в сторону больших энергий по сравнению с безпримесными соединениями.

Приведенный экспериментальный материал позволяет выбрать следующие модели центров окраски в вольфрамнокислородных соединениях (рис. 3.1.).

3.1.1. Изолированные WO_6 -октаэдры

В вольфрамфосфатных стеклах с малой концентрацией WO_3 существуют изолированные деформированные октаэдры, восстановление которых создает парамагнитные ионы W^{5+} ($5d^1$). Октаэдры аксиально деформированы присутствием коротких связей концевых кислородов и в оптических спектрах поглощения наблюдаются внутрицентровые $d-d$ переходы при энергиях при 1,6 и 3,8 эВ [217] из-за переходов между расщепленными $5d$ -уровнями в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле кислородных лигандов (рис. 3.1 (а)). Электроны полностью локализованы на ионах W^{5+} и не участвуют в электронной проводимости стекол, хотя волновые функции $5d^1$ электрона имеют большую распространенность, но расстояние между октаэдрами в фосфатной матрице стекла столь большие, что перекрытие волновых функций вольфрама не происходит. Измерения ЭПР и статической магнитной восприимчивости позволяют определить концентрации ионов W^{5+} и поскольку форма полос оптического поглощения близка к гауссовой, можно определить силу осциллятора $d-d$ переходов, воспользовавшись формулой Смакулы в виде [144] :

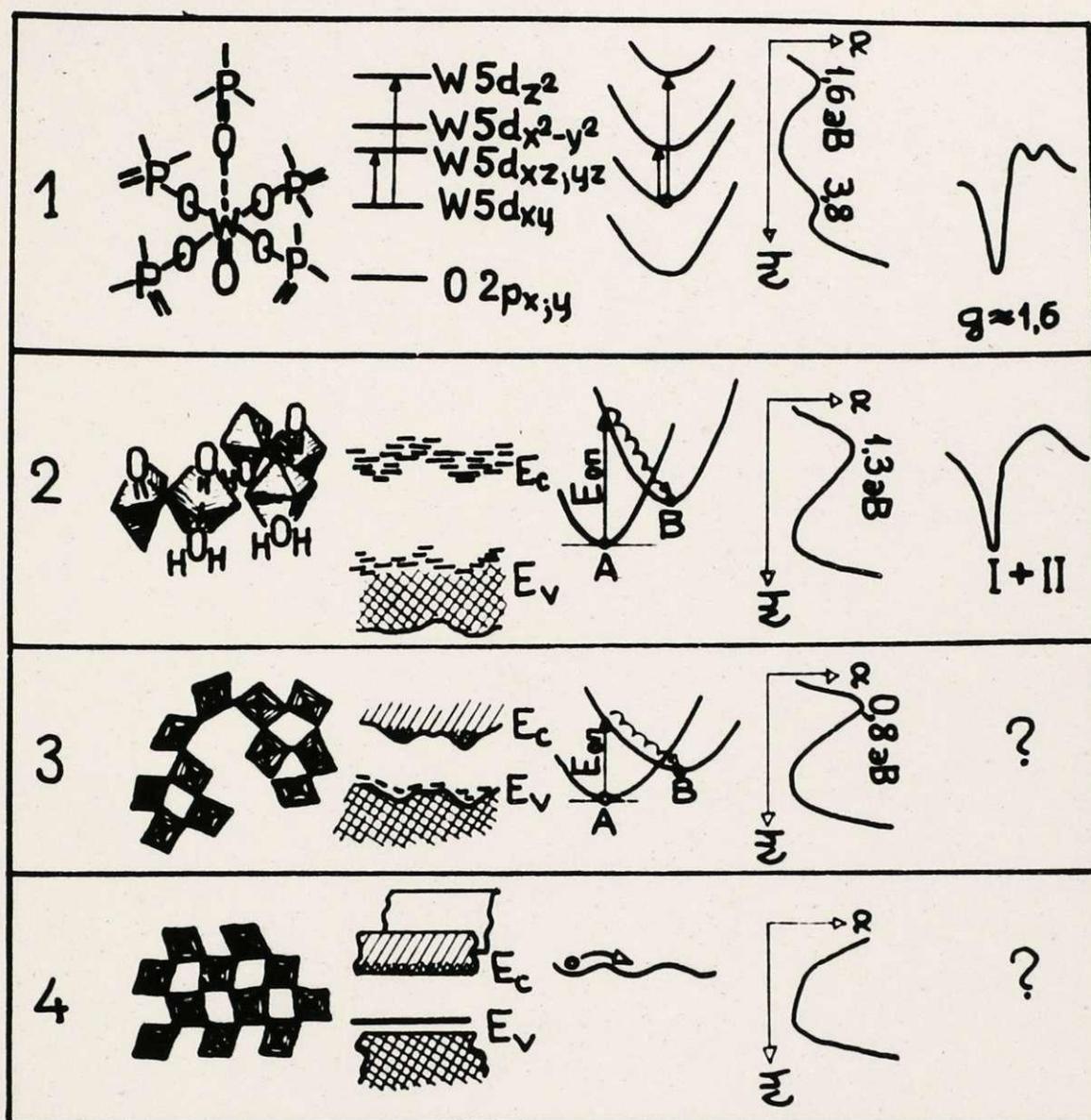


Рис. 6.1. Разные механизмы локализации электрона в WO_3 в зависимости от его строения: I - вольфрамфосфатные стекла с малой концентрацией WO_3 , 2 - аморфные пленки WO_3 и вольфрамфосфатные стекла с большой концентрацией WO_3 , 3 - мелкозернистые кристаллы WO_3 , кристалл WO_3 - 4.

$$Nf = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_m \cdot W_{1/2}, \quad (6, I)$$

где N - концентрация центров (см^{-3}), f - сила осциллятора, n - коэффициент преломления, α_m - коэффициент поглощения в максимуме полосы (см^{-1}), $W_{1/2}$ - полуширина полосы (эВ). Соответственно для полосы при 1,6 эВ получаем $f = 3 \cdot 10^{-4}$, а для полосы при 3,8 эВ - $f = 2 \cdot 10^{-4}$, что является хорошим совпадением со значением силы осциллятора, предвиденной теорией поля лигандов [234] для внутрицентровых $d-d$ переходов, разрешенных из-за пониженной симметрии лигандного окружения (отсутствие центра симметрии и участие нецентросимметричных колебаний в оптическом переходе).

6.1.2. Связанные между собой WO_6 -октаэдры в вольфрам-фосфатных стеклах с большим содержанием WO_3 и пленках WO_3

Связывание WO_6 -октаэдров вершинами (мостиковые $W-O-W$) связи) достаточно для осуществления эффективного перекрытия между $5d$ - орбиталями вольфрамов [101]. Рассматривая механизмы, выдвинутые для интерпретации окрашивания аморфных пленок WO_3 [144, 147, 217, 240], видно, что предпочитается локализация инжектированного электрона на $5d$ орбитали иона W^{6+} . В таком случае в материале содержатся разнозарядные ионы вольфрама (W^{5+} и W^{6+}) во взаимосвязанных WO_6 -октаэдрах (рассматривается только случай средней и малой степени окрашивания). Степень де-локализации $5d^1$ электрона (вероятность его нахождения на соседнем узле W^{6+}) оценивается квадратом параметра перекрывания $5d$ волновых функций соседних атомов вольфрама ξ^2 , который входит в выражение силы осциллятора таких переходов [149]:

$$f = 0,09(E_{opt})D^2, \quad (6.2)$$

где E_{opt} - положение максимума полосы поглощения; D - дипольный

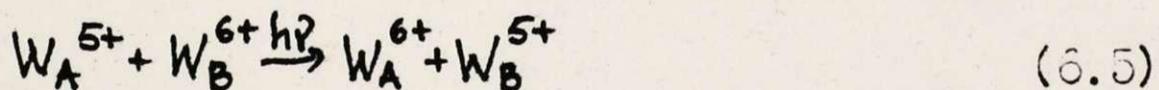
момент перехода:

$$D = \sqrt{z_0} \xi \cdot R, \quad (6.3)$$

где z_0 - число ближайших одинаковых соседей W^{6+} , R - расстояние между ближайшими соседями вольфрама. В настоящей модели (так называемый межвалентный переход с переносом заряда - МПЗ) рассматривается существование набора одинаковых или малоразличающихся узлов W^{6+} , на каждом из которых возможна локализация введенного электрона, т.е. каждый ион W^{6+} представляется потенциальной ямой для электрона. Степень делокализации такого электрона ξ^2 в случае аморфных пленок WO_3 и вольфрамфосфатных стекол с большим содержанием WO_3 в [144, 217] оценивается порядка 1%, т.е. является низкой. Условия локализации электронов могут создаваться деформацией зоны $5d$ состояний потенциалом разупорядочения аморфного вещества U_D . Если $U_D > J$, где J - ширина нижней зоны $5d$ -состояний, тогда условие локализации выполнено. Ширину зоны J можно определить из выражения [241]:

$$J = 2 z_0 I_0 \exp(-\alpha R), \quad (6.4)$$

где $I_0 = \alpha^3 V_0 U_0$, α - обратный радиус локализации электрона, V_0 - объем $5d$ волновой функции, U_0 - глубина потенциальной ямы на узле W^{6+} . В случае WO_3 оценки дают $J \leq 0,1$ эВ, что сравнимо с U_D , который пропорциональный U_0 . В оптическом поглощении полоса при 1,3 эВ соответствует переносу электрона от одного локализованного состояния к соседнему (рис. 6.1 (б)):



Такой перенос осуществляется без излучения поглощенного кванта света, и возбужденный электрон релаксирует к основному состоянию нового узла локализации излучением фононов. Следовательно, в механизме оптического переноса электрона требуется эффективное

электрон-фононное взаимодействие в системе. Известно [242], что WO_3 является материалом, характеризующимся сильным электрон-фононным взаимодействием (константа электрон-фононной связи $\gamma = 5$), что побудило авторов [142] защищать поляронный механизм поглощения проводимости в аморфных и поликристаллических пленках WO_3 . Несомненно, что поляризация атомного окружения WO_6 октаэдра локализованным электроном имеет место, этот эффект нельзя считать единственной причиной локализации.

Степень делокализации $5d^1$ электрона в рамках представленной модели МПЗ получается низкой — около 1%, однако сильная температурная зависимость ЭПР сигнала ионов W^{5+} от температуры и малое значение глубины потенциальной ямы на узле W^{6+} (0,1 эВ, хотя присутствие разупорядочения несомненно увеличивает это значение) свидетельствует о более высокой степени делокализации $5d^1$ электрона в аморфных пленках WO_3 и вольфрамфосфатных стеклах с большой концентрацией WO_3 .

В мелкозернистых поликристаллических пленках WO_3 окрашивание ведет к появлению полосы поглощения при 0,8 эВ, подобной полосе при 1,3 эВ в аморфных пленках WO_3 . Свидетельствует, и полосу 0,8 эВ можно приписывать МПЗ. Невозможность детектирования сигнала ЭПР от ионов W^{5+} до температур 20 К в поликристаллических пленках указывает на еще более высокую степень делокализации $5d^1$ электрона (локализацию электронов показывает статическая магнитная восприимчивость). Поскольку степень делокализации прямо пропорциональна силе осциллятора (см. зависимость (3.2) и (3.3)), то выше приведенные рассуждения означают, что сила осциллятора полосы МПЗ поликристаллической пленки WO_3 при 0,8 эВ выше, чем для полосы МПЗ аморфной пленки WO_3 при 1,3 эВ, что находится в хорошем согласии с экспериментом (см. гл. 5 — для полосы при 0,8 эВ

$f = 0,7$, а для полосы при $I,3 \text{ эВ} - 0,3$). Аналогичный вывод получается из модели т.н. ЛКС [150,151]. Авторы [150] предложили модель сильного фононного взаимодействия двухцентровой системы, позволяющую рассчитать профиль полосы межевалентного поглощения. Однако прямое использование этой модели в случае WO_3 затруднено из-за недостаточно исследованного электрон-фононного взаимодействия в этом материале. В рамках статической модели (без учета фононного взаимодействия) авторы работы [150] получили выражение для оценки степени делокализации электрона на одном атоме двух-электронной системы:

$$\alpha_d = \frac{4 \cdot 24 \cdot 10^{-4} \epsilon_{\max} \cdot \Delta V_{1/2}}{\gamma_{\max} \cdot R^2}, \quad (3.3)$$

где R - расстояние между центральными атомами в системе в А ,
 ϵ - диэлектрический коэффициент экстинкции межевалентного перехода,
 $\Delta V_{1/2}$ и γ_{\max} соответственно полуширина и энергия положения максимума полосы межевалентного перехода в одинаковых единицах измерения. Хотя численные значения степени делокализации из (3.3) получаются абсурдно малыми (что отмечено также авторами [150]), для качественного анализа эта зависимость пригодна. Видно, что уменьшение расстояния между центральными атомами системы, а также перемещение полосы межевалентного переноса в сторону меньших энергий ведет к росту степени делокализации. Относительно WO_3 , в котором сдвиг полосы МПЗ в сторону меньших энергий при переходе от аморфного к поликристаллическому состоянию (см. гл. 4), можно заключить, что степень делокализации $5d^1$ электрона на ионе W^{5+} больше в поликристаллическом состоянии по сравнению с аморфным. Этот вывод кажется естественным, если учитываются результаты исследований строения различных пленок WO_3 (см. гл. 3) - переход к поликристаллическому состоянию WO_3 сопровождается увеличением размеров структурных единиц, построенных из WO_6 - октаэдров, степень деформации которых меньше по сравнению с аморфным WO_3 .

3.1.3. Связанные между собой вершинами WO_6 -октаэдры в кристалле WO_3

Отличительной особенностью вышерассмотренных поликристаллических пленок WO_3 является небольшой размер зерен и сравнительно большая поверхность межзеренных границ. Продолжительная термическая обработка материала ведет к росту размера зерен. Соответственно, в электронных свойствах материала проявляются свойства, характерные кристаллу WO_3 - наличие малодеформированной зоны проводимости.

Окрашивание WO_3 введением водорода или одновалентных металлов или созданием дефицита кислорода проявляется как заполнение зоны проводимости электронами (рис. 3.1. (в)). Этим объясняется электронная проводимость [129], оптическое поглощение [141, 142] и магнитная восприимчивость окрашенного WO_3 (см. разд. 5). В общем виде поглощение описывается модифицированной теорией ДрUDE для поглощения на свободных зонных носителях заряда [185]. В классической теории для плазмы свободных электронов поглощение описывается следующим выражением:

$$\alpha = \frac{\omega_p^2 \tau}{nc(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (3.7)$$

где частота плазменного резонанса ω_p

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}, \quad (3.8)$$

где m^* - эффективная масса электрона (постоянная величина для определенной степени окрашивания WO_3), τ - время релаксации носителей заряда, ω - частота падающего света, n - коэффициент преломления света, c - скорость света, N - число Авогадро, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. Время релаксации является функцией рассеяния зонных носителей заряда на фононах или ионизированных дефектах (примеси одновалентных металлов, структуры

сдвиговых плоскостей в кристалле WO_3).

Рассуждения относительно степени делокализации носителей заряда, проведенные выше (п.п. 3.1, 3.2), в кристалле WO_3 не в состоянии объяснить физические свойства, поскольку носители заряда — электроны заполняют мало пертурбированную зону проводимости и каждый зонный электрон одинаково принадлежит всем атомам решетки. Оценка силы осциллятора оптического перехода типа (3.7) затруднительна, поскольку зависимости (3.1) и (3.3) выведены для случая явно выраженных полос. Кроме того, в случае малопрозрачных кристаллов WO_3 , более разумно перейти к так называемому показателю поглощения $k = 4\pi/\alpha\lambda$ и коэффициенту преломления n :

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3.9)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — реальная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

3.1.4. Реализация различной степени локализации носителей заряда в одном образце WO_3

В физике неупорядоченных веществ важное место занимает проблема реализации постепенного изменения какого-либо одного параметра материала, остальные оставляя неизменными. Понятно, что невозможно повторить структуру аморфного вещества с точностью расположения всех атомов и связей. Поскольку такой параметр, как степень делокализации носителей заряда, в вольфрам-кислородных соединениях определяется структурой соединения, важно получить сопоставляемые образцы разно-упорядоченного WO_3 . Это удается реализовать одно-разовым напылением WO_3 в вакууме на подложку, наг-

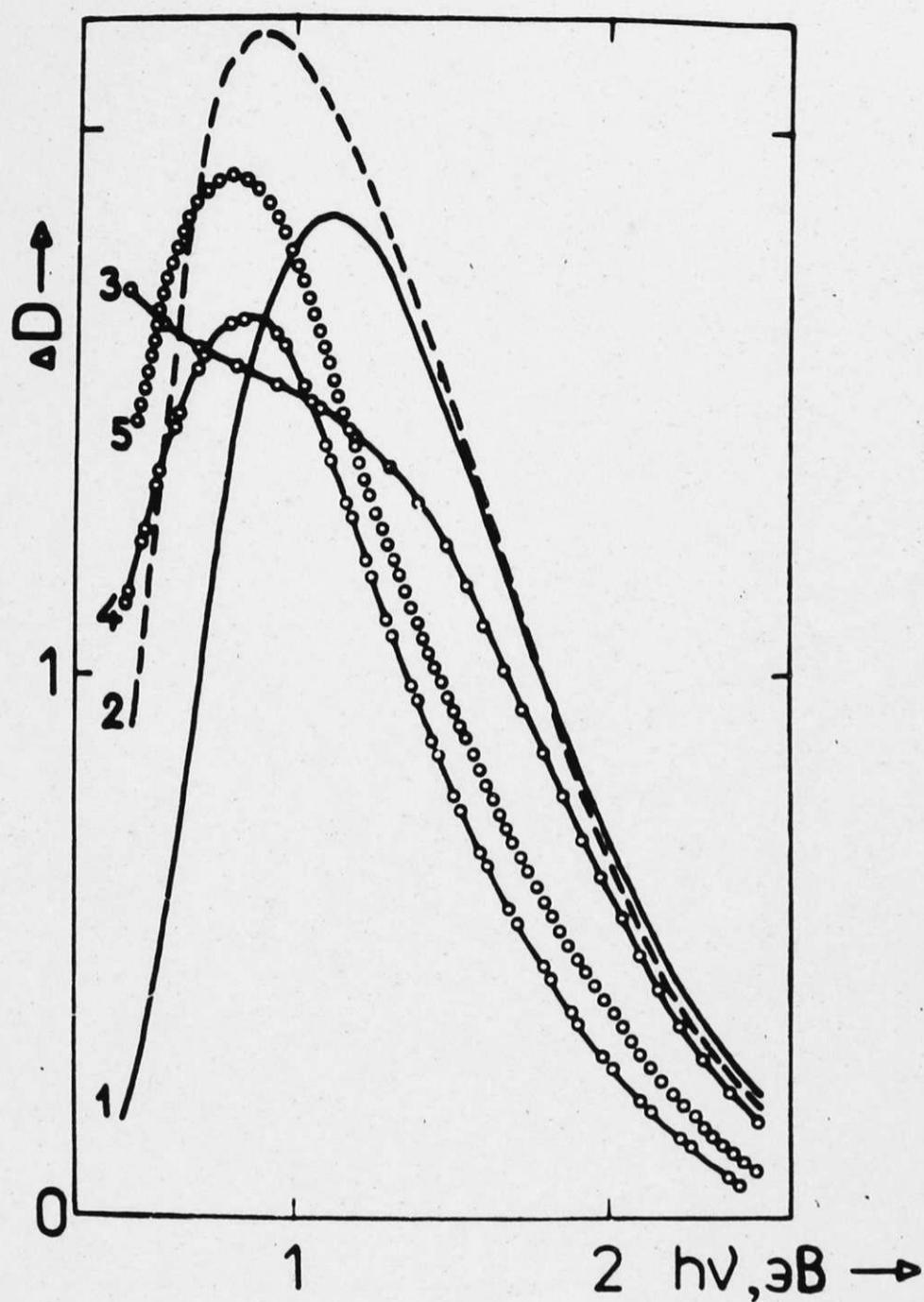


Рис. 6.2. Наведенная оптическая плотность разноупорядоченной пленки WO_3 , полученной на подложке с температурным градиентом (20 K/cm). Кривые 1 и 2 соответствуют аморфному состоянию, кривая 2 — крупнозернистому — и кривые 4 и 5 — мелкозернистому поликристаллическому состоянию.

ретуэ с градиентом температуры. Как показали структурные исследования, пленка WO_3 , напыленная ^{на} подложку с градиентом температуры, имеет аморфные и разноупорядоченные поликристаллические области. Четко видно, что окрашивание такой пленки УВ светом в парах этансала ведет к росту поглощения как аморфных, так и поликристаллических областей (рис. 6.2) в виде полос с максимумами при 1,3 и 0,8 эВ, соответственно. Как было отмечено выше, присутствие таких полос связывается с различной степенью локализации электрона на узле W^{6+} : в аморфном состоянии оно больше чем в поликристаллическом.

3.2. Связь локализации носителей заряда в WO_3 с электрохромной эффективностью

На основе электрохромных аморфных и поликристаллических пленок WO_3 создаются модуляторы света, пассивные дисплеи, экраны информации и т.д. [176, 185]. В основном различают электрохромные системы двух видов:

а) с жидким протонным электролитом - $In_2O_3/WO_3/$
электролит/ противоэлектрод;

б) с твердым протонным электролитом - $In_2O_3/WO_3/SiO_2/Au$

В так называемом "жидком" электрохромном элементе (ЖЭХЭ) в качестве протонного электролита использовалась С, I и серная кислота, а противоэлектрода - гладкая пластина Pt. Твердотельные электрохромные элементы (ТЭХЭ) получались полностью вакуумным нанесением тонких пленок, и общая толщина ТЭХЭ не превышала 2 мкм.

Приложение напряжения полярностью "-" к электроду In_2O_3/WO_3 и "+" к электроду Au (или Pt) ведет к окрашиванию ТЭХЭ (или ЖЭХЭ). Приложение напряжения обратной полярности ведет к обес-

цвечиванию их. На рис. 6.3. приведены характеристики ТЭХЭ во время медленной развертки напряжения окрашивания обесцвечивания. Как видно, заряд, инжектированный в ТЭХЭ во время окрашивания, при обесцвечивании удаляется не полностью. На обратимость такого процесса влияют такие факторы, как свойства пленки WO_3 , свойства твердого электролита SiO_x , природа и электрохимические реакции на электроде Au. Подробнее физические основы работы ТЭХЭ рассмотрены в работах [184, 225].

На рис. 6.3. заметно, что кривые $\Delta Q(u)$ и $T(u)$ близки по форме. Это понятно, поскольку один из электродов In_2O_3/WO_3 участвует в процессе токопереноса, и меняет свои свойства, в том числе и светопропускание. Существует однозначная связь между наведенной оптической плотностью ΔD и зарядом, инжектированным (экстрагированным) в пленку [176, 185, 144] :

$$\Delta D = K \Delta Q, \quad (6.10)$$

где коэффициент пропорциональности K характеризует электрохромную эффективность. С учетом формулы Смакулы можно заметить, что $K = Af$, где A — параметр, характеризующий электрохромный материал (WO_3); f — сила осциллятора оптического перехода (см. разд. 6.1.1. и 6.1.2.). Вышеприведенные значения f позволяют оценить наибольшую достижимую электрохромную эффективность пленок WO_3 — порядка $600 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Однако до сих пор известные ЖЭХЭ и ТЭХЭ обладают значениями эффективности, не превышающей $120 \text{ см}^2/\text{Кл}$. [144, 176, 185, 243]. Наши исследования показали, что для повышения электрохромной эффективности следует:

а) совершенствовать конструкцию ТЭХЭ (см. рис. 6.4, на котором отображен элемент, подвергнутый частому пробоям и с большими токами утечки из-за существования краевых эффектов в областях перекрытия разных составляющих пленок ТЭХЭ) (а) и элемент, для которого упомянутые выше недостатки частично устранены — пирамидообразный (б)

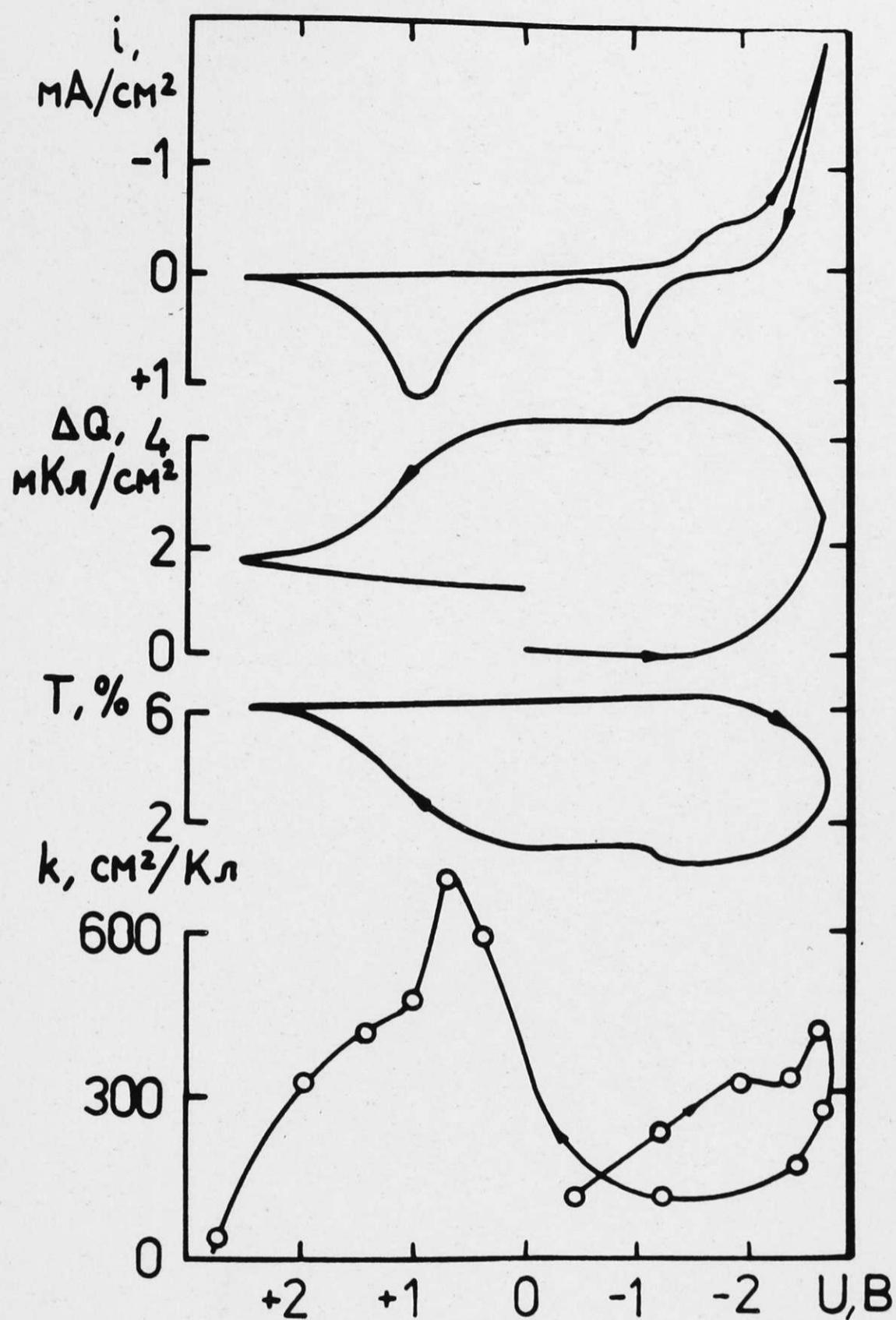


Рис. 6.3. Характеристики ТЭХЭ во время цикла окрашивания - обесцвечивания: ток (i), инжектированный заряд (ΔQ), светопропускание (T) и дифференциальная эффективность (k). Скорость развертки напряжения - 50 мВ/с.

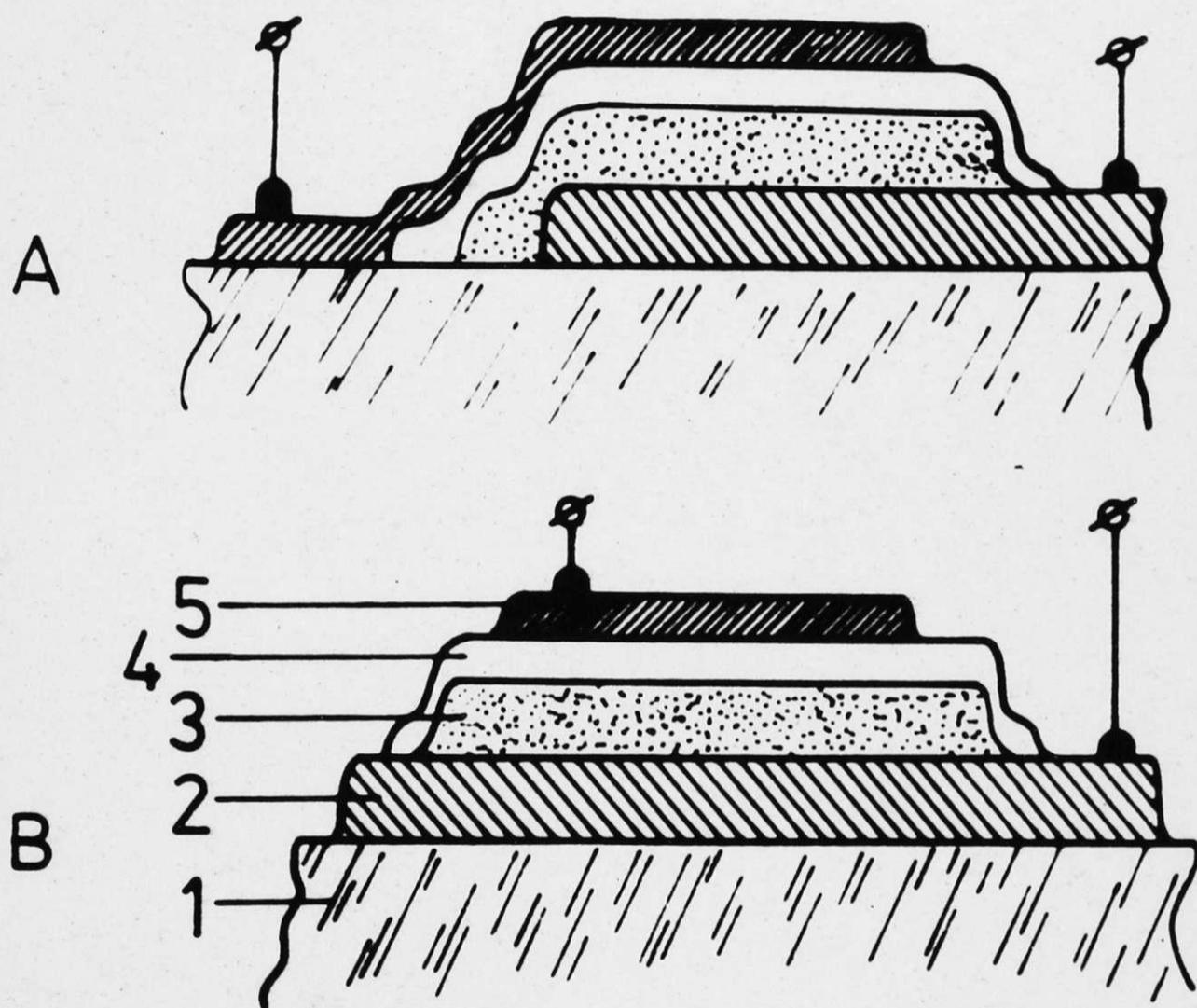


Рис. 6.4. Два вида ТЭХЭ: А - обычная конструкция; В - пирамидообразная конструкция. 1 - стеклянная подложка; 2 - пленка In_2O_3 ; пленка WO_3 - 3; 4 - пленка SiO_2 ; полупрозрачная пленка Au - 5.

б) искать оптимальный состав и структуру электрохромной пленки, например, использовать ТХЭ на основе мелкозернистых поликристаллических пленок WO_3 , для которых значения сил осциллятора наивысшие, или устранить примесь молибдена в пленке (см. ниже).

Приведенная на рис. 3.3. кривая зависимости дифференциальной эффективности $k(u)$ от напряжения развертки, показывает, что для пирамидообразного ТХЭ достигаются максимальные значения эффективности (однако, средняя эффективность $k_{ср} \approx 300 \text{ см}^2/\text{Кл}$).

3.3. Роль примеси молибдена на электрохромную эффективность пленок WO_3

Максимум наведенного поглощения аморфных и мелкодисперсных поликристаллических пленок сдвинут в сторону ближнего ИК района света при 1,5 и 0,8 эВ соответственно (см. разд. 4), что не совпадает с максимумом чувствительности зрения человека (2,2 эВ). В аморфных пленках MoO_3 , также обладающих эффектом электроокрашивания [176, 185], максимум наведенного поглощения незначительно сдвинут в сторону видимой области света (1,5 эВ).

Однако введение в триоксид вольфрама небольшого количества MoO_3 (несколько весовых %) ведет к появлению МПЗ между ионами Mo^{5+} и W^{5+} , что проявляется в виде полосы оптического поглощения при 2,1 эВ (см. разд. 4) – совпадающей с областью максимальной чувствительности человеческого зрения. Системы $WO_3 \cdot MoO_3$ исследовались в аморфном [193] и в кристаллическом [194] состояниях и отмечались их достоинства по сравнению с чистым WO_3 . Однако определения значения силы осциллятора оптического перехода

$Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$ (см. разд. 4) показали, что этот переход обладает меньшей вероятностью по сравнению с переходами $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$, т.е. материал $WO_3(Mo)$ будет обладать пониженным

значением электрохромной эффективности по сравнению с WO_3 без примеси Mo. Исследования показали, что испарение WO_3 из молибденового испарителя дает концентрацию молибдена в аморфной пленке WO_3 порядка 0,5 мол.% (что заметно влияет на электрохромную эффективность пленок).

Электроокрашивание исследовалось в ТЭХЭ на основе аморфных пленок WO_3 с примесью MoO_3 в разных концентрациях (1, 2 и 10 мол.%). На кривых зависимости светопропускания ТЭХЭ от приложенного напряжения (рис. 3.4) заметно, что увеличение концентрации Mo в пленке WO_3 ведет к уменьшению максимальной степени окрашивания и к увеличению остаточного наведенного поглощения. Последнее явление особенно выражено в ЖЭХЭ на основе пленок WO_3 (10 мол.% MoO_3), где примесь Mo ведет также к заметному росту времени сокращения окрашенного состояния пленок. Присутствие Mo в аморфных пленках WO_3 уменьшает электрохромную эффективность примерно два раза (рис. 3.5): если ТЭХЭ на основе пленки WO_3 без примеси Mo обладает средней эффективностью $200 \text{ см}^2/\text{Кл}$, то примесь MoO_3 1 мол.% уменьшает это значение до $110 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Также скорость окрашивания в импульсном режиме меньше для пленок ТЭХЭ с примесью молибдена (рис. 6.7).

Следовательно, несмотря на достоинства Mo в пленках WO_3 как ЭПР зонда центров окраски и удачное место положения полосы поглощения пленок с примесью молибдена при 2,1 эВ, в практических ТЭХЭ и ЖЭХЭ присутствие Mo в пленках WO_3 не желательно.

С физической точки зрения вышеприведенные явления присутствия Mo в пленках WO_3 (высокий уровень остаточного наведенного поглощения, меньшие электрохромные эффективности, меньшие скорости окрашивания - обесцвечивания) объясняется тем, что молибден имеет меньший радиус $4d$ - волновой функции, чем вольфрам ($5d$), и

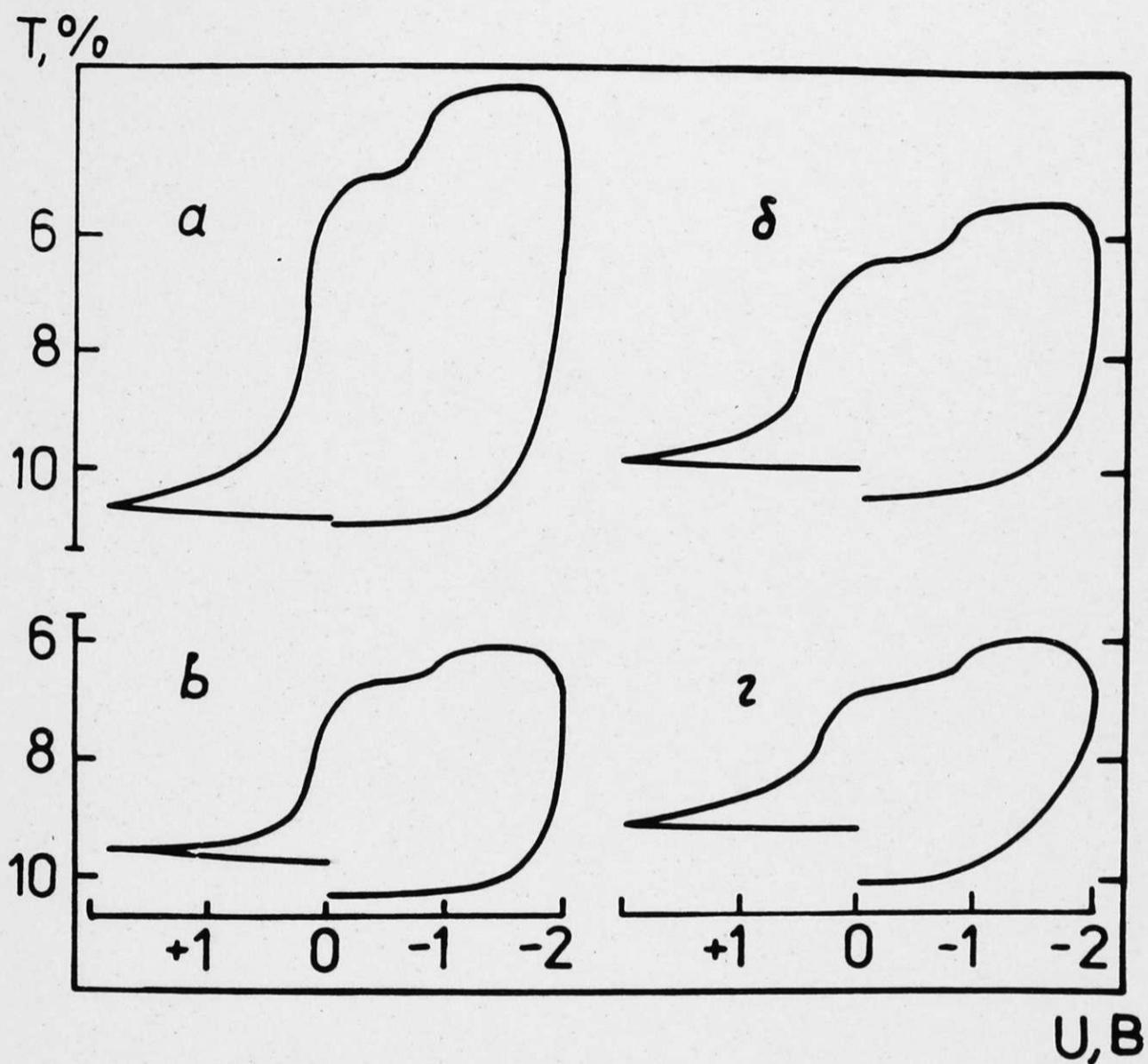


Рис. 6.5. Цикл окрашивания - обесцвечивания для ТЭХЭ на основе пленок WO_3 с разной концентрацией примеси Мо:
 а) - 100 % WO_3 ; б) - 99 : 1 ($WO_3 \cdot MoO_3$ в мол. %); в) - 98 : 2; г) - 90 : 10 .
 Скорость развертки напряжения 50 мВ/с.

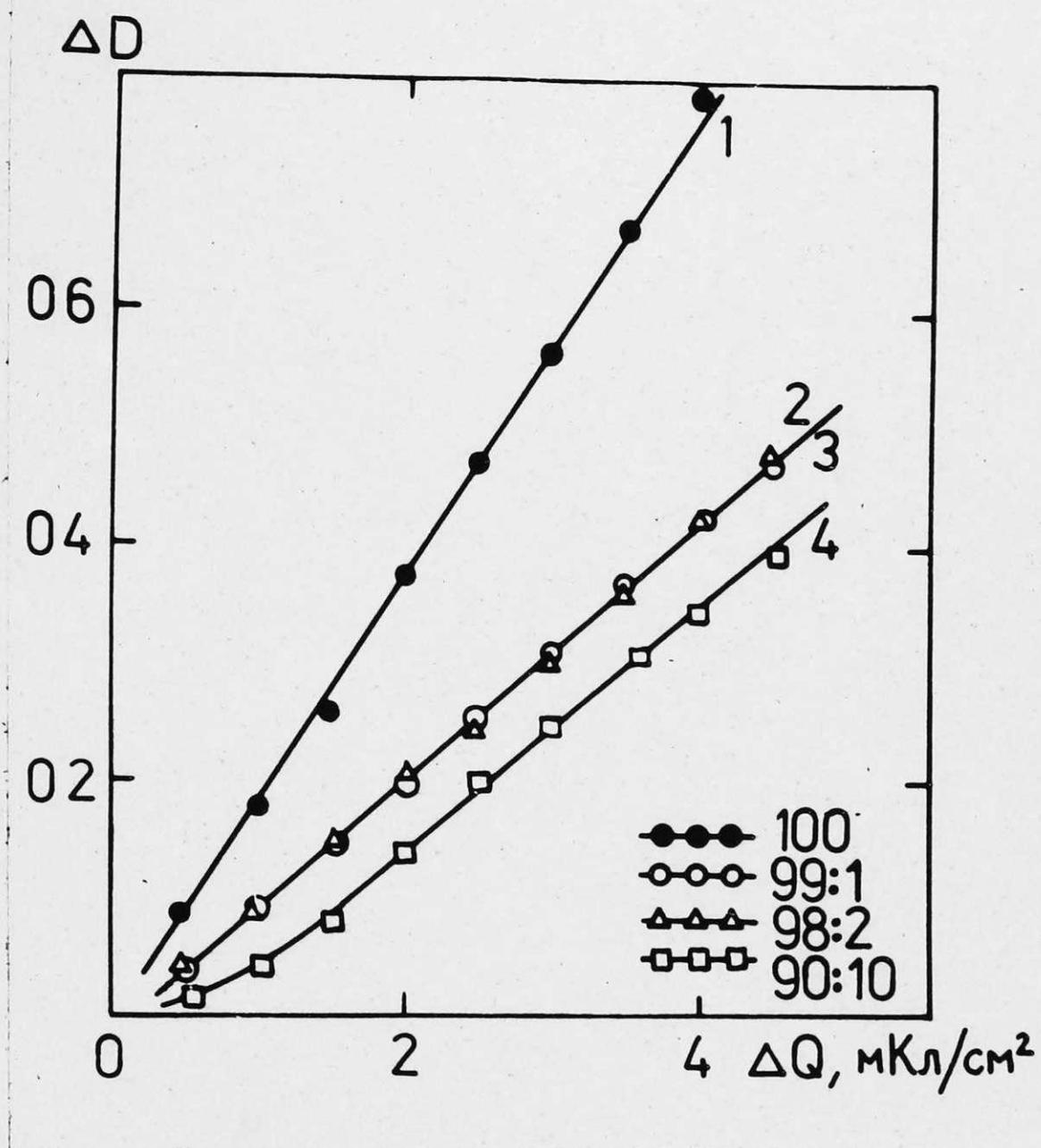


Рис. 6.6. Зависимость между наведенной оптической плотностью при 6328 А и величиной инжектированного заряда в ТЭХЭ с пленкой WO_3 , содержащей разное количество примеси Мо (состав $WO_3 : MoO_3$ в мол.% на рис.). Скорость развертки напряжения 50 мВ/с.

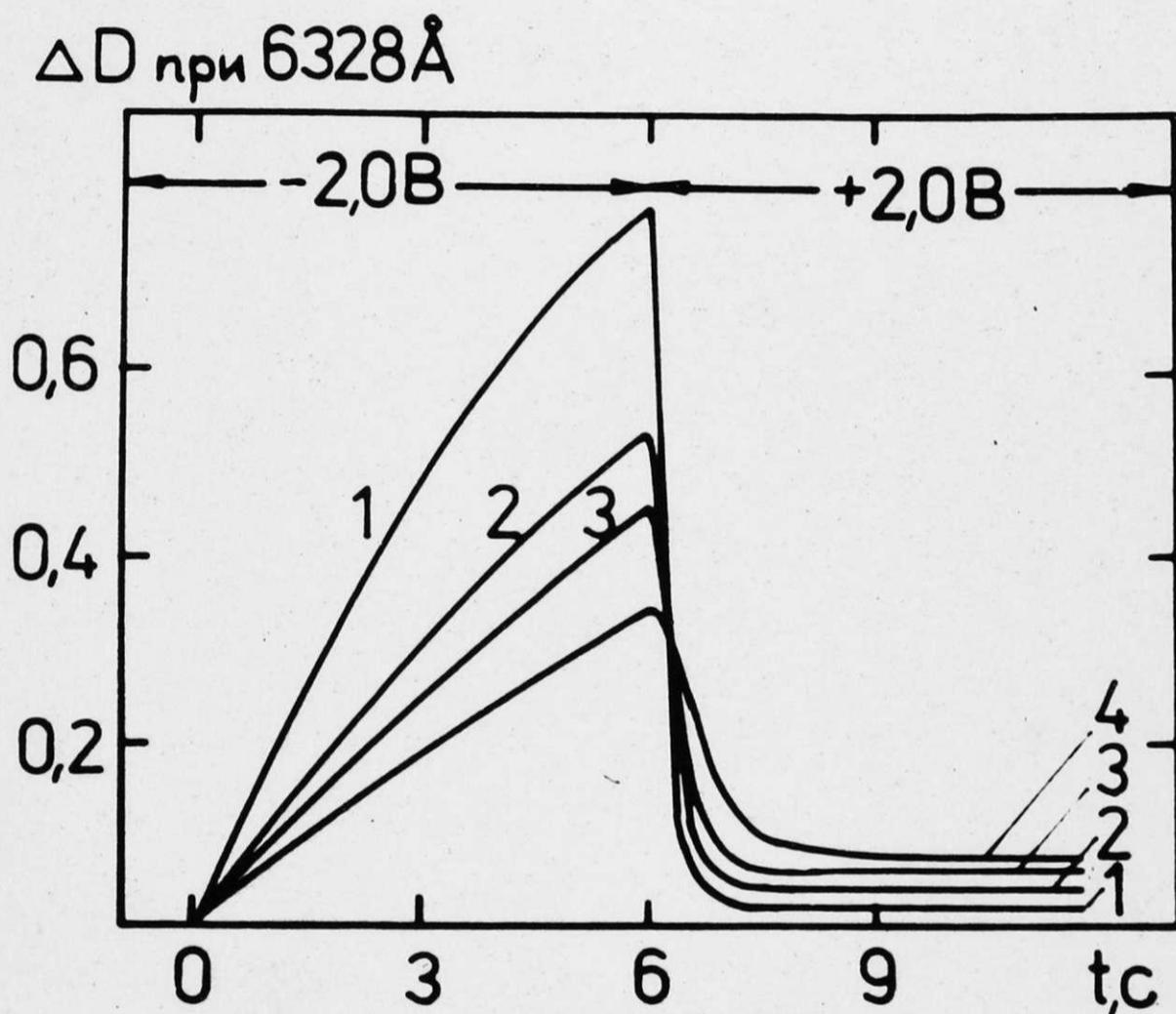


Рис. 6.7. Временная зависимость окрашивания и обесцвечивания ТЭХЭ на основе пленок WO_3 с разной концентрацией примеси Mo: 1 - 100 % WO_3 ; 2 - 99 : 1 ($WO_3 : MoO_3$ в мол. %); 3 - 98 : 2 ; 4 - 90 : 10 .

глубина потенциальной ямы для d электрона на ионе Mo^{5+} больше, чем на ионе W^{5+} .

3.4. Выводы

1. Изолированные WO_6 -октаэдры являются местами локализации электронов, введенных в стекла во время их синтеза в восстановительных условиях. Электроны располагаются на $5d$ орбитали вольфрама и дают характерный для ионов W^{5+} ЭПР сигнал аксиальной формы, а в оптическом спектре поглощения полосы $d-d$ переходов при 1,6 и 3,8 эВ с малой силой осциллятора.

2. В аморфных и мелкозернистых поликристаллических пленках триоксида вольфрама наведенное различными способами поглощение осуществляется в виде межвалентных переходов с переносом заряда от ионов W^{5+} к ионам W^{6+} . Энергетическое положение этих полос (1,3 и 0,8 эВ соответственно) обратно пропорционально силе осциллятора этих переходов (0,6 и 0,7 соответственно) и степени делокализации электронов на соседних узлах вольфрама.

3. В крупнозернистых поликристаллических пленках и кристаллах триоксида вольфрама введенные при восстановлении электроны делокализованы по всем атомам вольфрама (заполняют зону проводимости) и это проявляется в возрастании парамагнетизма Паули и появлении в оптическом спектре поглощения возрастающего в сторону меньших энергий поглощения типа Друде.

4. Применение подложки с градиентом температуры позволяет получить методом вакуумного термического поглощения на одной подложке пленку WO_3 с разноупорядоченными областями (от аморфной до ориентированной поликристаллической), т.е. получить пленки с градиентом степени делокализации $5d$ электронов, введенных в плен-

ку во время окрашивания.

5. Присутствие примесных ионов молибдена в аморфных пленках триоксида вольфрама снижает скорость их окрашивания, уменьшает значение электрохромной эффективности ТЭХЭ и МЭХЭ на основе пленок триоксида вольфрама, увеличивает остаточное поглощение пленок во время циклической работы в режиме окрашивания - обесцвечивания.

О С Н О В Н Ы Е В Ы В О Д Ы

1. Температурная зависимость спектра ЭПР ионов W^{5+} в окрашенных аморфных пленках триоксида вольфрама обусловлена прыжковой электронной проводимостью по электронным состояниям вольфрама.

2. В аморфных пленках триоксида вольфрама спектры ЭПР W^{5+} и изоморфных примесей Mo^{5+} неэлементарны и обусловлены двумя типами локального окружения.

3. Комплексные оптические и магнитные исследования показали, что в аморфных пленках WO_3 оптическое поглощение обусловлено переходами по локализованным состояниям W^{5+} ($E_{\text{макс}} = 1,3$ эВ), в мелкозернистых поликристаллических пленках WO_3 с переходами по локализованным состояниям W^{5+} ($E_{\text{макс}} = 0,8$ эВ) и свободными носителями и в кристаллическом WO_{3-x} (в пленках и массивных образцах) в основном свободными носителями заряда.

4. Изоморфные атомы молибдена в пленках триоксида вольфрама являются центрами захвата электронов; захват электронов на этих центрах снижает эффективность и скорость электрохромного окрашивания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Kehl W.L., Hay R.G., Wahl D. The structure of tetragonal tungsten trioxide. - J.Appl.Phys., 1952, vol. 23, No. 2, p. 212-215.
2. Tanisaki S. On the phase transition of tungsten trioxide below room temperature. - J.Phys.Soc.Japan, 1960, vol. 15, No. 4, p. 566-573.
3. Kiss A.B. Vibration frequencies of WO_{3-x} ($1 \geq x \geq 0$) reduced tungsten oxides. - Acta Techn.Acad.Sci. Hungarian, 1974, vol. 78, No. 3/4, p. 293-308.
4. Палатник А.С., Обольяникова О.А., Набоко А.М., Гладник Н.Г. О новых модификациях оксидов вольфрама. - Изв. АН СССР, Неорг.матер., 1973, т. 9, № 5, с. 801-804.
5. Биелис И.Я. Фазовое равновесие при кристаллизации WO_3 из вольфрамфосфатных стекол. - В кн. Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, вып. 4, с.100-123.
6. Salje E., Visvanathan K., Physical properties and phase transitions in WO_3 . - Acta Cryst., 1975, vol. A31, p. 356-359.
7. Tanisaki S. Crystal structure of monoclinic tungsten trioxide at room temperature. - J.Phys.Soc. Japan, 1960, vol.15, No. 4., p. 573-581.
8. Loopstra B.O., Boldrini P. On the structure of WO_3 - Acta Crystallogr. 1966, vol. 21, p. 158-160.
9. Loopstra B.O., Rietveld H.M. Further refinement of the structure of WO_3 . - Acta Crystallogr. 1969, vol. B25, p. 1420-1422.
10. Salje E. Orthorombic phase of WO_3 . - Acta Cryst., 1977, vol. B33, p. 574-577.
- II. Mathias B.T. Ferro-electric properties of WO_3 . - Phys.Rev., 1949, vol. 76, p. 430-431.

- I2. Tanisaki S. Phase transition in tungsten trioxide. - J.Phys.Soc.Japan, 1959, vol. 14, p. 680-681.
- I3. Salje E. Structure phase transitions in the system WO_3 - $NaWO_3$. - Ferroelectrics, 1976, vol. 12, p. 215-217.
- I4. Gerand B., Nowogrocki G., Figlarz M. A New trioxide tungsten hydrate, $WO_3 \cdot 1/3 H_2O$: preparation, characterization, and crystallographic study. - J.Sol.St.Chem., 1981, vol. 38, p. 312-320.
- I5. Anderson S. Wadsley A.D. Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of niobium, tungsten, molybdenum and titanium. - Nature, 1966, vol. 211, No. 5049, p. 581-583.
- I6. Anderson J.S., Hyde B.G. On the Possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures. - J.Phys.Chem.Solids, 1967, vol. 28, No. 8, p. 1393-1408.
- I7. Iijima S. Ordering of the point defects in nonstoichiometric crystals of the $Nb_{12}O_{29}$. - Acta Cryst., 1975, vol. A31, p. 784-790.
- I8. Sundberg M. Crystallographic shear planes in reduced tungsten trioxide. - Chem.Commun.Univ. Stockholm, 1981, No. 5, p. 1-53.
- I9. Удалова В.В., Семилетов С.А. Электронно-микроскопическое изучение структур сложных окислов вольфрама. - Изв. АН СССР, Сер. физ., 1983, т. 47, № 6, с. 1232-1237.
20. Pickering R., Tilley R.J.D. An electron microscope study of tungsten oxides in the composition range $WO_{2.90}$. - J.Solid St.Chem., 1976, vol. 16, p.247-255.
21. Rogers D.B., Shannon R.D., Sleight A.W., Gillson J.L. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. - Inorg.Chem., 1969, vol. 8, No. 4, p. 841-849.

22. Hagemuller P. Tungsten Bronzes, vanadium bronzes and related compounds. - *Compr.Inorg.Chem.*, 1973, vol. 4, p. 543-605.
23. Dickens P.G., Whittingham M.S. The tungsten bronzes and related compounds. - *Quart.Revs.Chem.Soc.*, 1968, vol. 22, No. I, p. 30-44.
24. Schwarzmann E., Birkenberg R., Zur Struktur der Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen. - *Z.Naturforsch.*, 1971, Bd. 260, Hf. II s. 1069-1070.
25. Magneli A. The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze. - *Arkiv for Kemi*, 1949, vol. I, No. 24, p. 213-221.
26. Озеров Р.П. Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, вольфрама, молибдена. - *Успехи Химии*, 1955, т. 24, № 8, с. 951-984.
27. Клявинь Я.К., Миллере И.В. Водородовольфрамовые бронзы. - *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим. наук*, 1980, № 4, с. 387-401.
28. Schlasne B., Schöllhorn R., Hydrogen and alkali bronzes of hexagonal (VI) oxide. - *Rev.Chim.Minerales*, 1982, vol. 19, p. 534-544.
29. Dickens P.G., Hurditch R.J. X-ray and neutron diffraction studies of a tetragonal hydrogen bronze H_xWO_3 . - *Nature*, 1967, vol. 215, p. 1266-1267.
30. Hoffman G., Salje E. Optical and electrical properties of H^+ doped WO_3 single crystals. - *Phys.stat.sol. (a)*, 1976, vol. 37, p. K187-K191.
31. Glemser O., Naumann Ch. Kristallisierte Wolframblauverbindungen; Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen H_xWO_3 . - *Z.anorg.allg.Chem.*, 1951, Bd. 265, s. 288-302.
32. Viseman P.J., Dickens P.G. The crystal structure of cubic hydrogen tungsten bronze. - *J.Solid State Chem.*, 1973, vol. 6, p. 374-377.

33. Sienko M.J., Oesterreicher H. Infrared and electron spin resonance study of hydrogen tungsten bronze. - J.Amer.chem.Soc., 1968, vol. 90, p. 6568-6570.
34. Dickens P.G., Murphy P.J., Holstead T.K. Pulsed NMR study of proton mobility in a hydrogen tungsten bronze. - J.Sol.St.Chem., 1973, vol. 6, p. 370-373.
35. Нестехиометрические соединения. Под ред. Манделькорна Л., Химия, М., 1971, 607 с.
36. Banks E., Goldstein A. The solution of lithium in hexagonal potassium tungsten bronze. - Inorg.Chem., 1968, vol. 7, No. 5, p. 966-969.
37. Fueda S. Optical constants of the sodium tungsten bronzes in the visible region. - Science of Light, 1969, vol. 18, No. 1, p. 1-32.
38. Shanks M.R. Enhancement of the superconducting transition temperature near a phase instability. in Na_xVO_3 . 6 Sol.St.Comm., 1974, vol. 15, p. 753-756.
39. Sienko M.J., Mc Enness M. Electrical and magnetic properties of potassium tungsten bronze and rubidium tungsten bronze. - Inorg. Chem., 1963, vol. 2, p. 485-489.
40. Chamberland B.L. The preparation of bronzes by an alkali azide. Metal oxide reaction. - Inorg.Chem., 1969, vol. 8, No. 5, p. 1183-1185.
41. Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. Мир, М., 1967, 153 с.
42. Blasse G., Dirksen G.J., Zonnevijlle F. The luminescence of some lanthanide decatungstates and other polytungstates. - J.Inorg. Nucl.Chem., 1981, vol. 43, No. 11, p. 2847-2853.
43. Blasse G., Dirksen G.J. Photoluminescence of $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$: confirmation of a structural principle. - J.Sol.St.Chem., 1981, vol. 36, No. 1, p. 124-126.

44. Blasse G., Van der Heueel G.P.M. Vibrational and electronic spectroscopy and the crystal structure of Li_4WO_5 . - J.Inorg. Nucl.Chem., 1977, vol. 39, No. 7, p. 548-549.
45. Lammers M.J.J., Blasse G. Luminiscence of sodium molybdate ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) and sodium tungstate ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$). - Phys.St.Solidi (a), 1981, vol 63, No. 1, p. 157-161.
46. Lammers M.J.J., Blasse G. The Raman spectra of sodium ditungstate ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) and their structure. - Phys.St.Solidi, (a), 1980, vol. 59, No. 1, p. 98-102.
47. Gelsing R.J.H., Stein H.N., Stevels J.M. Vitreous alkali tungstates. - Phys.Chem.Glasses, 1966, vol. 7, No. 6, p. 185-190.
48. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Общие принципы строения изополи- и гетерополианионов и правила сопряжения металл-кислородных октаэдров.- ЖНХ, 1981, т. 26, вып. 12, с. 3171-3180.
49. Чернова Р.К., Лобачев А.Л. Исследование взаимодействия вольфрамат-ионов.- ЖНХ, 1980, т. 25, вып. 7, с. 851-855.
50. Jander G., Krüerke U. Über Parawolframsäuren and Parawolframate, - Z.anorg.allg.Chem., 1951, vol. 265, s. 244-254.
51. Bablari M., Boyer M., Launay J.P., Jeanin Y. Proprietes electrochimiques de polyanions mixtes de composition $\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$). - J.Electroanal.Chem., 1977, vol. 76, p. 153-164.
52. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Юхченко Х.П. Кристаллическая структура и роль молекул воды в смешанных фосформolibдованадигетерополисоединениях 12-го ряда. I. Новый "псевдокеггиновский" тип структуры в гетерополикислотах. - ЖСХ, 1980, т. 21, вып. 1, с. III-130.
53. Казанский Л.П., Голубев А.М. Колебательные спектры гетерополианионов различных структурных типов. В кн.: Химия соединений Mo(VI) и W(VI). Наука, Новосибирск, 1979, с. 66-84.

54. Jeannin X., Martin-Frere J. X-ray study of $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: first example of a heteropolyanion containing protons and arsenic (III). - *Inorg.Chem.*, 1979, vol. 18, No. II, p.3010-3013.
55. Rocchicivli-Deltcheff, Fournier M., Franck R., Thouvenot R. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure. - *Inorg.Chem.*, 1983, vol. 22, No. 2, p. 207-216.
56. Matsumoto K.Y., Sasaki Y. Crystal structure of $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ - anion. - *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1975, p. 691-692.
57. Freedman M.L. The tungstic acids. - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1959, vol. 81, p. 3834-3839.
58. Буев А.И., Иванов В.Н., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. Наука, М., 1976, 240 с.
59. Johnson J.W., Wu C.L. The anodic dissolution of tungsten. - *J.Electrochem.Soc.*, 1971, vol. 118, No. 12, p. 1909-1912.
60. Кабанов В.Я., Спицин В.И., Исследование механизма водных высокомолекулярных вольфрамовых методом инфракрасной спектроскопии. - *Докл. АН СССР*, 1963, т. 148, № 1, с. 109-112.
61. Krebs B. Die Kristallstruktur von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Acta Cryst.*, 1972, vol. B28, p. 2222-2231.
62. Hanafi Z., Khillar A. The colour problem of tungsten trioxide: infrared measurements. - *Rev.Chim.Minerale*, 1979, vol. 10, p. 451-456.
63. Schwarzmann E., Glemser O. Zur Bindung des Wassers in den Hydraten des Wolframtrioxids. - *Z.anorg.allgem.Chem.*, 1961, Bd. 312, No. 1/2, s. 45-49.
64. Doremieux-Morin C., De Merorval L.C., Gerand B. Wide-band proton NMR study of a new hydrate $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ in the powder form. - *J.Sol.St.Chem.*, 1982, vol. 45, No. 1, p. 193-199.

65. Ramàns G.M., Gabrusenoks J.V., Veispals A.A. Structure of tungstic acids and amorphous and crystalline WO_3 thin films. - Phys, St. Sol. (a), 1982, vol. 74, No. 1, p. K41-K44.
66. Johnson J.W., Jacobson A.J., Rich S.M., Brody J.F. Layered compounds formed by reactions of molybdenum and tungsten trioxides with pyridine and substituted pyridines. - Rev. Chim. Minerale, 1982, vol. 19, p. 420-431.
67. Serjant P., Roy R. new glassy and polymorphic oxide phases using rapid quenching technigues. - J. Amer. Ceram. Soc., 1967, vol. 50, No. 10, p. 500-503.
68. Baynton P.L., Rawson H., Stanworth J.E. Glasses based on the oxides of molybdenum, tungsten and uranium. - Nature, 1956, vol. 178, No. 4539, p. 910-911.
69. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование в системе $CaO - P_2O_5 - WO_3$. - В кн.: Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. Рига, 1973, с. 159.
70. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование в системе $BaO - P_2O_5 - WO_3$. - В кн.: Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. - Рига, 1973, с. 159.
71. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $CaO - P_2O_5 - WO_3$. - В сб.: Химическая технология и химия. Вып. 2, 1974, с. 56-63.
72. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стрсение стекол в системе $P_2O_5 - WO_3 - CaO$. - Учен. Зап. Латв. Ун-та, 1975, т. 231, с. 136-150.
73. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $BaO - P_2O_5 - WO_3$. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып. 5, Рига, 1977, с. 50-60.
74. Петровых Н.В. Стеклообразование в системах $WO_3 - P_2O_5 - RO_x$. Вопр. Радиоэлектроники, Сер. IV: Техн. произв. и оборуд., 1963, № 4, с. 3-11.

75. Биелис И.А., Миллере М.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $MgO - P_2O_5 - WO_3$.- В сб.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып. II, Рига, 1975, с. 66-73.
76. Седмалис У.А., Шулиц И.А., Бука Ю.А. Стеклообразование и кристаллические фазы в системах $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$; $Nb_2O_5 - P_2O_5 - SiO_2$; $MoO_3 - P_2O_5 - SiO_2$. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып. I, Рига, 1975, с. 73-77.
77. Лагздонс Ю.Л., Структурные дефекты и центры окраски в вольфрамфосфатных стеклах. - Автореф.дис. на соиск.учен.ст. канд.физ.-мат. наук, Рига, 1980.
78. Caley R.H. Electric conductivity and optical absorption spectra of tungsten-vanadium-phosphate. - J.Can.Ceram.Soc., 1970, vol. 39, No. I, p. 7-10.
79. Deb S.K. Optical and photoelectric properties and colour centre in thin films of tungsten Oxide. - Phil.Mag., 1973, vol. 27, No. 4, p. 801-822.
80. Zeller H.R., Beyeler H.U. Electrochromism and local order in amorphous tungsten trioxide. - Appl.Phys. (DBR), 1977, vol. 13, No. 3, p. 231-237.
81. Shiojiri M., Saito Y., Okoda H., Sasaki H. Densities of amorphous thin films. - Japan J.Appl.Phys., 1979, vol. 18, No. 10, p. 1931-1936.
82. Schlotter P., Pickelmann L. The xerogel structure of thermally evaporated tungsten oxide layers. - J.Electronic Mater., 1982, vol. 11, No. 2, p. 207-236.
83. Клявинь Я.К., Габрусенок Е.В., Пиннис Я.Я. Электрохромный эффект в тонких пленках триоксида вольфрама: состояние воды в пленках. - В кн.: Оксидные электрохромные материалы. Рига, 1981, ЛГУ, с. 94-103.

11/10/87

84. Yoshiike N., Kondo S. Electrochemical properties of $WO_3 \cdot x(H_2O)$. I. The influences of water adsorption and hydroxylation. - J. Electrochem. Soc., 1983, vol. 130, No. II, p. 2283-2287.
85. Shiojiri M., Miyano T., Kaito C. Structure and Crystallization of very thin amorphous WO_3 films. - Japan J. Appl. Phys., 1978, p. 567-568.
86. Shiojiri M. Miyano T. Kaito C. Electron microscopic studies of structure and crystallization of amorphous metal oxide films, - Japan J. Appl. Phys., 1979, vol. 18, No. 10, p. 1937-1945.
87. Алешина А.Л., Фощанов А.Д., Шиврин О.Н. Структура термически напыленных пленок окисла вольфрама. - ДАН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 596-598.
88. Baba M., Kedo T. A new inorganic electron resist using amorphous WO_3 film. - Japan J. Appl. Phys., 1981, vol. 20, No. 2, p. L149-L152.
89. Dautremont-Smith W.C., Green M., Kang K.S. Optical and electrical properties of thin films of WO_3 electrochemically coloured. - Electrochem. Acta, 1977, vol. 22, p. 751-759.
90. Gerard P., Deneuville A., Hollinger G., Tran Min Duc. Colour in "tungsten trioxide" thin films. - J. Appl. Phys., 1979, vol. 48, No. 10, p. 4252-4255.
91. Deneuville A., Gerard P., Billat R. Principles and operation of an all solid state electrochromic display based on a-" WO_3 ". Tin Solid Films, 1980, vol. 70, No. 2, p. 203-223.
92. Deneuville A., Gerard P. Influence of substoichiometry, hydrogen content and crystallinity on the optical and electrical properties of the WO_y thin films. - Appl. Phys. Lett., 1977, vol. 24, p. 187-193.
93. Goodenough J.B. Transition-metal oxides with metallic conductivity. - Bull. Chim. Soc. France, 1965, No. 4, p. 1200-1207.

94. Sienko M.J. Non-stoichiometric compounds. - Adv.Chem., Ser. 39, 1963, p. 224.
95. Tunstall D.P. Nuclear-resonance investigation of the low-mobility region in cubic metallic sodium tungsten bronze. - Phys.Rev. B, 1975, vol. II, No. 8, p. 2821- 2830.
96. Tunstall D.P., Ramage W. Modell of the non-stoichiometric compounds : tungsten brozes. - J.Phys. C., 1980, vol. 13, p. 725-782.
97. Weinberger B.R. Nuclear-magnetic-resonance study of the cubic alkali tungsten bronzes. - Phys.Rev. B., 1978, vol. 17, No. 2, p. 566-574.
98. Mattheiss L.F. Band-structure Fermi surface of ReO_3 . - Phys. Rev, 1969, vol. 181, No. 3, p. 987-1000.
99. Mattheiss L.F. Crystall-field effects in the tight-binding approximation: ReO_3 and perovskite structure. - Phys.Rev.B., 1970, vol. 2, No. 10, p. 3918-3935.
100. Mattheis L.F. Energy bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , KTaO_3 . - Phys.Rev.B., vol. 6, No. 12, p. 4718-4740.
101. Kopp L., Harmon B.N., Liu S.H. Band structure of cubic Na_xWO_3 . - Sol.St.Comm., 1977, vol. 22, No. 11, p. 677-679.
102. Salje E. A new type of electrooptic effect in semiconducting WO_3 . - J.Appl.Crystallogr., 1974, vol. 7, p. 615-617.
103. Bullet D.W. Bulk and surface electron states in WO_3 and tungsten bronzes. - J.Phys. C, 1983, vol. 16, p. 2197-2207.
104. Iwai T. Temperature dependence of the optical absorption edge of tungsten trioxide single crystal. - J.Phys,Soc.Japan, 1960, vol. 15, No. 9, p. 1596-1600.
105. Bringans R.D., Höchst H., Shanks H.R. Defect states in WO_3 studied with photoelectron spectroscopy. - Phys.Rev. B, 1981, vol. 24, No. 6, p. 3481-3488.

- I06. Liu T.T. Lichtman D. XPS study of surface properties of WO_3 - J.Appl.Phys., 1979, vol. 50, No. 12, p. 3498-3499.
- I07. Губский А.Л., Ковтун А.П., Саченко В.П. Электронная структура стехиометрических и нестехиометрических оксидов вольфрама. - Укр.физ.журн., 1983, т. 28, № 3, с. 441-449.
- I08. Chermetti H., Hollinger G., Pertosa P. SCF MS $X\alpha$ study of the electronic structure of A_xWO_3 bronzes. - Chem.Phys.Lett., 1982, vol. 86, No. 2. p. 170-175.
- I09. Chalzaviel J.N., Campagna M., Wertheim G.K., Shanks H.R. Final-state effects in the X-ray photoelectron spectra of cubic sodium-tungsten bronzes. - Phys.Rev. B, 1977, vol. 16, No. 2, p. 697-705.
- I10. Höchst H., Bringans R.D., Shanks H.R., Steiner P. Failure of the rigid band model in Na_xWO_3 : on XPS study. - Sol.St.Commun. 1980, vol. 37, No. 1, p. 41-44.
- I11. Benbow R.L., Hurych Z., Some properties of non-stoichiometric compounds. - Phys.Rev.B, 1978, vol. 17, p.4527-4532.
- I12. Benbow R.L., Thuler M.R., Hurych Z. Fermi-surface and core-level involvement in conduction-band photoelectron spectroscopy of Na_xWO_3 . - Phys.Rev.B, 1982, vol. 25, No. 12, p. 7097-7101.
- I13. Hollinger G., Himpsel F.J., Reihl B., Pertosa P. On the applicability of the rigid band model to the mettalic Sodium tungsten bronzes: a photoemission study using synchrotron radiation. - Sol.St.Commun., 1982, vol. 44, No. 8, p. 1221-1225.
- I14. Höchst H., Bringans R.D., Shanks H.R. XPS and UPS study of defect states in WO_3 . - J.Phys.Soc.Japan, 1980, vol. 49, p. 141-149.
- I15. Bringan R.D., Höchst H., Shanks H.R. Defect states in WO_3 studied with photoelectron spectroscopy. - Phys.Rev.B, 1981, vol. 24, No. 6, p. 3481-3489.

- II6. Hollinger G., Duc T.M., Deneuve A. Charge transfer in amorphous colored WO_3 films observed by X-ray photoelectron spectroscopy. - Phys.Rev.Lett., 1977, vol. 37, No. 23, p. 1564-1567.
- II7. Wertheim G.K., Campagna M., Chazalviel J.-N., Buchanan D.N.E. Electronic structure of tetragonal tungsten bronzes and electrochromic oxides. - Appl.Phys.Lett., 1977, vol.13, p.225-230.
- II8. Chazalviel J.N., Campagna M., Wertheim G.K., Shanks H.R. Final-state effects in the X-ray photoelectron spectra in cubic sodium-tungsten bronzes. - Phys.Rev.B, 1977, vol.16, No. 2, p. 697-705.
- II9. Hill M.D., Egdell R.G. The sodium tungsten bronzes: a study of the changes in electronic structure with composition using high-resolution electron spectroscopy. - J.Phys. C, 1983, vol. 16, p. 6205-6220.
- I20. 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: Na_xWO_3 . - Phys.Rev.Lett., 1975, vol. 34, No. 12, p. 738-741.
- I21. Wertheim G.K., Campagna M., Chazalviel J.-N., Shanks H.R. Oxidation state of tungsten in the Na_xWO_3 bronzes. - Chem. Phys.Lett., 1976, vol. 44, No. 1, p. 50-52.
- I22. De Angeles B.A., Schiavello M. X-ray photoelectron spectroscopy study of nonstoichiometric tungsten oxides. - J.Sol.St. Chem., 1977, vol. 21, No. 1, p. 67-72,
- I23. Wertheim G.K. What does core-electron spectroscopy tell us about initial states of Na_xWO_3 ? - Chem.Phys.Lett., 1979, vol. 65, No. 2, p. 377-380.
- I24. Gehling R., Salje E., Carley A.F., Roberts M.W. XPS studies on $WO_{2.90}$ and $WO_{2.72}$ and the influence of metallic impurities. - J.Sol.Ct.Chem., 1983, vol. 49, p. 318-324.

- I25. Ведринский Р.В., Губский А.Л., Просондеев С.А., Саченко В.П. Интерпретация $4f$ -рентгеноэлектронных спектров вольфрама в Na_xWO_3 и $3d$ -рентгеноэлектронных спектров церия в CeO_2 . - Изв. АН СССР, Сер. физ., 1982, т. 46, № 4, с. 742-744.
- I26. Sawada S., Danielson G.C. Domain Structure of WO_3 single crystals. - Phys.Rev., 1959, vol. 113, No. 7, p. 1006-1008.
- I27. Crowder B.L., Sienko M.J., Some solid-state studies of tungsten trioxide and their significance to tungsten bronze theory. - J.Chem.Phys., 1963, vol. 38, No. 7, p. 1576-1583.
- I28. Sawada S., Danielson G.C. Optical indexes of refraction of WO_3 . - Phys.Rev., 1959, vol. 113, No. 4, p. 1008-1013.
- I29. Berak J.M., Sienko M.J. Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals. - J.Sol.St.Chem., 1970, vol. 2, No. 1, p. 109-133.
- I30. Butler M.A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 . - J.Appl.Phys., 1977, vol. 48, No. 5, p. 1914-1920.
- I31. Koffyberg F.D., Dwight A., Wold A., Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. - Sol.St.Comm., 1979, vol. 30, No. 6, p. 433-437.
- I32. Hofpman G., Salje E. Optical and electrical properties of $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$. - Optics Commun., 1979, vol. 30, No. 2, p. 199-202.
- I33. Doumerc J.P., Kobbaj F., Compet G., Claverie J., Pouchard M. Synthesis and photoelectronic properties of polycrystalline tantalum-substituted hexagonal potassium tungsten bronze. - Sol.St.Comm., 1981, vol. 39, No. 10, p. 1045-1048.
- I34. Lunch D.W., Rosei R., Weaver J.H., Olson C.G. The optical properties of some alkali metal tungsten bronzes from 0.1 to 38 eV. - J.Sol.St.Chem., 1973, vol. 8, p. 242-252.

- I35. Brown B.W., Banks E. The sodium tungsten bronzes. - J.Amer. Chem.Soc., 1954, vol. 76, No. 4, p. 963-966.
- I36. Dickens P.G., Quillians R.M.P., Whittingham M.S. The reflectance spectra of the tungsten bronzes. - Mat.Res.Bull., 1968, vol. 3, No. 12, p. 941-950.
- I37., Deb S.K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. - Phil.Mag., 1973, vol. 27, No. 4, p. 801-821.
- I38. Nacamura A., Yanada S. Fundamental absorption edge of evaporated amorphous WO_3 films. - Appl.Phys., 1981, vol. 24, No. 1, p. 55-59.
- I39. Ritsko J.J., Witzke H., Deb S.K. Fast electron energy lost spectra in WO_3 . - Sol.St.Comm., 1977, vol. 22, p. 7-10.
- I40. Crandall R.S., Faughnan B.W. Electronic transport in amorphous H_xWO_3 . - Phys.Rev.Lett., 1977, vol. 39, No. 4, p.232-235.
- I41. Deneuville A., Gerard P. Influence of substoichiometry, hydrogen content and crystallinity on the optical and electrical properties of H_xWO_3 thin films. - J.Electron.Mater., 1978, vol, 7, No. 4, p. 559-588.
- I42. Schirmer O.F., Wittwer V., Baur G., Landt G. Dependence of WO_3 electrochromic absorption on crystallinity. - J.Electrochem.Soc., 1977, vol. 124, No. 5, p. 749-756.
- I43. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р., Пиннис Я.Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев трехокиси вольфрама. В кн.:Физ.хим.стеклообр.сист.Рига, 1976, с.142-149.
- I44. Faughnan B.W., Crandall R.S., Heyman P.H. Electrochromism in WO_3 amorphous films. - RCA Rev., 1975, vol. 36, No. 1, p. 177-197.
- I45. Zakis Y.R., Lusic A.R., Lagzdons Y.L. Color Centres in tungsten phosphate glasses and amorphous tungsten trioxide films. J.Non-Cryst.Solids, 1982, vol. 47, No. 2, p. 267-270.

- I46. Deneuville A., Gerard P., Chakraverthy B.K. Electronic Properties of amorphous tungsten oxide . - Math. of Int.Conf. on Amorph.Semiconductors. June 1977, Edinburg, p. 236-243.
- I47. Gerard P., Deneuville A., Courts R. Characterization of a-WO₃ film before and after colouration. - Thin Solid Films, 1980, vol. 71, p. 221-236.
- I48. Цикмач П.Д., Лусис А.Р., Шендрик А.В. ЭПР центров окраски в аморфных пленок триоксида вольфрама. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1983, № 5, с. 86-91.
- I49. Hush N.S. Intervalence-transfer absorption. Part 2. Theoretical considerations and spectroscopic data. - Progr.Inorg.Chem., 1966, vol. 8, p. 391-444.
- I50. Piepho S.B., Krausz E.R., Schatz P.N. Vibronic coupling model for calculation of mixed valence absorption profiles. - J.Amer.Chem.Soc., 1978, vol. 100, No. 10, p. 2996-3005.
- I51. Wong K.Y., Schatz P.N., Piepho S.B. Vibronic coupling model for mixed-valence compounds. Comparisons and predictions.- J.Amer.Chem.Soc., 1979, vol. 101, No. 11, p. 2793-2803.
- I52. Богомолов В.Н., Кудинов Е.К., Мирлин Д.Н., Фирсов Ю.А. О поляронном механизме поглощения света в кристаллах рутила (TiO₂). - ФТТ, 1967, т. 9, вып. 7, с. 2077-2090.
- I53. Pope M.T., Papaconstantinou E., Varga G.M., Vohell D.R. Electron delocalisation in reduced heteropoly anions P₂W₁₈O₆₂ⁿ⁻ and PW₁₂O₄₀ⁿ⁻. - Progr.Coord.Chem., 1968, p. 322-324.
- I54. Varga M., Papaconstantinou J.E., Pope M.T. Heteropoly Blues. III. Spectroscopic and magnetic properties of some reduced polytungstates. - Inorg.Chem., 1970, vol. 9, No.3, p. 662-669.

- I55. Fruchart J.M., Herve G., Launay J.P., Massart R. Electronic spectra of mixed valence reduced heteropolyanions. - J.Inorg. Nucl.Chem., 1976, vol. 35, No. 9, p. 1627-1634.
- I56. Sawada S., Danielson G.C. Electrical conduction in crystals and ceramics of WO_3 . - Phys.Rev., 1959, vol. 113, No. 3, p. 803-805.
- I57. Hirose T., Kawani I., Niino M. Electrical Conductivity of tungsten trioxide (WO_3). - J.Phys.Soc.Japan, 1972, vol. 33, p. 272-279.
- I58. Allpress J.R., Tilley R.J.D., Sienko M.J. Examination of substoichiometric WO_{3-x} crystals by electron microscopy. - J.Sol.St.Chem., 1971, vol. 3, p. 440-451.
- I59. Sahle W., Nygren M. Electrical conductivity and high resolution electron microscopy studies of WO_{3-x} crystals with $0 < x \leq 0.28$. - J.Sol.St.Chem., 1983, vol. 48, No. 2, p. 154-160.
- I60. Hoffman G., Salje E. Optical and electrical properties of H^+ doped WO_3 single crystals. - Phys.St.Sol. (a), 1976, vol. 37, No. 2, p.KI87-KI91.
- I61. Kleperis J.J., Cikmach P.D., Lasis A.R. Colour centres in Amorphous tungsten trioxide thin films. - Phys.St.Sol. (a), 1984 vol. 83, p. 291-297.
- I62. Thomas C.B., Lloyd P. Electrochromic transformations in tungsten oxide. - Microelectronics, 1976, vol. 7, No. 3, p. 29-34.
- I63. Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T,Y. Electrochromic systems for information display application. - J.Electrochem.Soc., 1975, vol. 122, No. 7, p. 955-962.

- I64. 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.
- I65. Укше Е.А., Букур Н.Г. Твердые электролиты. М., 1977, 175 с.
- I66. Deb S.K. A novel electrophotopic system. Appl.Opt.Suppl. on Electrophotography, 1969, No. 4, p. 192-195.
- I67. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Миколайтис В.А. Электрохромные свойства тонких слоев триоксида вольфрама. - Учен.зап. Латв. ун-та, 1974, т. 203, с. 169-174.
- I68. Hersh H.N., Kramer W.E., McGee J.H. Mechanism of electrochromism in WO_3 . - Appl.Phys.Lett., 1975, vol. 27, No. 12, p. 646-649.
- I69. Hitchman M.L. Proton diffusion in hydrogen tungsten bronzes. - Thin Solid Films, 1979, vol.61, No. 12, p. 817-818.
- I70. 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. 130-140.
- I71. Blanc J., Staebler D.L. Electrocoloration in $SrTiO_3$. - Phys. Rev. B, 1971, vol. 4, No. 10, p. 3548-3557.
- I72. Crandall R.S., Wojtowicz P.J., Faughnan B.W. Theory and measurement of the change in chemical potential of hydrogen in amorphous H_xWO_3 as a function of the stoichiometric parameter x. - Sol.St.Comm., 1976, vol. 18, p. 1409-1411.
- I73. Faughnan B.W., Crandall R.S., Lampert M.H. Model for the bleaching of WO_3 electrochromic films by an electric field. - Appl.Phys.Lett., 1975, vol. 27, No. 5, p. 275-277.
- I74. 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, No. 2, p. 95-97.

- I75. Mohopatra S.K. Electrochromism in Li_xWO_3 . - J.Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, No. 2, p. 284-288.
- I76. Фаунен Б.В., Крэнделл Р., Электрохромные дисплеи на основе WO_3 . В кн.: Проблемы прикладной физики - Дисплеи. Под ред Ж.Панкова, М., 1982, с. 228-266.
- I77. Лусис А.Р., Электрохромный эффект и электрохромные материалы. В кн.: Оксидные электрохромные материалы. ЛГУ, Рига, 1981, с. 13-37.
- I78. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я., Пиннис Я.Я., Роде О.А. Электрохимические процессы в твердотельных электрохромных системах. - Электрохимия, 1982, т.18, № 11, с.1538-1542.
- I79. Reichman B., Bard A.J., The electrochromic process at WO_3 electrodes prepared by vacuum evaporation and anodic oxidation of W. - J.Electrochem.Soc., 1979, vol. 126, No. 4, p. 583-591.
- I80. Hurditch R., J. Electrocoloration in tungstic oxide and related compounds. - J.Electrochem.Soc., 1976, vol. 123, No. 8, p. 258c.
- I81. Knowles T.J. Optical regeneration of aged WO_3 electrochromic cells.- Appl.Phys.Lett. 1977, vol. 31, No. 12, p. 817-818.
- I82. Thomas C.B., Lloyd P. Electrochromic Transformations in tungsten oxide. - Microelectronics, 1976, vol. 7, No. 3, p. 29-34.
- I83. McInture J.D., E., Peck W.F. Contrast enhancement in electrochromic transformations in tungsten oxide. - J.Electrochem.Soc., 1979, vol. 126, No. 8, p. 338c.
- I84. Lusic A.R., Kleperis J.J., Brishka A.A., Pentyush E.V. Electro-optic spectroscopy of electrochromic processes in tungsten trioxide. - Solid State Ionics, 1984, vol. 13, p. 319-324.

- I85. Dautremont-Smith W.C. Transition metal oxide electrochromic materials and displays: review. - Displays, Jan. 1982, p. 3-22.
- I86. Hurditch R. Electrochromism in hydrated tungsten oxide films.- Electronics Lett., 1975, vol. II, No. 7, p. I42-I44.
- I87. Braunstein R., Photochromic and electrochromic properties of tungstate glasses. - Sol.St.Comm., 1978, vol. 28, No. 10, p. 839-842.
- I88. Евдокимова Т.Ф., Краевский С.Л., Просолов А.П., Солинов В.Ф., Шишминцева Э.В. Физика электрохромных стекол. - Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 1, с. 88-91.
- I89. Краевский С.Л., Переверзев В.Н., Солинов В.Ф. Электрохромизм стеклообразных композиций.- ЖПС, 1978, т.29, №3, с.555-558.
- I90. Deb S.K., Choporian A. Optical properties and colour-center formation in thin films of molybdenum Trioxide.- J.Appl.Phys., 1966, vol. 37, p. 4818-4825.
- I91. Deb S.K. Physical properties of transitional metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin films of MoO_3 . - Proc.Roy.Soc. A, 1968, vol. 304, No. 1477, p. 211-231.
- I92. Colton R.J., Guzman A.M., Rabalais J.W. Electrochromism in some thin-film transition - metal oxides characterized by X-ray electron spectroscopy. - J.Appl.Phys., 1978, vol. 48, No. 1, p. 40(-416).
- I93. Faughnan B.W., Crandall R.S. Optical properties of mixed-oxide WO_3/MoO_3 electrochromic films. - Appl.Phys.Lett., 1977, vol. 31, No. 12, p. 834-836.
- I94. Salje E., Hoffmann G. Small-polaron absorption in $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ Philos.Mag., B, 1981, vol. 43, No. 1, p. 105-114.

195. Пиннис Я.Я., Денисова Н.В., Клявинь Я.К., Лусис А.Р. Электропроводность аморфных пленок триоксида вольфрама. - Тез.докл. конф. "Физика окисных пленок". Петрозаводск, 1982, с.12-13.
196. Mansing A., Dhawan A., Tandon R.P., Waid J.K. DC electrical conduction in tungsten phosphate glasses. - J.Non-Cryst. Solids, 1978, vol. 27, No. 2, p. 309-318.
197. Caley R.N., Krishna-Murthy M. Electrical conduction of glasses in the systems $P_4O_{10}-V_2O_5$ and $P_4O_{10}-WO_3$. - J.Amer.Ceram.Soc., 1970, vol. 53, No. 5, p. 254-257.
198. Sayer M., Lunch G.P. Impurity effects in tungsten phosphate glasses. II. Electrical and optical properties. - J.Phys. C, 1973, vol. 6, No. 23, p. 3674-3688.
199. Лагздонс Ю.Л., Шулиц И.А., Витиня И.А., Седмалис У.Я., Бука Ю.А. Восстановленные формы вольфрама в вольфрамовых силикофосфатных и алюмофосфатных стеклах и электропроводности этих стекол. - Физ.хим.ст., 1980, т. 6, № I, с. 90-95.
200. Alquie-Redon A.M., Aldaz A., Lamy C. Anodic Oxidation of hydrogen on substoichiometric tungsten trioxide. - Surf.Science, 1975, vol. 49, No. 7, p. 627-644.
201. Gazzinelli R., Schirmer O.F., Light-induced W^{5+} in WO_3 . - J.Phys. C, 1977, vol. 10, No. 1, p. LI45-LI49.
202. Schirmer O.F., Salje E., Conduction bipolarons in low-temperature crystalline VO_{3-x} . - J.Phys. C, 1979, vol. 13, No. 36, p. LI067-LI072.
203. Deb S.K., Electron Spin Resonance of defects in single crystal and thin films of tungsten trioxide. - Phys.Rev. B, 1977, vol. 16, No. 3, P.I020-I024.
204. Hirose T., Kawaminami M. EPR study of strong axial $Cr^{3+}-v_o$ centers in WO_3 . J.Phys.Soc.Japan, 1981, vol. 50, No.3, p.843-849

205. Sermon P.A., Bond G.C. Studies of hydrogen spillover. Part. I, - J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1976, vol. 172, No. 3, p. 730-744.
206. Mollet H.F., Gerstein B.C. An EPR study of W^{5+} in a recently discovered tungsten bronze $Na_{0.33}WO_3$. - J.Chem.Phys., 1974, vol. 60, No. 4, p. 1440-1446.
207. Нефедов Б.А., Денисов Е.Н., Круглов Б.И., Сальганик Ю.А., Тихонов Н.А. ЭПР в электрохромных пленках WO_3 и MoO_3 . Тез.докл.симп. " Неорг.матер. с переменным светопропусканием октябрь, 1978, Обнинск, с. 92-93.
208. Круглов В.И., Денисов Е.П., Краевский С.Л. Электронная структура электрохромных аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. - В кн.: Оксидные электрохромные материалы. Рига, 1981, с. 66-85.
209. Круглов В.И., Сальганик Ю.А., Третьяков П.Ю., Тихонов Н.А., Шаргалин А.В., Краевский С.Л. ЭПР в электрохромных материалах. - В кн.: Электрохромный эффект. Сыктывкар, 1980, с. 140-152.
210. Pifer J.H., Sichel E.K. Electron Resonance study of hydrogen containing WO_3 films. - J.Electron.Mater., 1980, v.9, N.1, 129-144.
211. Нагиев М. Электронный парамагнитный резонанс и электронный спектр поглощения комплекса $W(V)$ в стеклообразных фосфатновольфраматных полупроводниках. - ЖСХ, 1975, т.16, № 6, с. 998-1001.
212. Клява Я.Г., Пуранс Ю.А. Электронный парамагнитный резонанс вольфрама в стеклах системы $CaO-P_2O_5-WO_3$. - Учен.зап. Латв. ун-та, 1975, т. 231, с. 69-85.
213. Яфаев Н.Р., Галифьянов Н.С., Яблоков Ю.В. Электронный парамагнитный резонанс ионов W^{5+} в стеклах. - ФТТ, 1963, т. 5, № 6, с. 1973-1977.

214. Иманов Л.М., Нагиев В.М., Джабаров А.А. Неспаренные электроны и носители заряда в оксидных полупроводниковых стеклах на основе окислов ванадия, вольфрама и фосфора. - Изв. АН АзССР, Сер. физ. и техн. наук, 1972, № 2, с. 70-74.
215. Абрахманов Р.С., Иванова Т.А., Юнусл Н.В. Изучение характера изотропного контактного взаимодействия в соединениях вольфрама (V). - Деп. ВИНТИ № 881-74, 1974, 25 с.
216. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я., Лусис А.Р. Электронные спектры поглощения и структура центров вольфрама в вольфрамфосфатных стеклах. - ФХС, 1979, т. 5, № 2, с. 141-145.
217. Лагздонс Ю.Л., Цикмач П.Д., Исследование центров окраски в электрохромных материалах на основе триоксида вольфрама. - В кн.: Оксидные электрохромные материалы, Рига, ЛГУ, 1981, с. 117-127.
218. Sandhez C., Livage J., Launay J.P., Fournier M., Jeanin Y. Electron delocalization in mixed-valence molybdenum poly-anions. - J.Amer.Chem.Soc., 1982, vol. 104, p.3194-3202.
219. Pope M.T., Papaconstantinou E., Varga J.R., Wexell D.R. Electron delocalisation in reduced heteropoly anions. - Proc.II Intern.Conf.of Coordination Chemistry, Haifa/Jerusalem, 1968, p. 322-324.
220. Prados R.A., Pope M.T. Lowtemperature electron spin resonance spectra of heteropoly blues derived from some 1:12 and 1:18 molybdates and tungstates. - Inorg.Chem., 1976, vol. 15, p. 2547-2553.
221. Sienko M.J., Banerjee B. Studies in nonstoichiometry: magnetic susceptibilities in the tungsten-oxygen system. - J.Amer.Chem.Soc., 1961, vol. 83, No. 20, p. 4149-4152.
222. Greiner J.D., Sanks H.R., Wallace D.C. Magnetic susceptibility of the cubic sodium tungsten bronzes. - J.Chem.Phys., 1962, vol. 36, No. 3, p. 772-776.

223. Zumsteg F.C. Heat capacity and magnetic susceptibility of Na_xWO_3 . Phys.Rev. B, vol. 14, No. 4, p. 1406-1411.
224. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977, 171 с.
225. Gabrusenoks J.V., Cikmach P.D., Lusionis A.R., Kleperis J.J., Ramans G.M. Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide. - Solid State Ionics, 1984, vol. 14, No. 1, p. 25-30.
226. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия соединений молибдена. М., Мир, 1976, 248 с.
227. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия и химия поверхности окислов. Новосибирск, Наука, 1984, 246 с.
228. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., Мир, 1981, 232 с.
229. Клеперис Я.Я., Габрусенок Е.В., Лусис А.Р., Раманс Г.М. О строении аморфных пленок триоксида вольфрама. - Изв. АН Латв. ССР, Сер. физ. и техн. наук, 1982, № 5, с. 61-63.
230. Arnoldussen T.S. A model for electrochromic tungsten oxide microstructure and degradation. - J.Electrochem.Soc., 1981, vol. 128, No. 1, p. 117-123.
231. Хамитов М.М., Клеперис Я.Я., Лусис А.Р., Цикмач П.Д. Воздействие излучения УФ-лазера на электрохромные свойства тонких пленок триоксида вольфрама. - Изв. АН ЛатвССР, Сер. физ. и техн. наук, 1985, № 1, с. 94-97.
232. Цикмач П.Д., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. Исследование структуры вольфрамфосфатных стекол систем $\text{BaO}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ методом статической восприимчивости. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, ЛГУ, 1979, с. 89-96.

233. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.Э. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., Мир, 1974, 253 с.
234. Берсукер И.А. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976, 353 с.
235. Цикмач П.Д., Лусис А.Р., Шендрик В.А. ЭПР ионов Mo^{5+} в аморфных поликристаллических пленках триоксида вольфрама. - Изв. АН ЛатвССР, Сер. физ. и техн. наук, 1985, № I, с. 88-94.
236. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., Физматизд., 1961, 234 с.
237. Сирота Н.Н., Ожепович Н.М. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ по данным рентгенографического анализа. - ДАН СССР, 1961, т. 151, № 5, с. 1079-1090.
238. Цимил Э., Косек Ф., Байдаков И.А., Блинов Л.Н. Разделение магнитной восприимчивости диамагнетика на диамагнитную и парамагнитную составляющие. - Неорг.Матер., 1981, т. 17, № 12, с. 2261-2264.
239. Hanson G.R., Brunette A.A., McDonell A.C., Murray K.S., Wedd A.G. Electronic properties of thiolate compounds of oxomolybdenum (V) and their tungsten and selenium analogues. Effects of ^{17}O , ^{98}Mo and ^{95}Mo isotope substitutions upon ESR spectra.- J.Amer.Chem.Soc., 1981, vol. 103, p.1953-1959.
240. Mansingh A., Sayer M., Webb J.B. Electrical conduction in amorphous WO_3 films. - J.Non-Cryst.Solids, 1978, vol. 28, No. 1, p. 123-137.
241. Dallacasa V., Manfredi M., Schianchi G. The colouration mechanisms of amorphous WO_3 thin films. - Thin Solid Films, 1982, vol. 91,, No. 1, p. 1-8.

242. Salchow R., Liebmann R., Appel J. Electron-phonon interaction in polar solids with application to the tungsten bronzes. - J.Phys.Chem.Solids, 1983, vol. 44, No. 3, p. 245-259.
243. Yoshimura T., Watanabe M., Koike Y., Kiyota K., Tanaka M. Enhancement in oscillator strength of color centers in electrochromic thin films deposited from VO_2 powder. - J.Appl. Phys., 1982, vol. 53, No. II, p. 7314-7320.
244. Пуранс Ю.Я., Цикмач П.Д. Электронный парамагнитный резонанс в тонких пленках триоксида вольфрама. - Тез.докл. Всесоюзной конф. "Физика оксидных пленок", Петрозаводск, 1982, с. 51-52.