

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

КЛЕПЕРИС Янис Янович

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ И МЕХАНИЗМ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ
В ТРИОКСИДЕ ВОЛЬФРАМА

01.04.07 - физика твердого тела

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
А.Р.ЛУСИС

Рига - 1983

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I. АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВОЛЬФРАМ- КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (обзор литературы)	12
I.1. Строение кристаллических и некристаллических соединений на основе триоксида вольфрама	12
I.1.1. Оксиды, бронзы, зольфраматы	12
I.1.2. Поливольфраматы и гидраты оксидов	28
I.1.3. Стекла триоксидов вольфрама	34
I.1.4. Оксиды вольфрама в парообразном состоя- нии и тонкие пленки триоксида вольфрама	34
I.1.5. Основные принципы строения вольфрам- кислородных соединений	41
I.2. Электронные свойства и структура вольфрам- кислородных соединений	44
I.2.1. Оптические свойства	44
I.2.1.1. Край фундаментального погло- щения	44
I.2.1.2. Поглощение перед краем фунда- ментального поглощения	49
I.2.2. Фотоэлектронные спектры и плотность электронных состояний	59
I.2.3. Расчеты электронной структуры оксидов вольфрама	62
I.3. Заключение к обзору литературы и формулировка задачи диссертационной работы	68
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	73
2.1. Получение тонких пленок и кристаллов	73

2.1.1.	Тонкие пленки WO_3	73
2.1.1.1.	Термическое испарение	74
2.1.1.2.	Катодное распыление	75
2.1.1.3.	Получение электрохромной системы на основе пленок триоксида вольфрама	76
2.1.2.	Кристаллы триоксида вольфрама	76
2.2.	Изучение структуры и состава	78
2.3.	Окрашивание тонких пленок и кристаллов	79
2.3.1.	Электрохимический метод	80
2.3.2.	Химический метод	80
2.3.3.	Окрашивание УФ излучением, электронами и термообработкой в вакууме	81
2.4.	Оптические измерения	81
2.4.1.	Электронные спектры поглощения, отражения и термомодулированного поглощения ..	82
2.4.2.	Кинетические исследования окрашивания ..	84
2.5.	Оптические и электрохимические исследования тонких пленок триоксида вольфрама в электрохромных системах (ЭХС)	84
2.6.	Изучение процессов диффузии водорода в металлах с помощью хемихромной реакции в триоксиде вольфрама	85
ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИОКСИДА		
	ВОЛЬФРАМА	90
3.1.	Строение тонких пленок триоксида вольфрама ...	90
3.2.	Оптические свойства исходных материалов	107
3.2.1.	Край фундаментального поглощения	107
3.2.2.	Поглощение перед краем	121
3.3.	Оптические свойства окрашенного разными способами триоксида вольфрама	124

3.3.1. Электрохимическое, химическое окрашивание и окрашивание ионизирующим излучением	I24
3.3.2. Влияние термообработки на оптические спектры	I33
3.4. Выводы	I38
ГЛАВА 4. АТОМНО-ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ОБРАЗУЮЩИХСЯ В НЕМ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ	I42
4.1. Классификация центров окраски в W-O соединениях	I42
4.2. Механизмы поглощения и центры окраски в тонких пленках триоксида вольфрама	I44
4.2.1. Внутрицентровые $d-d$ переходы	I44
4.2.2. Переходы с переносом заряда	I48
4.2.3. Поглощение на носителях заряда в зоне проводимости	I64
4.2.4. Поверхностные и объемные центры	I65
4.3. Модель плотности электронных состояний	I68
4.4. Выводы	I71
ГЛАВА 5. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА ...	I72
5.1. Реакции окрашивания и процесс образования электрохромных центров окраски	I72
5.1.1. Восстановление оксидов вольфрама	I73
5.1.2. Процесс окрашивания -обесцвечивания пленок WO_3 в твердотельной электрохромной системе (ЭХС)	I76
5.1.2.1. Потенциодинамические характеристики ЭХС	I78
5.1.2.2. Переходные характеристики ЭХС	I82

5.2. Две стадии процесса окрашивания	185
5.3. Взаимосвязь оптических и электрических параметров электрохромной реакции с эффективностью электроокрашивания	188
5.4. Использование электрохромной реакции в триоксиде вольфрама для изучения диффузионных свойств водорода в металлах	194
5.5. Выводы	201
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	202
ЛИТЕРАТУРА	205

В В Е Д Е Н И Е

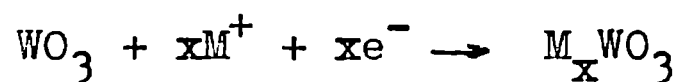
Темпы научно-технического прогресса в значительной степени зависят от успехов познания закономерностей управления полезными для практики эффектами в твердых телах. К таким эффектам относится и электрохромный эффект, представляющий большой практический интерес для электрооптического приборостроения в плане разработки принципиально нового типа устройств для управления световыми потоками, для отображения, преобразования и хранения оптической информации.

В основу электрохромизма как свойства вещества положен обратимый процесс окрашивания-обесцвечивания - изменения коэффициента поглощения и показателя преломления света под воздействием электрического тока. Электроокрашивание как такое было известно уже в 30-х годах - электролитическое окрашивание щелочно-галлоидных кристаллов при повышенных температурах, однако возможность реализации обратимого электроокрашивания при комнатной температуре [168] в тонких пленках оксидов переходных металлов, предопределила высокий научный и практический интерес к оксидам переходных металлов, составляющим наиболее изученную часть класса электрохромных материалов. В настоящее время исследования электрохромных материалов, физики функционирования электрохромных систем для приборостроения, конструкционной оптики столь обширны, что можно говорить об электрохромизме как одной из важнейших проблем нового направления науки - ионики твердого тела.

Среди изученных к настоящему времени электрохромных материалов особое место занимают тонкие пленки триоксида вольфрама. Этот материал является объектом большей части научных публикаций и

предлагаемых конструктивных решений устройств. Однако для целенаправленной разработки эффективных электрохромных устройств требуется решения важнейшая физическая проблема электрохромизма: установление природы и механизма образования центров окраски под действием электрического тока, а также изучение оптических, электрических и кинетических характеристик электрохромного материала, которые определяют электрохромную эффективность конкретного электрохромного устройства.

Общепризнано, что электрохромный эффект в тонких пленках триоксида вольфрама обусловлен инжекцией в материал электронов и катионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ и др.) согласно реакции



В результате инжекции образуется окрашенное соединение, подобное вольфрамовым бронзам, т.е. в пленке триоксида вольфрама возникают центры поглощения (центры окраски), ответственные за наведенное поглощение перед краем фундаментального поглощения пленок. Модель образования вольфрамовой бронзы акцептирована большинством исследователей, тем не менее она не способна объяснить такие с технической точки зрения важные вопросы как кинетика электроокрашивания и зависимость эффективности окрашивания от способа получения пленок. Известно, что аморфные тонкие пленки триоксида вольфрама представляют собой гетерогенную систему и содержат воду, тем не менее вопросы о строении пленок, о видах связывания воды, координации ионов вольфрама, способах сочленения вольфрам-кислородных полиэдров являются дискуссионными. В результате применения разных методов для изучения строения тонких пленок триоксида вольфрама (прямые структурные методы, растворение и др., использующие зондирующие излучения высокой энергии, или требующие высокого вакуума) выдвинуты разные модели строения, каждая из которых подчеркивает какую либо одну особенность их свойств. Так, модель аморфной

трехмерной сетки [89] предполагает октаэдрическую координацию ионов вольфрама и сочленение вольфрам-кислородных октаэдров вершинами. В кристаллитной модели [84] это предположение остается в силе и выдвигается дополнительное предположение: в пленке существуют микрообласти, подобные кристаллу триоксида вольфрама.

Кластерная модель [95] является важным шагом к пониманию основного строения аморфных пленок триоксида вольфрама, но в этой модели опущен лучший результат двух предыдущих моделей - наличие сетки из связей W-O-W. В последней модели предполагается тетраэдрическая координация ионов вольфрама. Следует отметить, что примененные ранее методы изучения строения пленок триоксида вольфрама являются в большей или меньшей степени разрушающими, что вносит неоднозначность в результатах. Поскольку все физические свойства зависят от структуры и состава материала, определение строения тонких пленок триоксида вольфрама является важнейшим звеном в установлении микромеханизма электроокрашивания.

Разные механизмы поглощения (межвалентные переходы, поглощение поляронами малого радиуса) предложены для объяснения окраски пленок, тем не менее они не способны объяснить зависимость оптических свойств тонких пленок триоксида вольфрама от условий их получения. Эти модели разработаны для молекулярного и кристаллического состояния соответственно и их применимость к тонким пленкам триоксида вольфрама не доказана. Не объясненным является удивительный факт смещения края фундаментального поглощения аморфных пленок в сторону меньших энергий и уменьшение наклона экспоненциального участка края при их кристаллизации.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что атомно-электронная структура тонких пленок триоксида вольфрама и образующихся в них центров окраски изучены недостаточно. Одним из недостатков предшествующих работ является отсутствие систематических

комплексных исследований на одних и тех же пленках при постепенном изменении их строения. Отсутствие комплексных (оптических, электрических и кинетических) исследований является также причиной того, что до настоящего времени не установлен механизм окрашивания-обесцвечивания пленок триоксида вольфрама в электрохромных системах на их основе.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе выдвинута следующая цель: изучить оптические и кинетические характеристики центров окраски и механизм их образования в тонких пленках триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры и в тонкопленочных электрохромных системах на их основе. Для достижения этой цели поставлены следующие конкретные, тесно между собой связанные и совместно решаемые задачи:

- 1) получить тонкие пленки триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры;
- 2) изучить строение пленок триоксида вольфрама методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света;
- 3) изучить оптические свойства свежеполученных и окрашенных разными методами (электрохимически, ультрафиолетовым излучением, термообработкой) пленок триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры;
- 4) установить закономерности изменения кинетики электроокрашивания и электрохромной эффективности в зависимости от упорядочения структуры пленок триоксида вольфрама;
- 5) электрооптическим методом изучить кинетику накопления и механизм образования центров окраски в тонкопленочной электрохромной системе $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SiO}_x/\text{Au}$.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Первая глава является обзорной. Выводы этой главы учитываются в оригинальной части работы при постановке экспериментов и интерпретации полученных результатов.

Во второй главе описана методика получения тонких пленок триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры методами термического испарения в вакууме и катодного распыления, а также методика выращивания эпитаксиальных слоев триоксида вольфрама; описана методика исследования строения, оптических, кинетических и токовых характеристик тонких пленок и тонкопленочных электрохромных систем. Приведена оригинальная методика исследования процессов диффузии водорода в металлах.

В третьей главе анализируются результаты исследования оптических свойств триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры, а также результаты по исследованию строения пленок.

В четвертой главе анализируется атомно-электронная структура центров окраски, образующихся в триоксиде вольфрама.

В пятой главе приводится анализ механизма образования и кинетики накопления центров окраски в тонких пленках триоксида вольфрама и тонкопленочных электрохромных системах на их основе. Анализируются результаты по исследованию диффузионных свойств водорода в металлах с помощью электрохромной реакции.

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

I. Аморфные тонкие пленки триоксида вольфрама построены из сетки гидратированных молекулярных кластеров, связанных между собой связями W-O-W. В основу кластеров положены деформированные WO_6 -октаэдры, часть из которых имеет концевые атомы кислорода (на поверхности кластеров). Упорядочение структуры аморфной пленки связано с потерей воды и образованием сетки из более симмет-

ричных WO_6 -октаэдров.

2. Центры окраски в триоксиде вольфрама по механизму поглощения можно делить на три типа: 1) локализованные внутрицентровые; 2) локализованные межвалентные; 3) делокализованные; а по кинетике их накопления при электроокрашивании – на поверхностные и объемные. В зависимости от строения триоксида вольфрама меняется соотношение между количеством поверхностных и объемных центров окраски, что определяет электрохромную эффективность триоксида вольфрама.

3. Установлена взаимосвязь между оптическими характеристиками тонких пленок триоксида вольфрама и их строением. Наблюдаемый при постепенном упорядочении аморфной структуры сдвиг в сторону меньших энергий максимума наведенной электроокрашиванием полосы поглощения и края фундаментального поглощения связан с увеличением перекрытия между $5d_{t_{2g}}$ -орбиталями вольфрама и с появлением перекрытия между несвязывающими $2p_{\pi}$ -орбиталями кислорода соответственно в результате симметризации WO_6 -октаэдров и увеличении степени связывания кластеров.

4. На основе одновременного исследования оптических и токовых характеристик тонкопленочной электрохромной системы

$In_2O_3/WO_3/SiO_x/Au$ показано, что:

а) наличие быстрой и медленной стадии процесса окрашивания обусловлено образованием поверхностных и объемных центров соответственно; преобладание поверхностных центров определяет высокую эффективность электрохромного процесса в аморфных пленках с сильной разупорядоченностью структуры;

б) функциональные параметры электрохромной системы (пороговые напряжения, чувствительность к окружающей атмосфере) определяются электрохимическими реакциями на электроде Au – пассивацией и образованием гидроксидного покрова.

Г Л А В А I

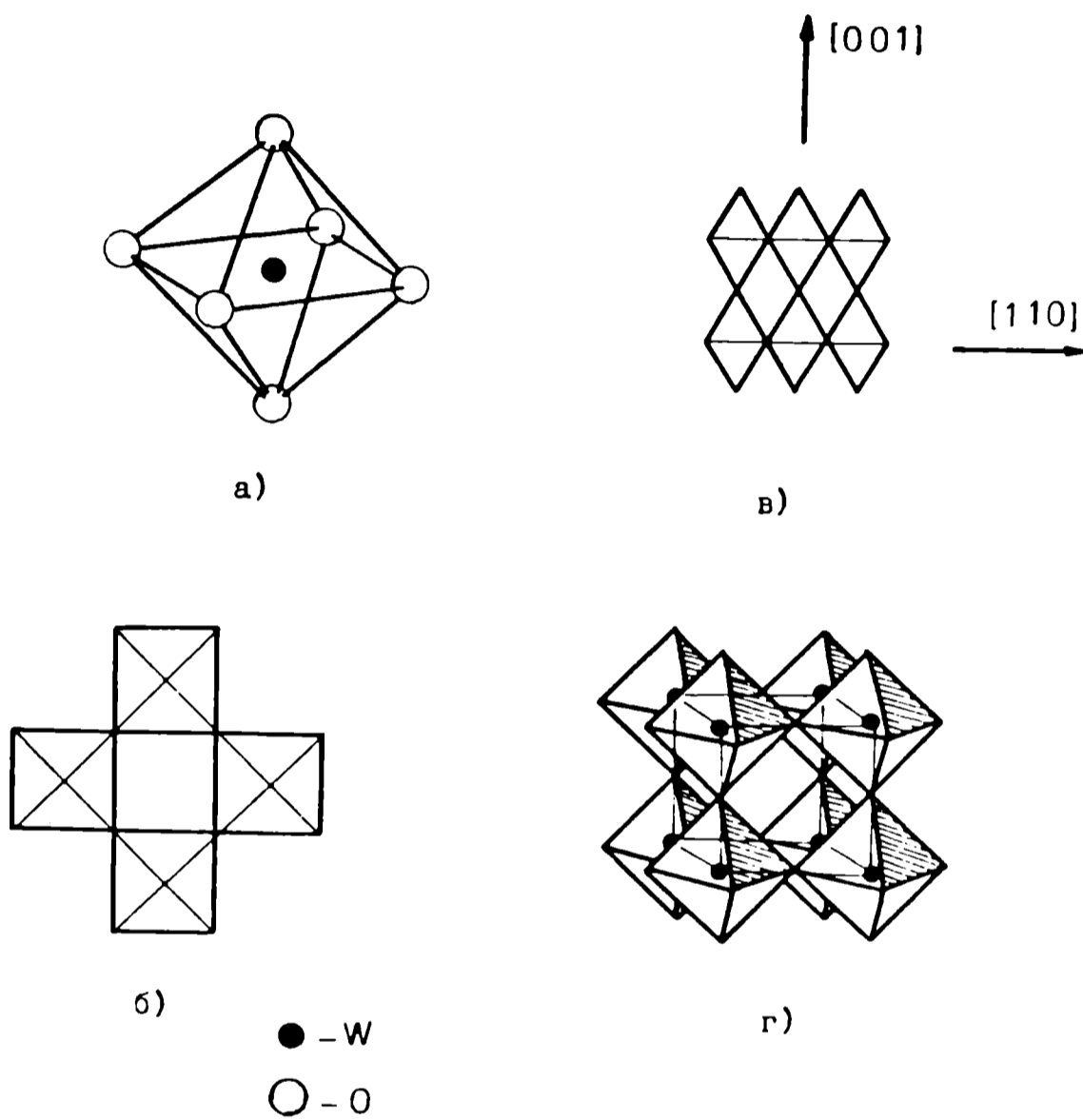
АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВОЛЬФРАМ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
(обзор литературы)

I. I. Строение кристаллических и некристаллических соединений на основе триоксида вольфрама

I. I. I. Оксиды, бронзы, вольфраматы

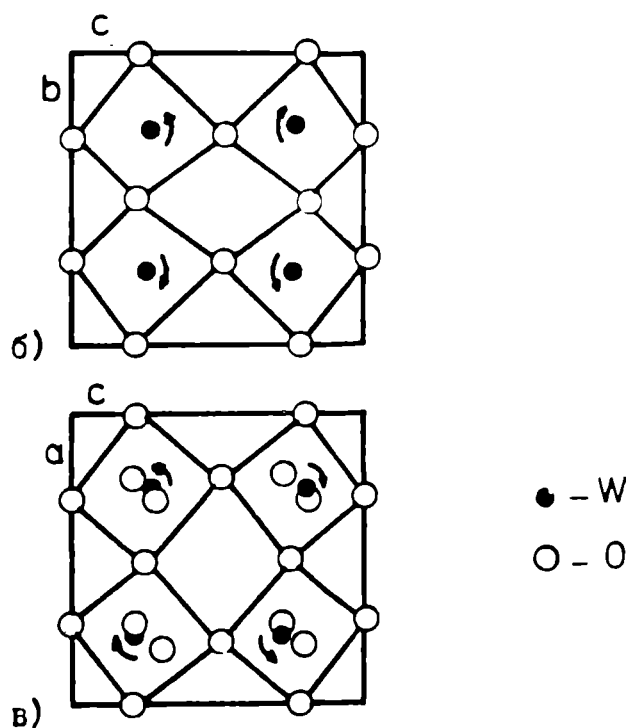
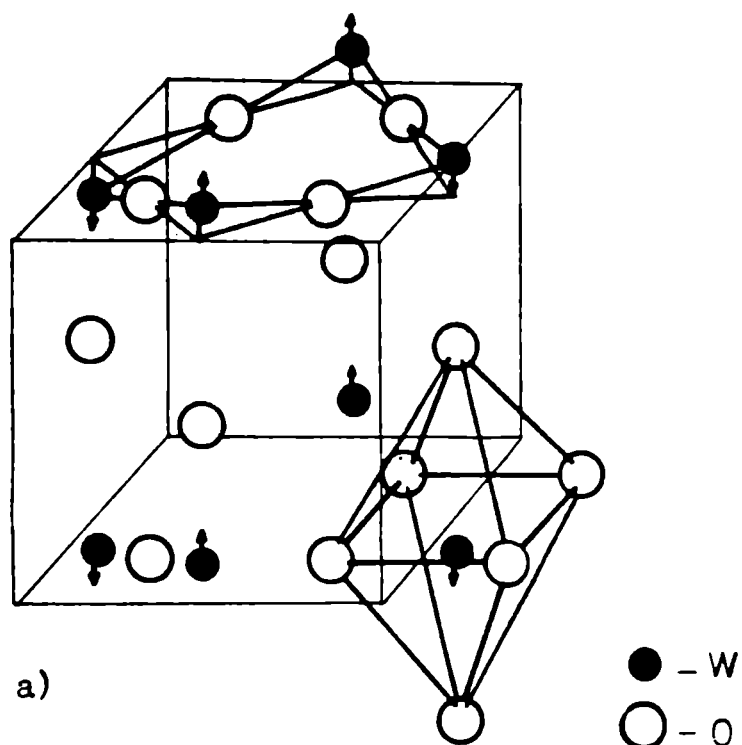
Идеализированная кубическая решетка триоксида вольфрама [I-3] соответствует структуре типа $ReO_3(DO_9)$, основанной на трехмерном бесконечном каркасе из кислородных октаэдров, в центре которых находятся атомы вольфрама (рис. I. I). Октаэдры связаны между собой вершинами через связи W-O-W. В реальных структурах [4-6] атом вольфрама несколько сдвинут с центра октаэдра и октаэдры являются искаженными - угол связи W-O-W, в зависимости от конкретной кристаллографической структуры и кристаллографического направления, отличается от 180° на величину до 12° [4] (рис. I. 2 и I. 3). Расстояния между атомами O и W в WO_6 -октаэдрах неодинаковы, однако длина связей в разных структурах WO_3 чередуется таким образом, что длинная связь обычно находится рядом с короткой [7] (см. рис. I. 3). Низкосимметричные фазы WO_3 могут быть получены из идеализированной кубической структуры деформацией и поворотами WO_6 -октаэдров (рис. I. 2).

Наивысшей обнаруженной симметрией кристаллической решетки кристаллов WO_3 является высокотемпературная тетрагональная, с понижением температуры симметрия решетки понижается на орторомбическую, моноклинную и триклинную (табл. I. I). Кубическая модифика-



Р и с. 1.1. Структура идеальной кубической кристаллографической решетки триоксида вольфрама [I]:

а - октаэдр из атомов кислорода;
б, в, г - структура кубического ReO_3 .



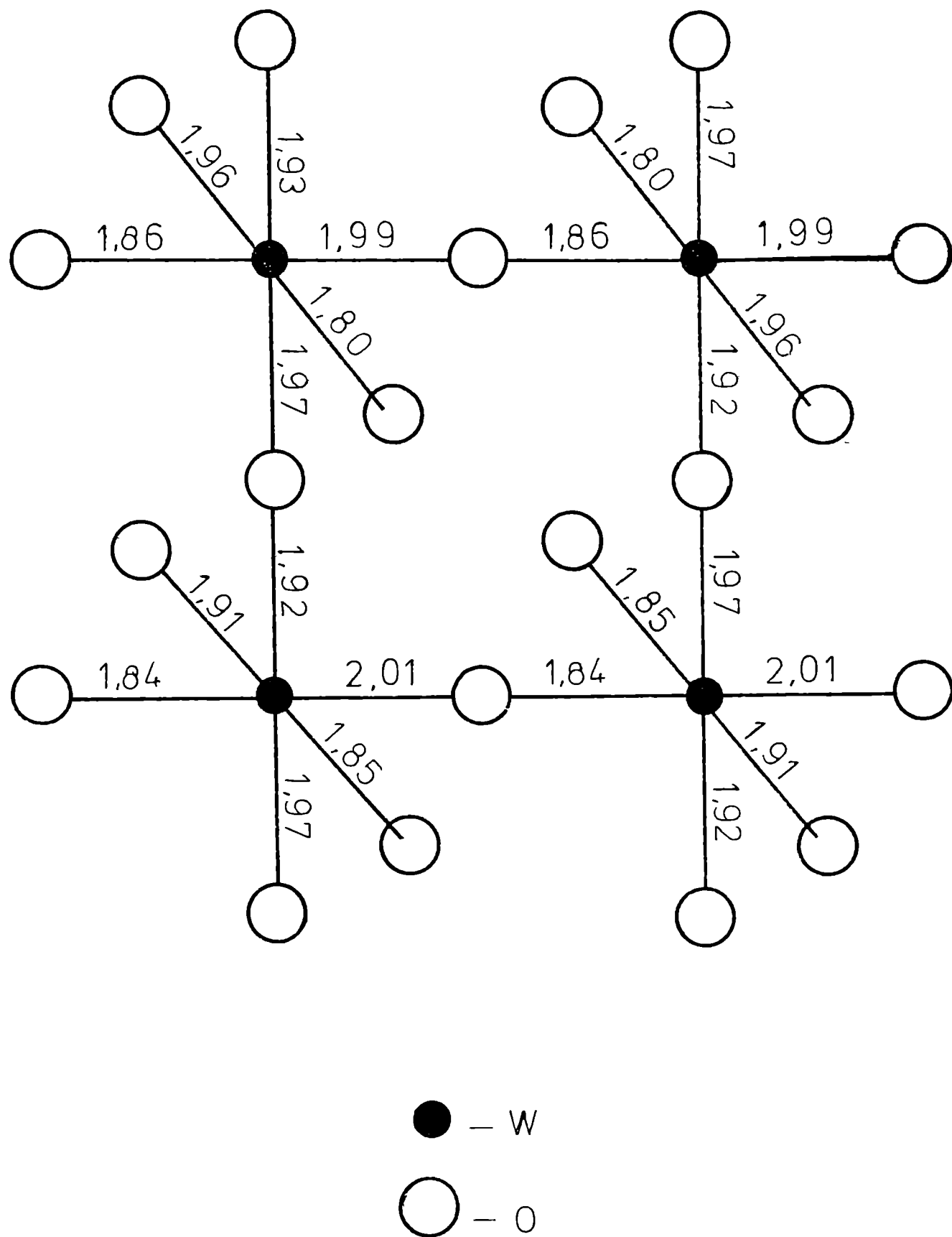
Р и с. 1.2. Кристаллографическая структура триоксида вольфрама [15]:

а - деформированная структура тетрагонального WO_3 ;

б - проекция структуры орторомбического WO_3 ;

в - проекция структуры моноклинного WO_3 ;

Стрелками показаны перемещения атомов W и повороты WO_6 -октаэдров.



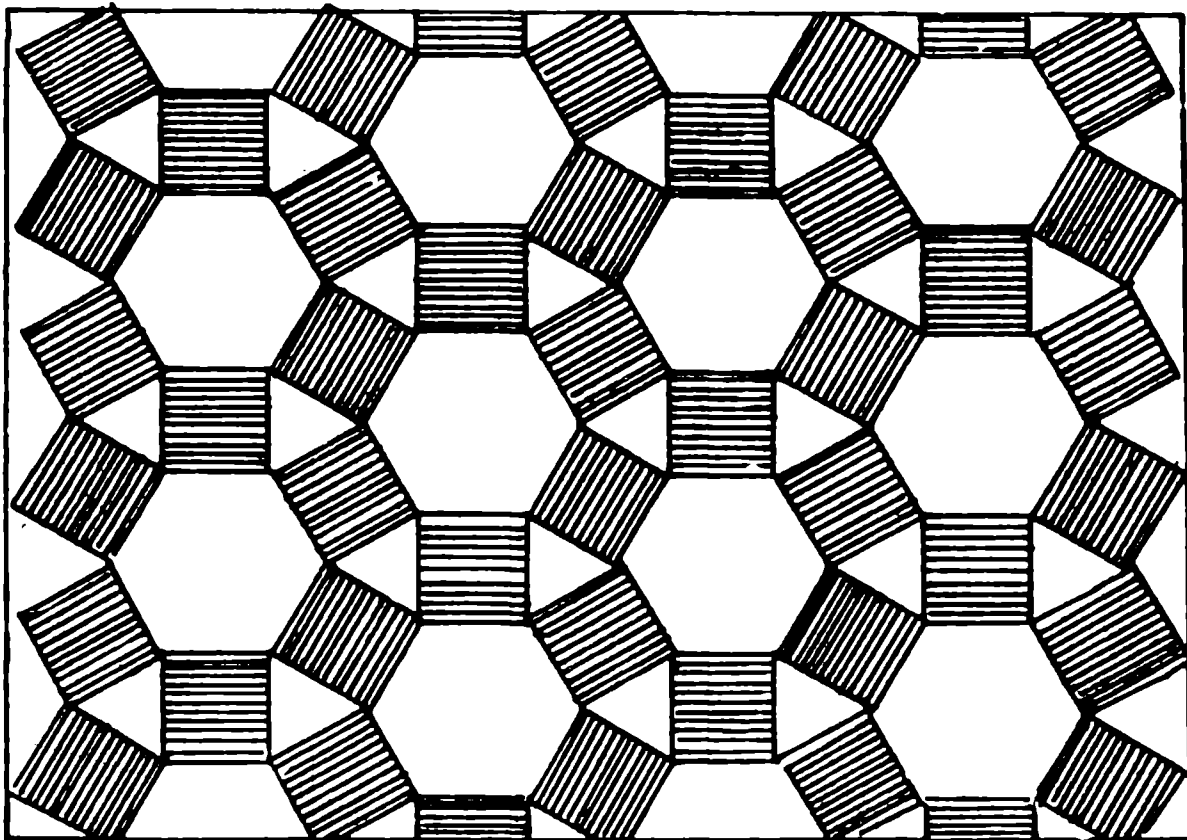
Р и с. 1.3. Расстояния между атомами вольфрама и кислорода в моноклинной фазе триоксида вольфрама [7].

Структуры триоксида вольфрама

Симметрия, температурная область существования и параметры элементарной ячейки (в Å и град)	Формула элемент. ячейки	Лит.
Кубическая в тонких пленках: 3,838; 90° (300 К)	WO ₃	[8]
Кубическая при кристаллизации из стекла: 3,764; 90° (300 К)	WO ₃	[9]
Гексагональная F _{mm2} ⁷ : 7,298; 7,798; 60°; 120°; 90° (300 К)	W ₄ O ₁₂	[10]
Тетрагональная D _{4h} ⁷ : 5,250; 3,915; 90° (Т IOI3 К)	W ₂ O ₆	[1]
Орторомбическая D _{2h} ¹⁶ : 7,341; 7,570; 3,877; 90° (600 К - 990 К)	W ₄ O ₁₂	[15]
Триклинная I c ₁ ¹ : 7,30; 7,52; 7,69; 88,83°; 90,92°; 90,93° (233 К - 290 К)	W ₈ O ₂₄	[2, 11, 12]
Триклинная II: 7,304; 7,514; 3,844; 88,86°; 90,84°; 90,94° (300 К)	W ₄ O ₁₂	[13]
Моноклинная c _{2h} ⁵ : 7,30; 7,53; 7,68; 90°; 90,9°; 90° (290 К - 620 К)	W ₈ O ₂₄	[2, 7]
Моноклинная c _s ² : 5,27; 5,16; 7,67; 90°; 91,72°; 90° (233 К)	W ₄ O ₁₂	[2, 14]

ция WO₃ найдена в сверхтонких пленках WO₃ (толщиной не более 100 Å) [8] и в продуктах кристаллизации WO₃ из вольфрамфосфатных стекол [9].

Недавно найдена новая кристаллографическая форма WO₃ - гексагональная [10] в виде белых игольчатых агрегатов. Её структура образована WO₆-октаэдрами, соединенными вершинами и расположенными в плоскостях, перпендикулярных гексагональной оси. WO₆-октаэдры соединены в шестичленные кольца в плоскости (001) (рис. I.4),



Р и с. 1.4. Шестичленные кольца WO_6 -октаэдров в гексагональном триоксиде вольфрама [10].

которые образуют широкие гексагональные каналы сквозь структуры WO_3 .

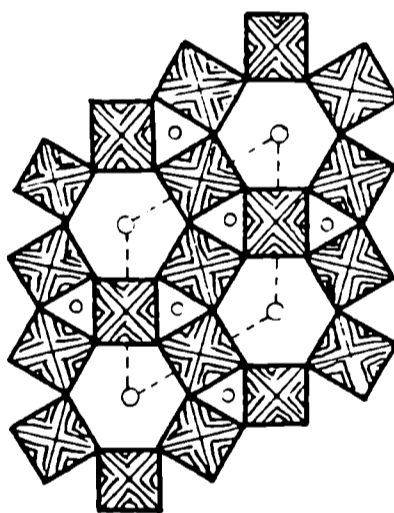
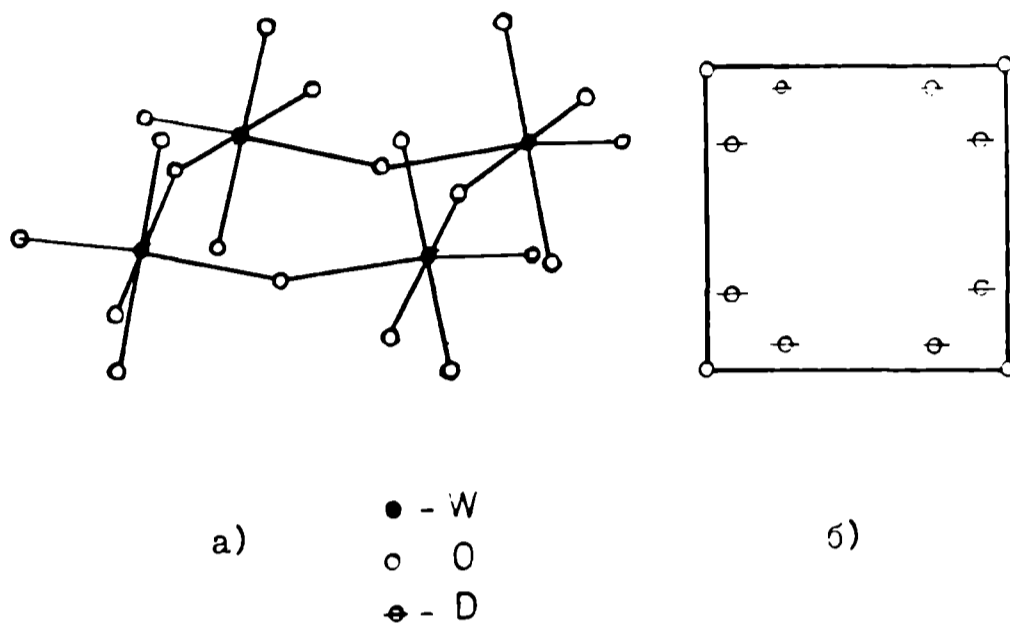
Монокристаллам WO_3 при всех температурах свойственно иметь кристаллические двойники (домены). При переходе из одной фазы WO_3 в другую меняется характер доменов [2, I1, I2].

При внедрении в решетку, построенную из WO_6 -октаэдров, некоторых элементов M (M - обычно одновалентный металл) образуются соединения типа M_xWO_3 ($0 < x < 1$), называемые вольфрамовыми бронзами [I6]. Структура бронзы зависит от природы и концентрации элемента M , а также от способа получения материала. Максимальное значение x предопределяется количеством свободных мест в подрешетке WO_3 , в которых могут разместиться атомы M .

При исследовании так называемых вольфрамовых синей Глемзером с сотрудниками [I7-I9] впервые обнаружены "водородные аналоги вольфрамовых бронз". Водород-вольфрамовые бронзы (ВВБ) построены из WO_6 -октаэдров, соединенных между собой вершинами (рис. I.5; табл. I.2). При образовании ВВБ атомы водорода располагаются в пустотах между октаэдрами с атомными координатами $(000, 1/2, 1/2, 0)$ в тетрагональной ВВБ [2I] или в меньших каналах гексагональной структуры [23] (см. рис. I.5). Не найдено подтверждение гипотезе, что водород в ВВБ образует гидроксильную группу [24], как в случае дейтерийвольфрамовых бронз [25], в которых статистически распределенные атомы дейтерия образуют связи $O-D$ длиной $1,1 \overset{O}{\text{Å}}$.

Наоборот, результаты исследования подвижности протона в H_xWO_3 методами ядерного магнитного резонанса [26] и нейтронной дифракции [27] лучше всего объясняются в рамках структурной модели, согласно которой водород образует связь OH . Исходя из этого, химическую формулу состава ВВБ можно представить в виде гидроксида оксида $WO_{3-x}(OH)_x$.

Из других вольфрамовых бронз наиболее изученной является



в)

- Р и с. 1.5. Структура водород-вольфрамовой бронзы [23]:
- а - вольфрам-кислородная подрешетка;
 - б - размещение атомов дейтерия в квадрате из четырех атомов кислорода в бронзе $D_{0,53}WO_3$;
 - в - большие и меньшие каналы в гексагональной структуре H_xWO_3 (большие и меньшие кружки).

Таблица I.2.

Кристаллические структуры водородовольфрамowych бронз

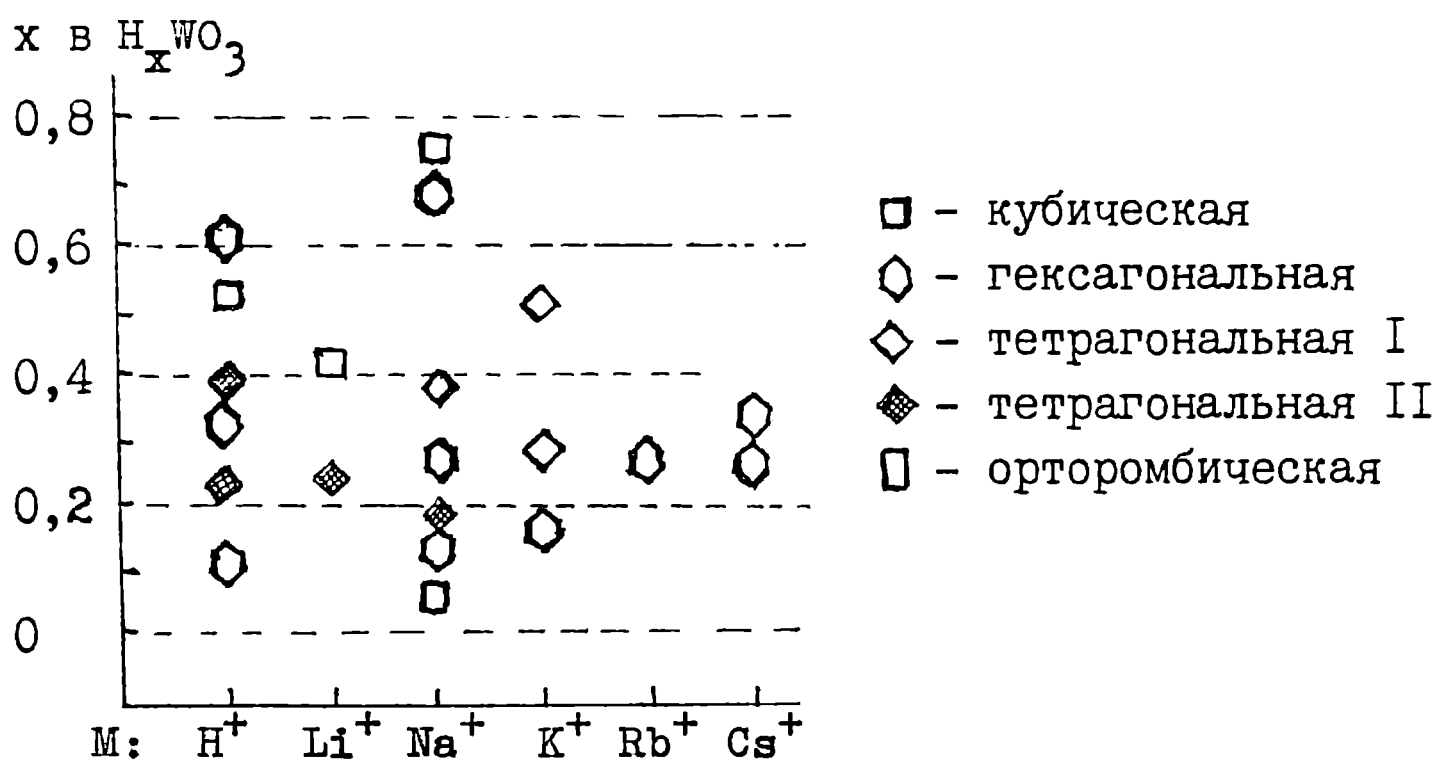
Значение x в H_xWO_3	Симметрия, параметры элементарной ячейки (в Å)	Лит.
0,1	Ромбическая 7,24; 7,50; 3,84	[17]
0,1	Тетрагональная 5,207; 3,869	[20]
0,23	Тетрагональная 5,229; 3,881	[21]
0,30	Гексагональная 7,38; 7,56	[22]
0,33-0,5	Тетрагональная 3,75; 3,79	[17]
0,5	Кубическая 3,75	[17]
0,6	Гексагональная 7,347; 7,567	[23]

натрийвольфрамовая бронза Na_xWO_3 . Ионы Na занимают полости или туннели в сетке, образованной из связанных вершинами WO_6 -октаэдров [28]. В зависимости от размера ионов щелочных металлов и их концентрации вольфрам-кислородная решетка имеет разную симметрию (кубическую, тетрагональную I, тетрагональную II, гексагональную и т.д.) (см. табл. I.3) [29]. Трудно указать границы существования отдельных фаз M_xWO_3 - очевидно, здесь огромное значение имеют условия синтеза и состав исходных веществ [16,28].

Для Na_xWO_3 граница фаз "тетрагональная II" / "тетрагональная I" при $x=0,22$ является порогом к переходу от полупроводниковой к металлической проводимости, а граница фаз при $x=0,5$ отделяет тетрагональные I сверхпроводники от обыкновенных металлических бронз из области $0,5 \leq x < 1$. Получаемые в этой области кубические бронзы близки к известным соединениям типа перовскита ABO_3 [30,31]. Регулярность WO_6 -октаэдров в кубической фазе подтверждена исследованиями мягких мод решетки металлического Na_xWO_3 методом комбинационного рассеяния света [29].

Вкратце рассмотрим некоторые структурные особенности бронз

Зависимость структуры вольфрамных бронз от содержания ионов щелочных металлов

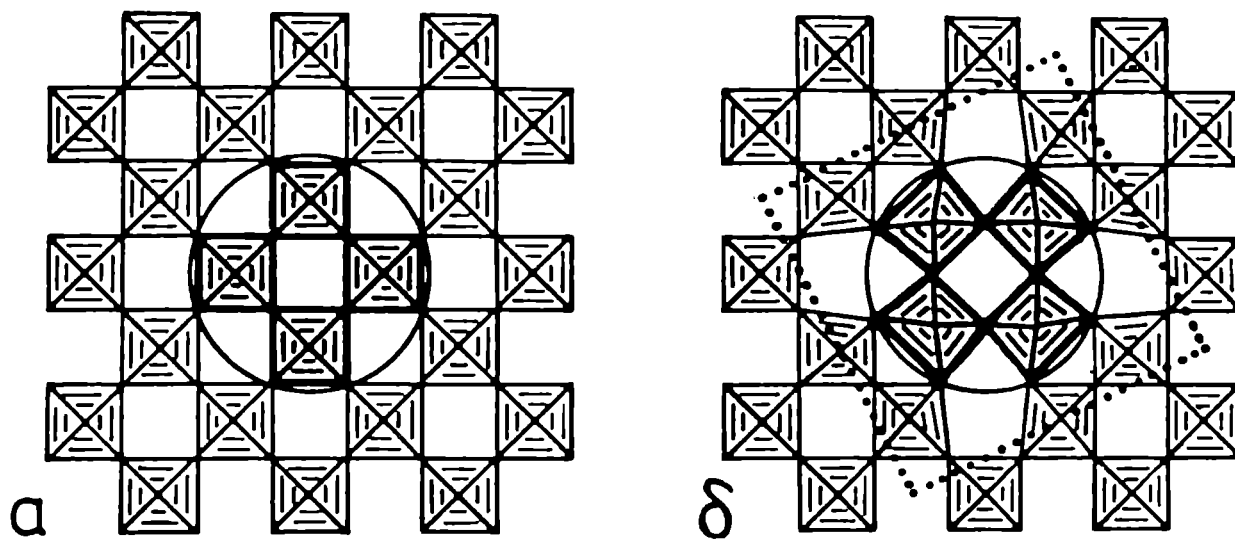


радиус иона r_0 (Å): 0,0; 0,68; 0,97; 1,33; 1,47; 1,67

M_xWO_3 . Как уже отмечалось, все вольфрамные бронзы построены из сетки связанных вершинами WO_6 -октаэдров. В отличие от квадратной структуры перовскита, в бронзах октаэдры могут быть сочленены таким образом, что образуются тригональные, пентагональные и гексагональные туннели. Например, из идеализированной структуры "тетрагональная II" можно получить структуру "тетрагональная I", поворачивая четыре WO_6 -октаэдра на $\pi/4$ (рис. I.6) [32]. Ионы Na^+ занимают квадратные и пентагональные туннели. Гексагональные туннели существуют в аммониевой бронзе $(NH_4)WO_3$ [23].

В структурах вольфрамных бронз обнаружены дефекты, названные кристаллографическими сростками — структурами прорастания, образованными чередованием областей сочленения WO_6 -октаэдров по гексагональному и кубическому законам [33].

В отличие от бронз, которые являются соединениями переменного состава, в системе "оксид металла- WO_3 " образуются также соединения определенного состава под названием вольфраматы. Основными структурными единицами вольфраматов являются WO_4 -тетраэдры или/и



Р и с. 1.6. Структура тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) (б), получаемая поворотом четырех WO_6 -октаэдров (а) [32].

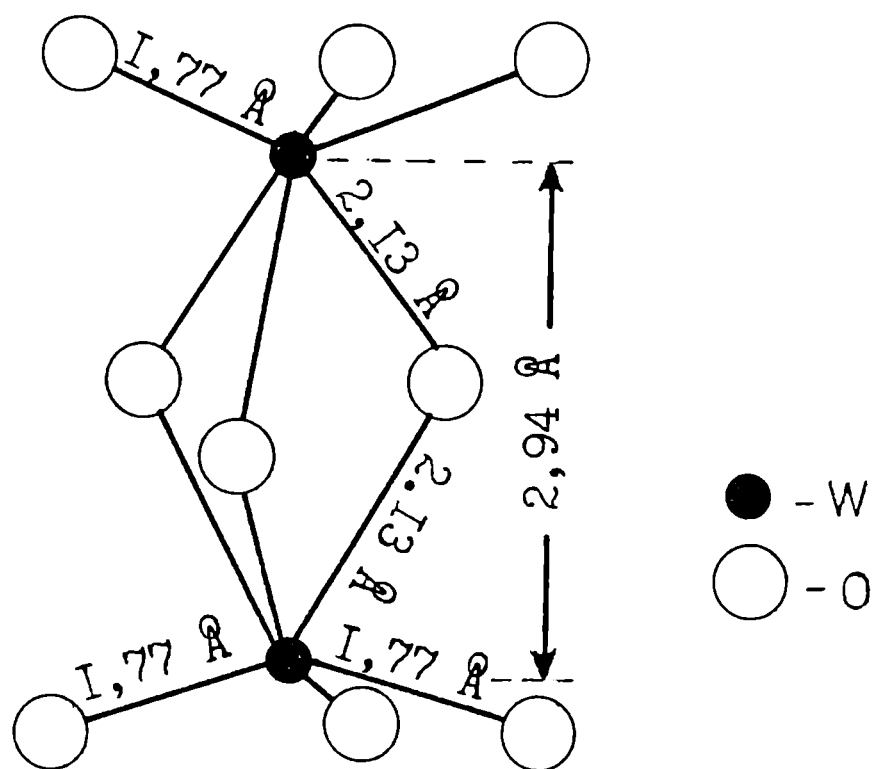
WO_6 -октаэдры. Изолированные WO_4 -тетраэдры характерны для простых вольфраматов щелочных металлов (Li_2WO_4 , Na_2WO_4 , K_2WO_4 , Rb_2WO_4), а также для вольфраматов щелочноземельных металлов со структурой шеелита ($CaWO_4$, $BaWO_4$ и др.) [34]. Изолированные WO_6 -октаэдры характерны для Ba_2CaWO_6 [35], пары WO_6 -октаэдров, связанных гранями, - для $Ba_3W_2O_9$ [36,37] (рис. I.7), пары октаэдров, связанных ребрами, - для Li_4WO_5 [38]. Зигзагообразные цепи связанных ребрами WO_6 -октаэдров характерны для $MgWO_4$, а зигзагообразные цепи чередующихся WO_6 -октаэдров и WO_4 -тетраэдров - для $Na_2W_2O_7$ [39, 40]. Получены также стеклообразные вольфраматы, в которых WO_4 -тетраэдры образуют цепи [42].

Целый класс соединений представляют двойные вольфраматы [4I], структура и строение которых столь же разнообразны, как и простых вольфраматов. Например, в $LiFe(WO_4)_2$ связанные ребрами WO_6 -октаэдры образуют зигзагообразные цепи, проходящие вдоль оси с. Между собой цепи связаны FeO_6 -октаэдрами и LiO_6 -октаэдрами, образуя трехмерный каркас (рис. I.8).

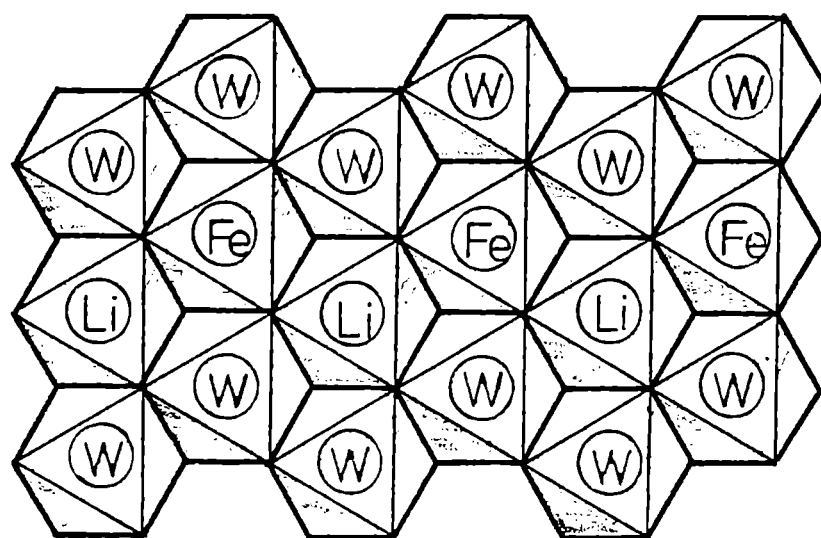
Предварительно координацию иона вольфрама в сложных вольфраматах можно пытаться определить с помощью двух эмпирических правил [4I], которые хорошо выполняются в случае молибдатов, ванадатов, арсенатов, галлатов:

- 1) если отношение стехиометрических чисел $\gamma = a/v$ (в $M_aX_bO_c$) больше некоторой критической величины (обычно $\gamma_k = 0,7-1,0$), ожидается тетраэдрическая координация ионов X (если $\gamma < \gamma_k$ - октаэдрическая);
- 2) чем сильнее связь M-O, тем больше вероятность образования октаэдрической координации.

С увеличением формального заряда иона M, уменьшением его радиуса и возрастанием его электроотрицательности сила связи M-O увеличивается [4I].

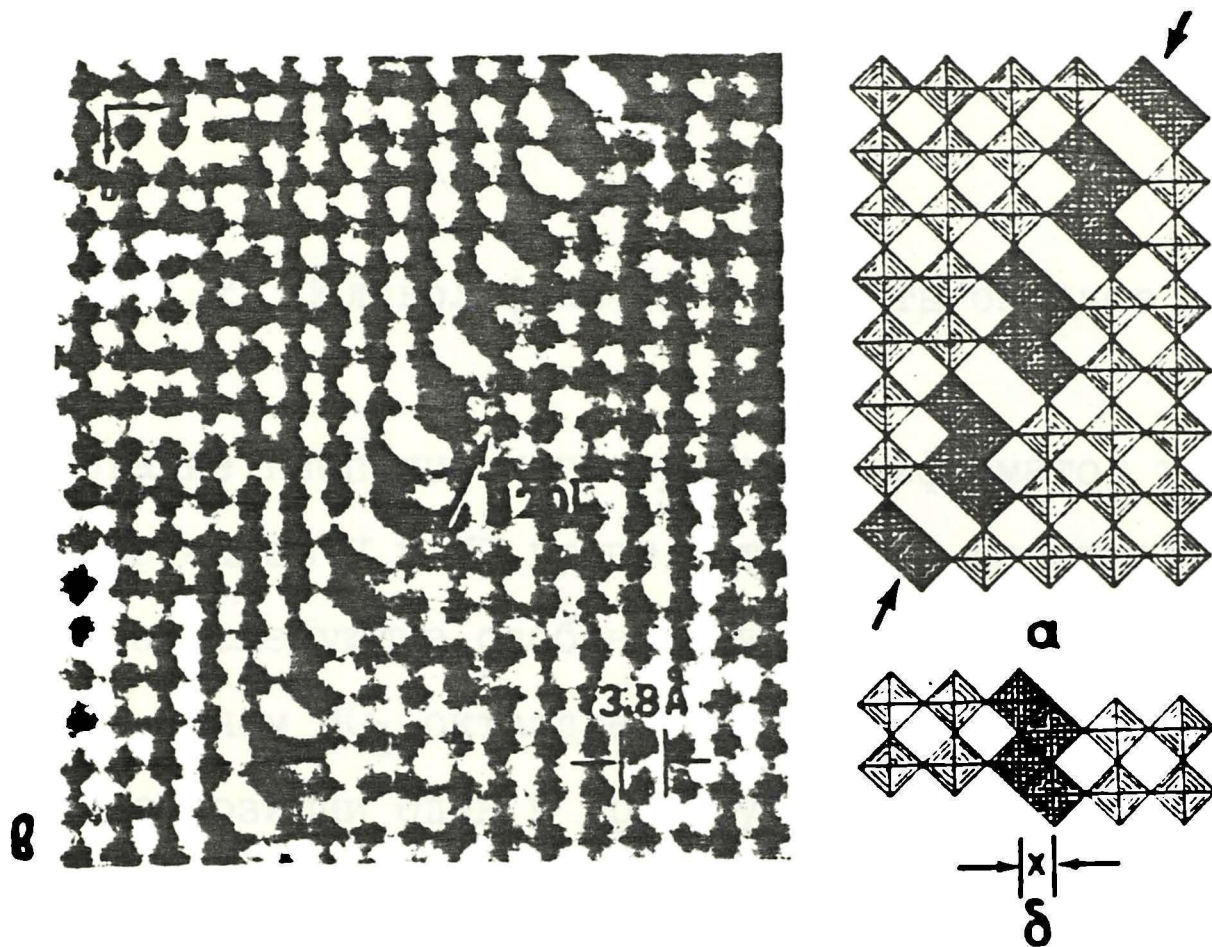


Р и с. 1.7. Основной структурный элемент $Ba_3W_2O_9$ [36,37] - пара связанных гранями WO_6 -октаэдров.



Р и с. I.8. Идеализированная структура $\text{LiFe(WO}_4)_2$ [4I].

Для триоксида вольфрама, как и ряда других твердых оксидов, характерно образование нестехиометрических соединений с дефицитом кислорода. Так, небольшие отклонения от стехиометрии ($WO_{2,994}$ или $W_{500}O_{1497}$) приводят к возникновению структурных особенностей, названных плоскостями кристаллографического сдвига. Эти плоскости упорядочены в решетке и проходят по определенным кристаллографическим направлениям [43,44]. Плоскости кристаллографического сдвига проявляют себя как области, где WO_6 -октаэдры соединены ребрами (рис. I.9). Кристаллографическая область, где октаэдры соединены вершинами, смещена вдоль плоскости сдвига по отношению к соседней кристаллографической области, где октаэдры связаны между собой ребрами. Плоскости сдвига широко изучены [44-48] в оксидах, составы которых образуют так называемые гомологические ряды W_nO_{3n-1} или W_nO_{3n-2} [44,48]. Для каждого состава из этих рядов характерно определенное расстояние между плоскостями сдвига. Показано [48], что плоскости сдвига образуются при постепенной агрегации вакансий кислорода в определенных плоскостях WO_{3-x} . С ростом количества вакансий эти агрегаты распространяются по кристаллу и образуют кристаллографический сдвиг. Движущей силой агрегации вакансий является разница энергий деформации вокруг вакансии кислорода (3,0 эВ) и энергии связи W-O (2,5 эВ), которую необходимо преодолеть при образовании кислородной вакансии [48]. Потенциал деформации осциллирует вокруг стенки вакансии, что вызывает зарождение новой вакансии на определенном расстоянии от предыдущей и их упорядочение в плоскостях сдвига [47]. Даже в кристалле состава $WO_{2,9999}$ вакансии кислорода объединяются, образуя плоскости сдвига [45]. Возможно, что в кристаллах состава WO_{3-x} , очень близких к WO_3 ($x < 0,0001$), существуют изолированные кислородные вакансии, однако к настоящему времени неизвестны экспериментальные подтверждения этому предположению.



Р и с. 1.9. Плоскости кристаллографического сдвига в кристалле WO_{3-y} (а, б) и их электронно-микроскопический снимок (в) [47].

Другой тип дефектов, найденный в оксиде $W_{18}O_{49}$, связан с образованием пентагональных колонок и гексагональных туннелей [33,49,50] (рис. I.10). Пентагональные колонки образованы шестью WO_6 -октаэдрами, соединенными гранями. В пространстве между колонками и туннелями октаэдры расположены по типу кубической сетки WO_3 . Наблюдаются также зигзагообразные цепи пентагональных колонок и гексагональных туннелей [33].

I.1.2. Поливольфраматы и гидраты оксидов

Образование изополи- и гетерополивольфраматов характерно для переходных металлов V и VI групп. Структура изолированного изополианиона имеет следующие особенности [51]:

1) ни в одном MO_6 -октаэдре концевые атомы кислорода не находятся в транс-позиции один к другому;

2) ни в одном из октаэдров не существуют три концевые атомы кислорода одновременно;

3) все октаэдры сочленены только ребрами (при высоких степенях полимеризации - также и вершинами);

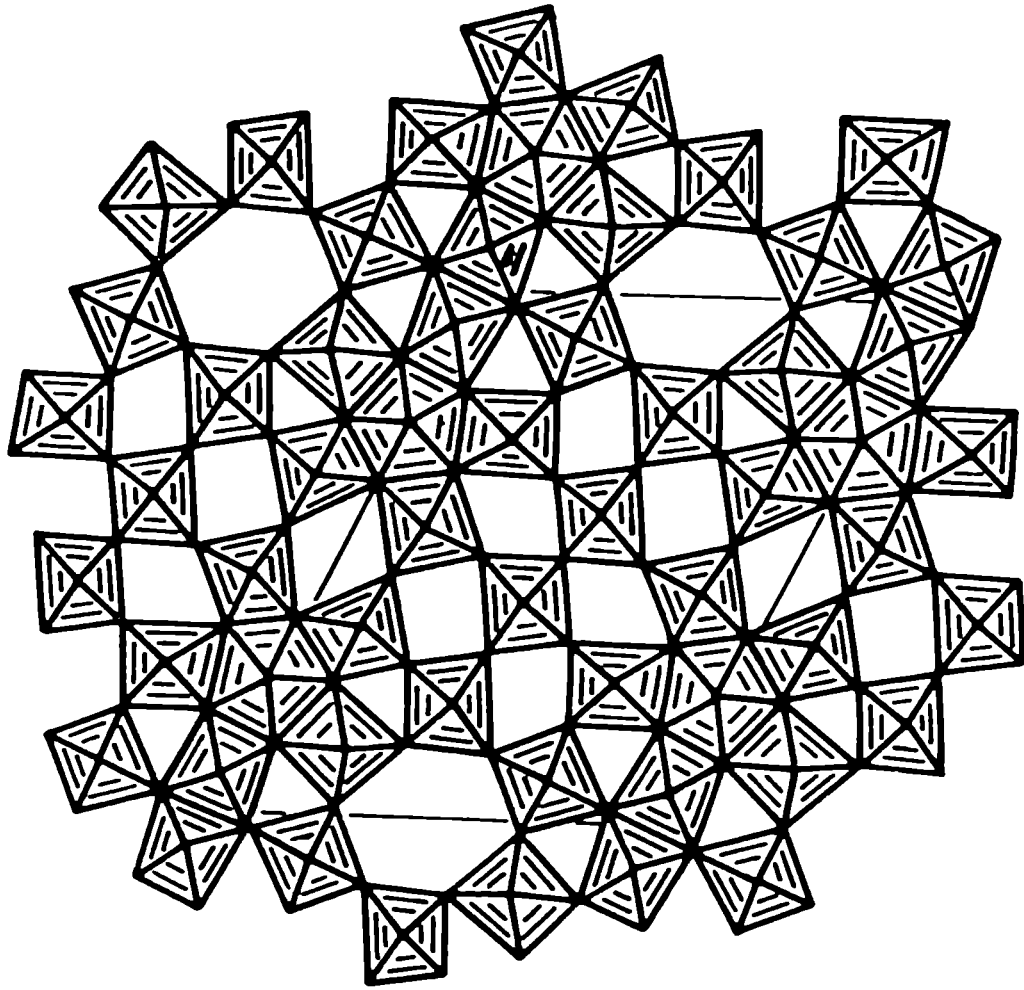
4) ни один атом металла не находится в изометричной точке аниона;

5) в анионе не существует более трех октаэдров, связанных параллельными ребрами;

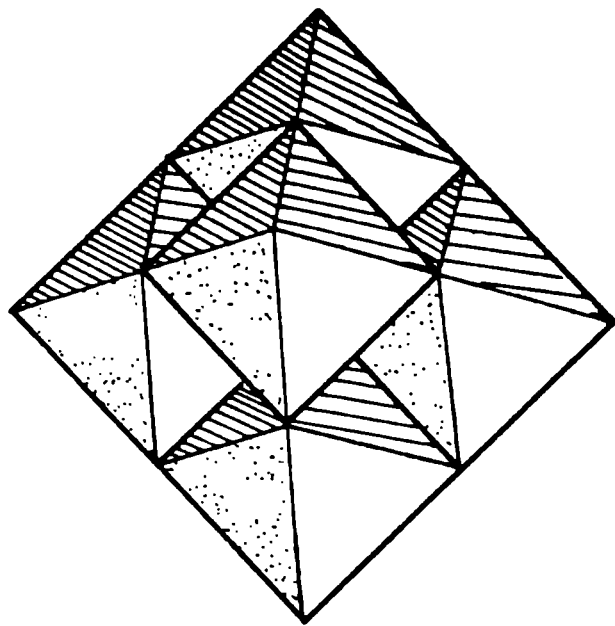
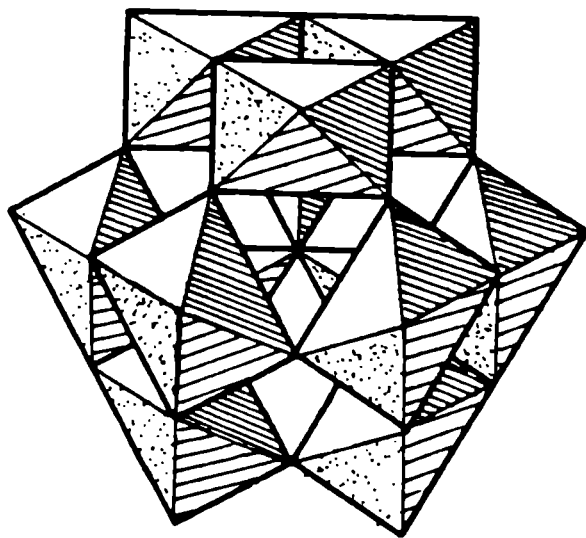
6) в пределах гекса-олигомерного состава анионы имеют компактное строение (без внутренних пустот).

В качестве примера, соответствующего указанным выше особенностям, на рис. I.11 приведен гексамер W_6O_{19} , структура которого установлена экспериментально.

В растворах изополианионы обычно протонируются, в них



Р и с. I.10. Пентагональные колонки и гексагональные туннели в кристалле $W_{18}O_{49}$ [49].

 W_6O_{19}  $W_{12}O_{40}$

Р и с. I.II. Выгоднейшая структура изополианиона - гексамер W_6O_{19} и идеализированная структура Кеггина (без центрального тетраэдра) $W_{12}O_{40}$ [5I].

внедряются гидроксильные группы и/или молекулы воды, компактный блок изополианиона разрывается на сопряженные по вершинам блочные фрагменты, а также появляются другие способы сочленения, при которых образуются бесконечно-полимерные кислородные соединения, например, гетерополианионы (ГПА). Гетерополисоединения вольфрама составляют обширный класс неорганических соединений - порядка 100 [52]. Обнаруживаются аналоги серий с общими формулами $[XW_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, $[XW_{19}O_{34}]^{(14-n)-}$ и $[X_2W_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$, где X - гетероатом [53], n - валентность гетероатома (кремний, германий, мышьяк, фосфор или два протона). В метавольфрамате гетероатомами являются два атома водорода $-[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$.

При растворении WO_3 в щелочных средах, при воздействии сильных кислот на вольфраматные растворы, а также при электролитическом растворении вольфрама в водных растворах получают гидраты триоксида вольфрама или "вольфрамовые кислоты" [54-58]. Известны гидратированные формы почти всех вольфрам-кислородных соединений, например, для WO_3 - $WO_3 \cdot nH_2O$ [54]; для WO_{3-y} - $WO_{3-y}(OH)_y$ [55]; для M_xWO_3 - $M_xWO_{3-y}(OH)_y$; для Na_2WO_4 - $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 2,8H_2O$ [57]; для $XW_{12}O_{40}$ - $XW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ [58] и др.

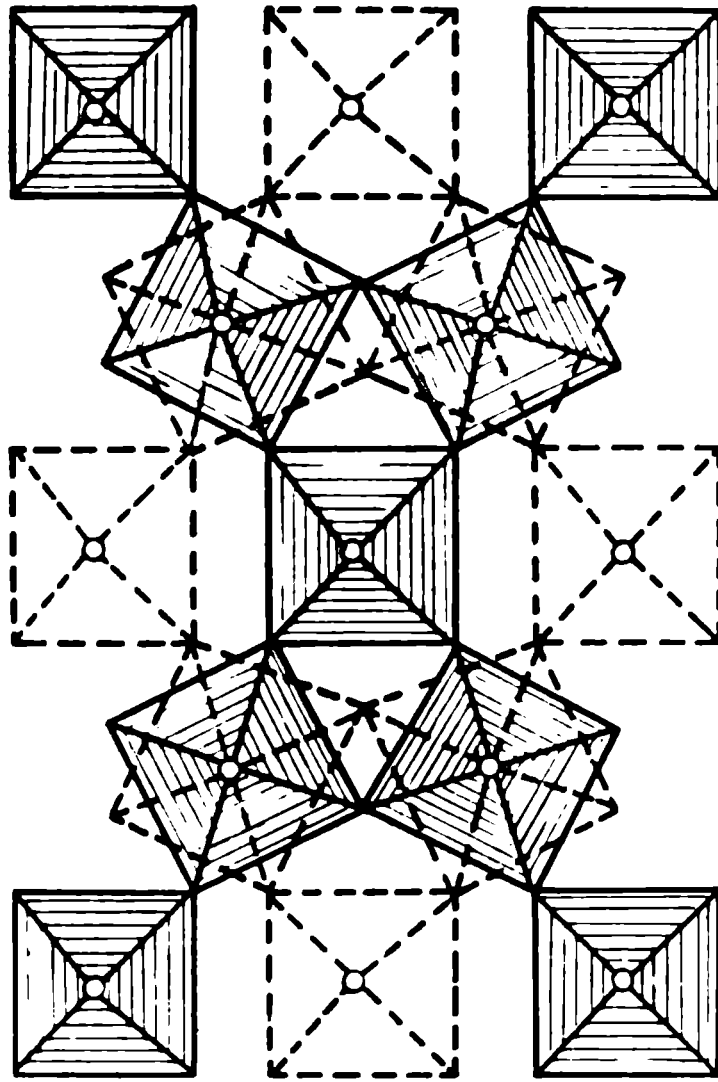
Показано [59,60], что в моногидратах и дигидратах триоксида вольфрама ($WO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot 2H_2O$ соответственно) существуют три типа связывания воды: 1) в виде гидроксильных групп, связанных с атомом вольфрама, 2) в виде молекул воды, находящихся внутри кристаллической решетки, 3) в адсорбированном состоянии [57]. Присутствие кристаллогидратной воды характерно для дигидрата, а в моногидрате допускается присутствие воды в виде гидроксильных групп [59] исключительно на поверхности [57].

Гидратация анионов WO_4^{2-} в растворах с пониженным pH проходит следующие стадии [57]: протонизация анионов WO_4^{2-} (HWO_4^-), образование молекул H_2WO_4 с увеличением координации вольфрама и пе-

переход к структуре гетерополианионов (образование гетерополивольфраматов). Из дигидрата $WO_3 \cdot 2H_2O$ можно получить другие гидраты в виде мелкодисперсных осадков с отличающейся структурой - $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ [61,62] и $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ [63]. Структура орторомбического $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ [61,62] близка к структуре гексагонального WO_3 (см. п. I. I. I) и построена из плоскостей, связанных вершинами WO_6 -октаэдров, образующих шестичленные кольца. Каждая вторая плоскость сдвинута на период $a/2$ относительно предыдущей. Плоскости связаны вершинами октаэдров соседних плоскостей (рис. I. I2). Характерно, что в этой структуре одна часть кислородных вершин WO_6 -октаэдров, расположенных напротив гексагональных пустот соседних плоскостей, остается без сопряжения (немостиковые атомы кислорода). Связь вольфрама с немостиковым атомом кислорода является наиболее короткой. В транс-позиции к этой связи находится атом кислорода молекулы воды. Этот атом связан с вольфрамом слабее и соответствующая связь наиболее длинная. Помимо химически связанной воды, на поверхности гидрата при комнатной температуре присутствует в значительном количестве адсорбированная вода, и в небольшом количестве (до $22 \text{ м}^2/\text{г}$) - OH-группы [62].

Предполагается [63], что структура $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ аналогична структуре $MoO_3 \cdot H_2O$ и состоит из плоскостей взаимосвязанных $WO_5(OH_2)$ -октаэдров. Плоскости связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовскими силами через молекулы воды. Между плоскостями расположены также молекулы слабо связанной воды, которые улетучиваются при нагревании гидрата до 160°C .

В кристаллических гетерополивольфраматах вода присутствует не только в виде кристаллизационной, а также в виде протонированных макромолекул, например, $H_5O_2^+$, расположенных в определенных местах решетки [64].



Р и с. 1.12. Кристаллографическая структура $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, проецированная параллельно (001) [61].

I.I.3. Стекла с триоксидом вольфрама

Триоксид вольфрама не является типичным стеклообразователем, но в условиях быстрой закалки может быть переведен в стеклообразное состояние. Для этого необходимы скорости охлаждения порядка 10^6 град [65]. В сочетании с оксидами щелочных металлов стекла могут быть получены при более низких скоростях охлаждения [42]. Эти стекла построены из пар или более длинных цепочек WO_4 -тетраэдров. Предполагается [66], что в бинарных вольфрам-фосфатных системах сетка стекла построена из взаимосвязанных PO_4 -тетраэдров и WO_6 -октаэдров. В этом случае характерно, что одна из кислородных вершин WO_6 -октаэдра остается без сопряжения (немостиковый атом кислорода). В трехкомпонентных вольфрамфосфатных системах, содержащих оксиды щелочноземельных металлов (MeO), в зависимости от соотношения MeO/P_2O_5 вольфрам образует октаэдрические (WO_6) и/или тетраэдрические (WO_4) структурные единицы [67,68]. При малых концентрациях WO_3 в стекле ожидается статистическое расположение изолированных WO_n -полиэдров ($n=5,6$), а при концентрации WO_3 выше 30 мол.% уже образуется самостоятельная сетка из взаимосвязанных WO_n -полиэдров ($n=4-6$) [68].

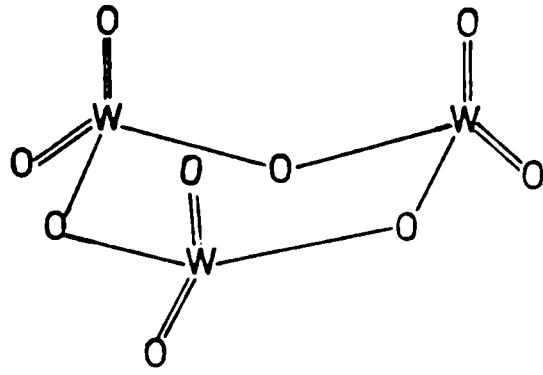
I.I.4. Оксиды вольфрама в парообразном состоянии и тонкие пленки триоксида вольфрама

Структура порошка триоксида вольфрама, обычно используемого для получения пленок WO_3 , триклинная или моноклинная [69]. Однако осаждение из паровой фазы лишь небольшого количества неорганических соединений, сплавов, смесей протекает без изменения состава и структуры [69]. Обычно же составляющие испаряемого материала

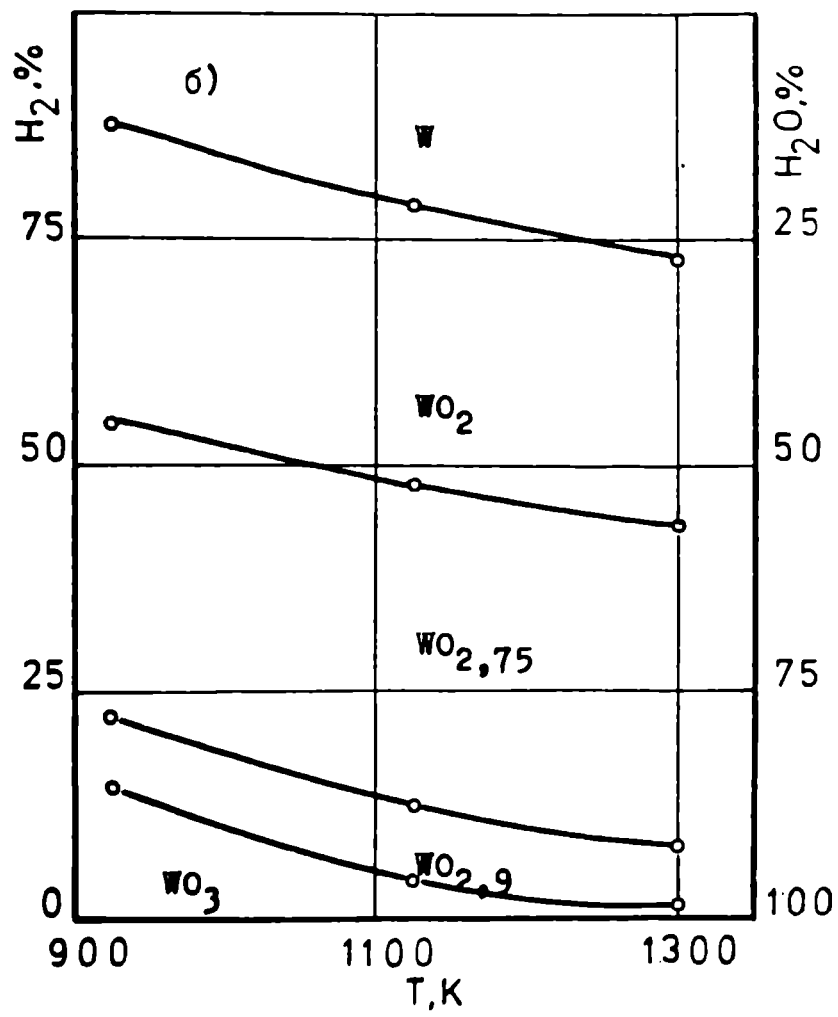
имеют разные давления паров, поэтому состав паров, и, следовательно, состав конденсата будет отличаться от состава исходного материала.

Температура плавления WO_3 1746 К [70], но достичь этой температуры при испарении не удастся, так как, начиная с 1100 К, происходит сублимация WO_3 [69,79]. Равновесное давление различных W-O-ассоциатов над WO_3 уже при 1400 К достигает 1 Па [69]. При температуре 1600 К это давление еще выше - порядка 10 Па, в то время как равновесное давление кислорода над WO_3 при 1600 К не превышает 10^{-6} Па [71]. Известно [72], что при давлении кислорода 10^{-2} Па и температуре 1600 К на поверхности металлического вольфрама образуется оксид вольфрама, который испаряется в виде ассоциатов молекул $(WO_3)_2$ и $(WO_3)_3$ (последние составляют до 80% пара), а при температуре 1700 К - молекул WO_3 и WO_2 . Ассоциаты типа W_3O_8 и W_3O_9 преобладают в парах над WO_3 при высоких температурах испарителя [73]. Структура молекулы W_3O_9 , представленная на рис. I.13, образована трехчленными кольцами WO_4 -тетраэдров [74].

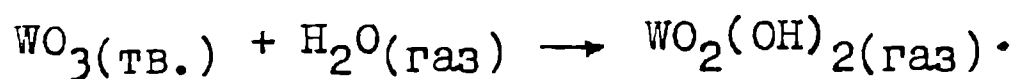
На состав продуктов испарения WO_3 существенно влияет состав остаточных газов в вакуумной камере. Основную роль при этом играет вода в парообразном состоянии. При взаимодействии паров воды с накалившимся вольфрамовым испарителем образуются летучие фазы WO_3 , WO_2 [72] и атомарный водород. Известно [69], что большинство оксидов являются активными геттерами для паров воды (понижающие давление паров воды в камере во время испарения). Пары воды способствуют и переносу WO_3 [76]: в парах над WO_3 обнаружено соединение $WO_3 \cdot nH_2O$ [75,76]. Исследования процесса испарения [77,78] показывают, что газообразные соединения $WO_x \cdot nH_2O$ ($2 < x \leq 3$) образуются при восстановлении WO_3 в атмосфере H_2O при повышенных температурах (рис. I.13)



а)



Р и с. I.13. а - тример $(\text{WO}_3)_3$, преобладающий в парах над WO_3 ,
 б - диаграмма соединений, образующихся в атмосфере газов H_2 и H_2O [74,77].



При испарении может происходить также спонтанное присоединение частицами паров основного вещества гидроксильных групп, зависящее от нестехиометрии оксида вольфрама, обусловленной термической диссоциацией WO_3 при высоких температурах в вакууме [73,79]. Стехиометрический WO_3 , очевидно, OH-группы не присоединяет.

Из анализа результатов исследования процесса испарения триоксида вольфрама следует, что строение получаемых пленок будет зависеть от состава паров и других условий осаждения. Так, например, пленки WO_3 , полученные реактивным высокочастотным распылением, поликристаллические с ромбической и тетрагональной симметрией решетки [80,81]. Текстурованные поликристаллические пленки с ориентацией кристаллитов вдоль направлений $\langle 001 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ параллельно подложке получены термическим испарением в вакууме [82]. Размеры кристаллитов зависят от давления остаточных газов в камере. При изменении давления от $101,3$ Па до $1,3$ Па размер кристаллитов уменьшается от 1500 до 150 \AA [83]. Дальнейшее понижение давления приводит к уменьшению размеров кристаллитов до порядка $10\text{--}20 \text{ \AA}$ [84]. Разными исследователями в пленках WO_3 найдены кристаллиты разной симметрии: триклинной [82], моноклинной [84], ромбической [85], тетрагональной [81], кубической [8]. Отмечается [8,83] наличие в пленках сильно восстановленных кристаллитов ($\text{WO}_{2,72}$ или W_2O_3).

Существуют широкие области изменения параметров, характеризующих процесс осаждения, при которых пленки получают рентгеноаморфными. Именно такие пленки обладают выраженными электрохромными свойствами. Для исследования структуры и определения состава этих пленок применены различные методы: инфракрасная (ИК) спектроскопия [86,87], дифракция рентгеновских лучей и электронов [82–84,86,88–90], электронная микроскопия [83,84], обратное рас-

сеяние протонов [91,92], спектроскопия рентгеновских фотоэлектронов [91,93], адсорбция газов [94], химическое растворение [95].

Найдено [87,89,91-96], что тонкие аморфные пленки WO_3 представляют собой гетерогенную систему $WO_3 \cdot nH_2O$, химическая формула состава которой может быть записана в виде H_xWO_y (x и y зависят от условий получения пленок и находятся в пределах: $0,5 \leq x \leq 1,55$; $2,68 \leq y \leq 2,95$). Исследования ИК-спектров показывают, что аморфные пленки WO_3 содержат воду [87]. Полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующие колебаниям молекул воды, растут при увеличении толщины пленки: это свидетельствует о том, что воды присутствует в объеме пленки [87]. Содержание воды в пленках снижается при уменьшении парциального давления паров воды в окружающей атмосфере; это показывает, что вода реверсивно адсорбирована в объеме пленок [87,94]. При хранении пленок на воздухе в ИК-спектре наряду с полосами, характерными для колебаний адсорбированных молекул воды, появляются новые полосы при 1420 и 3180 см^{-1} , которые приписываются [87] колебаниям молекул воды в хемисорбированном состоянии (более прочно связанным).

Плотность аморфных пленок на 20-26% ниже плотности монокристаллического WO_3 [87-89,94,95]. В дифрактограммах рентгеновских лучей и электронов этих пленок наблюдаются два размытых кольца, характерные для аморфного состояния вещества. Следовательно, если в аморфной пленке и существуют упорядоченные области, то их размер не превышает 20 \AA (предел чувствительности методов). В результате анализа кривых радиального распределения получено [85,89], что в основу структуры аморфных пленок WO_3 положены WO_6 -октаэдры, которые связаны между собой кислородными вершинами. Указывается на отсутствие в кривых радиального распределения максимумов, соответствующих более коротким расстояниям W-W, которые могут

появиться при связывании октаэдров ребрами или гранями.

Однако в результате исследования спектров рентгеновских фотоэлектронов [93] авторами сделано заключение, что координационное число атомов вольфрама в пленке равно 5, т.е. основной структурной единицей аморфных пленок является вольфрам-кислородный пятивершинник.

Для объяснения свойств аморфных пленок WO_3 выдвинуты разные модели строения. Одной из первых является модель трехмерной аморфной сетки из связанных вершинами WO_6 -октаэдров [89]. Молекулы воды в этой структуре заполняют пустоты разного размера. В дальнейшем авторами [83,84] в результате электронно-микроскопических исследований выдвинута модель микрокристаллитного строения аморфных пленок. Размеры микрокристаллитов (упорядоченных областей, подобных моноклинному WO_3) порядка 10-20 Å. В результате анализа процесса растворения аморфных пленок выдвинута модель кластерного строения [95]. Кластер, по мнению автора [95], представляет собой сочленение WO_4 -тетраэдров в молекулы W_3O_9 , аналогичные молекулам, преобладающим в парах над триоксидом вольфрама. Молекулы W_3O_9 гидратированы молекулами H_2O . Найдено также [95], что пленки, хранившиеся продолжительное время на воздухе или подвергнутые термообработке, или облучению частицами высоких энергий (без кристаллизации) растворяются значительно медленнее или практически не растворяются. Это указывает на существование двух различных форм аморфного состояния. Исходя из этого, высказано предположение [95], что одна из них характеризуется молекулярным строением, а другая - сеткообразным. Первая форма построена из гидратированных молекул W_3O_9 , связанных между собой водородными или Ван-дер-Ваальсовскими связями, и характерна для свежеполученных пленок, а другая - для пленок, хранившихся на воздухе (так называемый процесс старения) или подвергнутых термообработке или облучению.

Исследования хемисорбции и ионного обмена аморфных пленок WO_3 [94] показывает, что пленки имеют микропористое строение со свойствами молекулярной сетки (адсорбируют только молекулы газа определенного размера). Путем хемисорбции Бронстедовских базисов (NH_3 , Ru и др.) доказано [94] существование кислых гидроксильных групп на поверхности пор:



Проведенный анализ показывает, что единого мнения о строении аморфных пленок WO_3 не существует, и данные, например, о структуре носят даже противоречивый характер. В частности, прямыми структурными методами (дифракция рентгеновских лучей, электронов) получено, что координация атома вольфрама равна 6 [85,89]. Другие авторы [93] интерпретируют полученные ими спектры рентгеновских фотоэлектронов в предположении, что координационное число равно 5. Кроме этого предполагается тетраэдрическая координация вольфрама [95]. С одной стороны, это может быть обусловлено зависимостью структуры и состава пленок от условий их получения, а с другой – каждый из примененных разными авторами методов является в большей или меньшей степени разрушающим. Так, при облучении зондирующим излучением больших энергий (рентгеновские лучи, электроны) могут происходить изменения структуры и состава свежеполученной пленки. Это подтверждается разной растворимостью облученных и необлученных пленок [95]. Метод растворения сам по себе уже предполагает деструкцию исследуемого объекта. По этой же причине подлежат сомнению результаты по определению состава пленки [91, 92] методом обратного рассеяния протонов, когда пленки бомбардируются атомами бора с энергией в несколько МэВ. Хотя в принципе общеизвестно, что аморфные пленки, получаемые вакуумными методами, как правило, нестехиометричны и содержат воду, значения x и

у в формуле состава H_xWO_y , определенные авторами [91,92], не-реальны (т.е. $0,5 < x \leq 1,55$ и $2,68 \leq y \leq 2,95$). Учитывая, что вода в пленках в основном реверсивно адсорбирована (до 10 мас.% [87]), получаем соотношение O/W порядка 2 (т.е. WO_2), при котором кристаллические оксиды обладают металлическими свойствами. Однако это противоречит эксперименту: получаемые пленки являются полупроводниковыми ($\rho = 10^{-8} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [81]). Следует также отметить, что почти каждый исследователь строения аморфных пленок анализирует только результаты, полученные каким-либо одним методом, не сопоставляя их с результатами других исследователей, применивших другие методы, в частности, непрямые структурночувствительные (оптические, электрические, ЭПР и т.д.).

1.1.5. Основные принципы строения вольфрам-кислородных соединений

В основу всех вольфрам-кислородных соединений положен WO_6 -полиэдр. Координация атома вольфрама в полиэдре (z) и координация кислородных лигандов (т.е. число связей атома кислорода) определяют строение оксидов вольфрама. Так, например, триоксид вольфрама WO_3 построен из WO_6 -октаэдров, соединенных вершинами. Как правило, структура такого октаэдра искажена. Кислородные атомы в транс-позициях образуют связи разной длины с центральным атомом вольфрама (т.е. короткие и длинные связи чередуются). Такая же закономерность характерна и для атомов кислорода в цис-позиции. В последнем случае возможны исключения: например, рядом находятся две короткие цис-связи, а угол между ними, как правило, увеличен. Эта черта - совмещение в одном полиэдре некоторых особенностей октаэдрической, тетраэдрической или еще какой-либо другой коорди-

нации – является характерной для вольфрам–кислородных соединений [97]. С этой особенностью, очевидно связана легкая способность вольфрама перейти от одной координации к другой, что в случае триоксида вольфрама проявляется как полиморфизм структуры. Одна структура переходит в другую без изменения координационных чисел вольфрама и кислорода, происходит только поворот октаэдров, перемещение плоскостей WO_6 -октаэдров одной относительно другой и т.д.

Для триоксида вольфрама характерно образование нестехиометрических соединений с дефицитом кислорода. Вакансии кислорода объединяются, образуя плоскости сдвига, которые проявляют себя как области, где WO_6 -октаэдры соединены ребрами (координация кислорода в этих областях увеличена до 3). Для этого же типа оксидов характерно и образование пентагональных колонок (координация вольфрама увеличена до 7, а кислород имеет координационные числа 3 и 1) и гексагональных туннелей.

Разные структуры оксидов вольфрама имеют рыхлую упаковку, поэтому в свободных пустотах этих структур без значительного их изменения свободно могут разместиться ионы щелочных металлов (или некоторые другие ионы). В результате получается целый класс соединений внедрения переменного состава M_xWO_{3-y} , где $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 0,3$. Важной особенностью этих соединений является отсутствие сильного взаимодействия между ионами M и атомами основного вещества W и O . При уменьшении количества связей между WO_n -полиэдрами в системе $M_aW_bO_c$ (M – ионы щелочных или щелочноземельных металлов) возможна реализация других структур, построенных из изолированных или связанных в цепи WO_6 -октаэдров и/или WO_4 -тетраэдров, – так называемых вольфраматов. Чем сильнее связь $M-O$ в соединении $M_aW_bO_c$, тем больше вероятность образования октаэдрической координации.

Большой радиус волновой функции $5d$ -электронов является от-

ветственным за характерное для вольфрама свойство образовывать изополи- и гетерополивольфрамов. Основой строения этих соединений являются блоки из нескольких WO_6 -октаэдров, сочлененных ребрами и вершинами. Для каждого октаэдра характерно наличие одной или двух (только в цис-положении) коротких связей $W=O$ (немостиковые атомы кислорода). В соединениях изополианионы гидратированы и могут образовать компактные блочные структуры.

Гидратные формы известны почти для всех вольфрам-кислородных соединений, в них найдены все три способа связывания воды: в виде гидроксильных групп, в виде координированных молекул воды, в виде адсорбированных молекул воды.

Форма WO_n -полиэдра столь эластична и способы сочленения этих полиэдров столь разнообразны, что даже WO_3 путем сверхбыстрого охлаждения получен в стеклообразном состоянии. При нагревании твердые оксиды сублимируют, не достигая температуры плавления. В парах над WO_3 преобладают плотноупакованные тримеры W_3O_9 , в которых координация вольфрама равна 4, а координация кислорода - 1 и 2. При конденсации этого пара на разных подложках образуются тонкие пленки WO_3 , которые являются гетерогенными системами $H_xWO_{3-y} \cdot nH_2O$. Молекулы воды совместно с WO_n -полиэдрами, сочлененными разными способами, образуют так называемый остов вещества пленки. Под остовом понимают ненасыщенное высокомолекулярное образование макроскопических размеров 98. В таком случае строение пленки WO_3 представляется как пространственный остов с облегающими его атомами или группами атомов (H, H_2O , NH_3 и др.). Пустоты в структуре остова образуют пространственную сетку пор, способных к адсорбции воды и других газов из окружающей атмосферы.

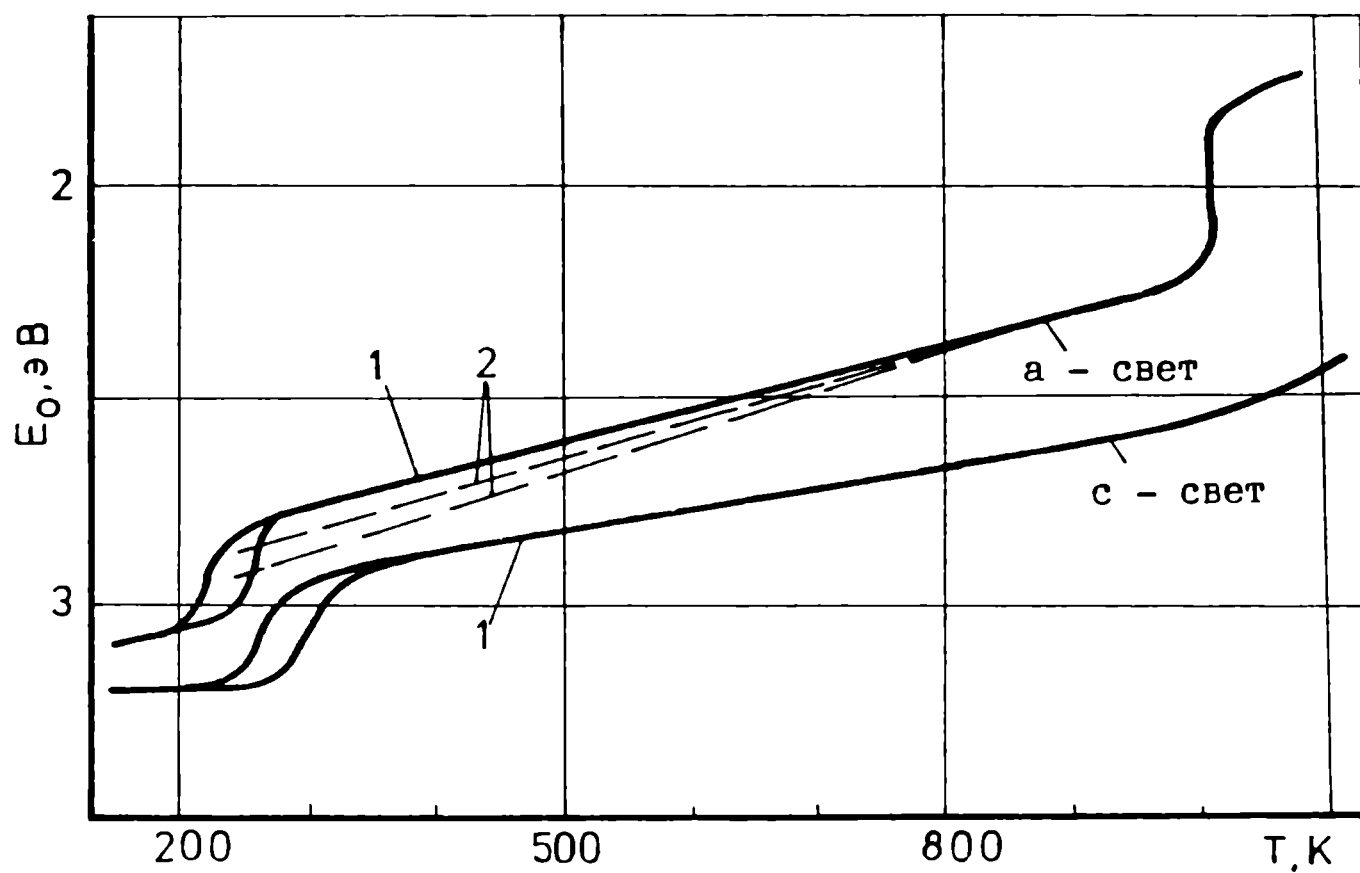
1.2. Электронные свойства и структура вольфрам-кислородных соединений

1.2.1. Оптические свойства

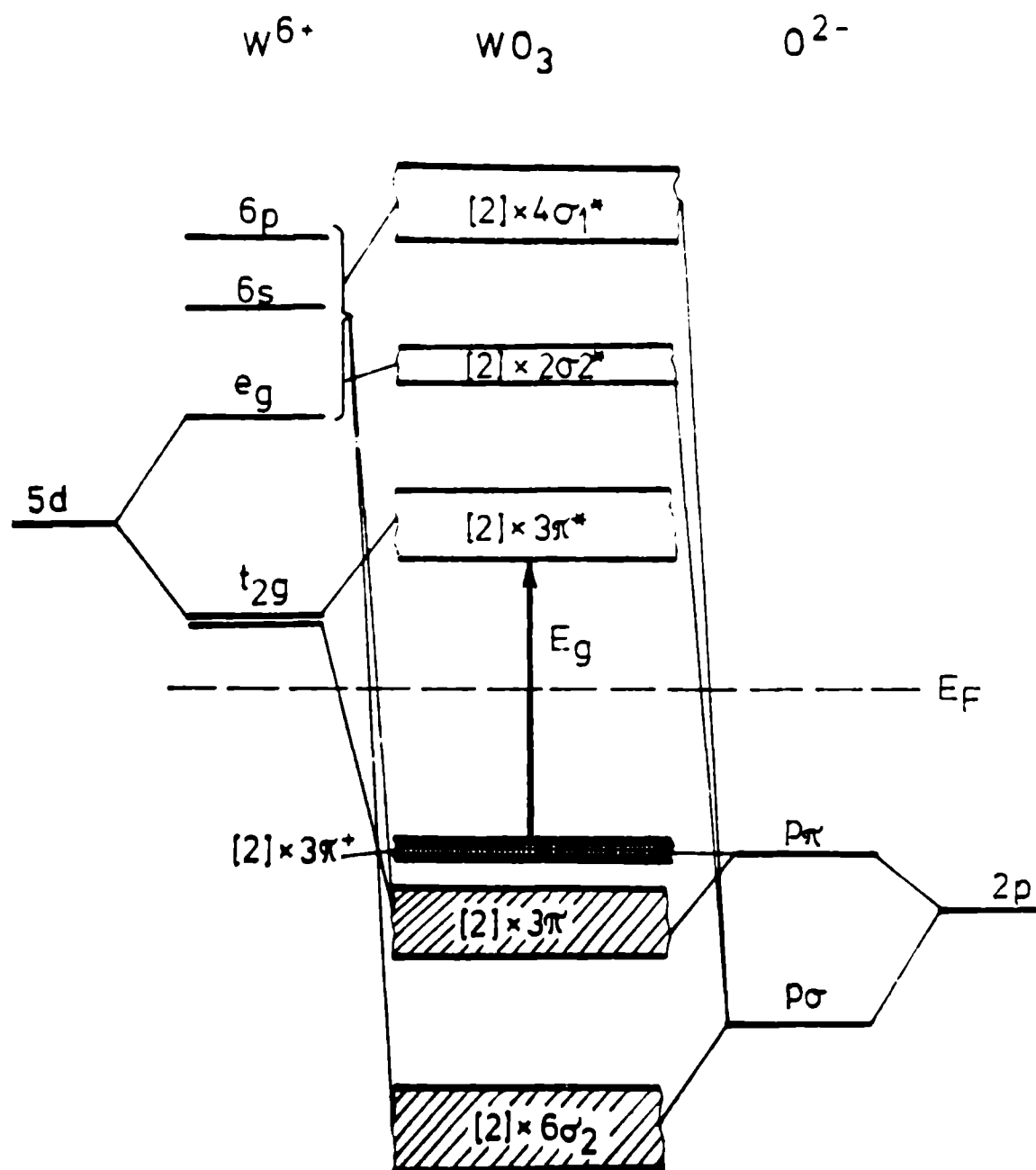
Основной структурной единицей вольфрам-кислородных соединений является WO_n -полиэдр (обычно октаэдр или тетраэдр, реже $n=3,5,7$ - см. п. 1.1). Электронная структура этих соединений в основном определяется геометрией WO_n -полиэдра, а влияние окружающей его кристаллической решетки рассматривается как небольшое возмущение [99, 100]. Исходя из этого, оптические свойства вольфрам-кислородных соединений также в основном определяются геометрией WO_n -полиэдра.

1.2.1.1. Край фундаментального поглощения

Одним из первых фундаментальные оптические свойства кристаллов WO_3 исследовал Т. Иваи [101]. Он обнаружил, что для кристаллов WO_3 край фундаментального поглощения в направлении $E \parallel a$ при фазовых переходах смещается скачкообразно. В других направлениях зависимость положения края от температуры имеет другой характер (рис. 1.14). На основе сегодняшних представлений о структуре кристалла WO_3 (см. п. 1.1) эту анизотропию можно объяснить. Для этого следует обратиться к схеме молекулярных орбиталей WO_6 -октаэдра. Эта схема предложена Гуденафом и до настоящего времени признается справедливой [102]. Согласно этой схеме валентная зона образована несвязывающими $2p$ -орбиталями кислорода, а зона проводимости - в основном разрыхляющими $5d$ -орбиталями вольфрама симметрии t_{2g} (рис. 1.15). Край фундаментального поглощения вольфрам-кислородных соединений, построенных из WO_6 -октаэдров, будет обусловлен переходами



Р и с. 1.14. Зависимость положения края фундаментального поглощения от температуры кристаллов триоксида вольфрама: 1 - кристалл *c* ; 2 - кристалл *b* [101].



Р и с. I.15. Схема энергетических зон кристалла триоксида вольфрама, предложенная Гуденафом [102].

из высших заполненных орбиталей кислорода на нижние пустые орбитали вольфрама, т.е. будет иметь характер перехода с переносом заряда. Для октаэдрического аниона WO_6^{6-} первый разрешенный переход найден при 4 эВ [I00]; соответственно и в кристаллах, содержащих изолированные WO_6 -октаэдры (Ba_2MgWO_3 , Ba_2CaWO_3), край поглощения находится при 4 эВ [I03]. Для тетраэдрического аниона WO_4^{2-} первая полоса с переносом заряда от лигандов к центральному иону вольфрама найдена при 6,2 эВ, а из спектров отражения кристаллов $CaWO_4$, построенных из WO_4 -тетраэдров, получено значение $E_g=5,9$ эВ [I04]. Для триоксида вольфрама, построенного из связанных вершинами WO_6 -октаэдров, край поглощения найден в районе энергий 2,5–3,7 эВ [I05–I10]. Очевидно, образование связей W–O–W и понижение симметрии WO_6 -октаэдра от кубической до более низкой в оксидах вольфрама (даже C_s) понижает энергию края фундаментального поглощения (по сравнению с изолированными WO_6 -октаэдрами кубической симметрии). Для моноклинной и триклинной фаз WO_3 , существующих при 300 К, найдены три перехода с переносом заряда от лигандов к центральному иону вольфрама: 2,6–2,8 эВ, 3,5 эВ, 3,8 эВ [I05–I07]. Первый из них при 2,585 эВ (при 2,7 эВ) считается прямым разрешенным [III–II3] или непрямым разрешенным [I05–I07, II4]. Следует отметить, что исследования оптических свойств кристаллов WO_3 затруднены из-за малых размеров кристаллов (методом сублимации получают обычно кристаллы размера в несколько мм). В спектрах поглощения этих кристаллов в области края наблюдаются особенности, которые не могут быть объяснены физическими причинами, а, вернее всего, объясняются некорректностью эксперимента (см., напр. [III–II3, II5]). С этой точки зрения более корректные результаты получены методом диффузного отражения [II6] и фотопроводимости [I05, I07]. Найдено, что с понижением температуры при фазовом переходе около 240 К положение края фундаментального поглощения скачкообразно

сдвигается в сторону больших энергий (от 2,8 эВ к 3,2 эВ) [101], [115]. В температурной области 240–1020 К положение края изменяется плавно [101]: $E_g(T) = E_g^0 + VT$, где для поляризации E_{\parallel} $E_g^0 = 3,1$ эВ и $V = -9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, а для E_{\perp} $E_g^0 = 3,1$ эВ и $V = -6,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Предполагается [105, 107], что переходы с переносом заряда при 3,5 и 3,8 эВ являются прямыми.

При исследовании оптических свойств тонких пленок WO_3 обнаружен интересный факт: край фундаментального поглощения пленок сдвинут на 0,5 эВ в сторону больших энергий по отношению к краю кристаллического WO_3 [108]. Известно, что при аморфизации край обычно сдвигается в сторону меньших энергий [109]. До значений коэффициента поглощения 10^4 см^{-1} край фундаментального поглощения пленок подчиняется экспоненциальному закону (модифицированное правило Урбаха) [108, 110]. Выше 10^4 см^{-1} край описывается зависимостью типа $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_g)^2$, где E_g – край фундаментального поглощения пленки [108, 110]. Предполагается, что край обусловлен непрямыми [117] или прямыми [108] переходами из локализованных состояний в верхней части валентной зоны в зону проводимости выше края подвижности. При возбуждении светом из области фундаментального поглощения пленок регистрируется фототок, в спектре которого имеются максимумы при энергиях 4,4 и 5,25 эВ. Эти максимумы интерпретируются переходами в более высокие пустые зоны проводимости [108].

Определен температурный коэффициент края для прогретой пленки WO_3 : $V = -2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [110].

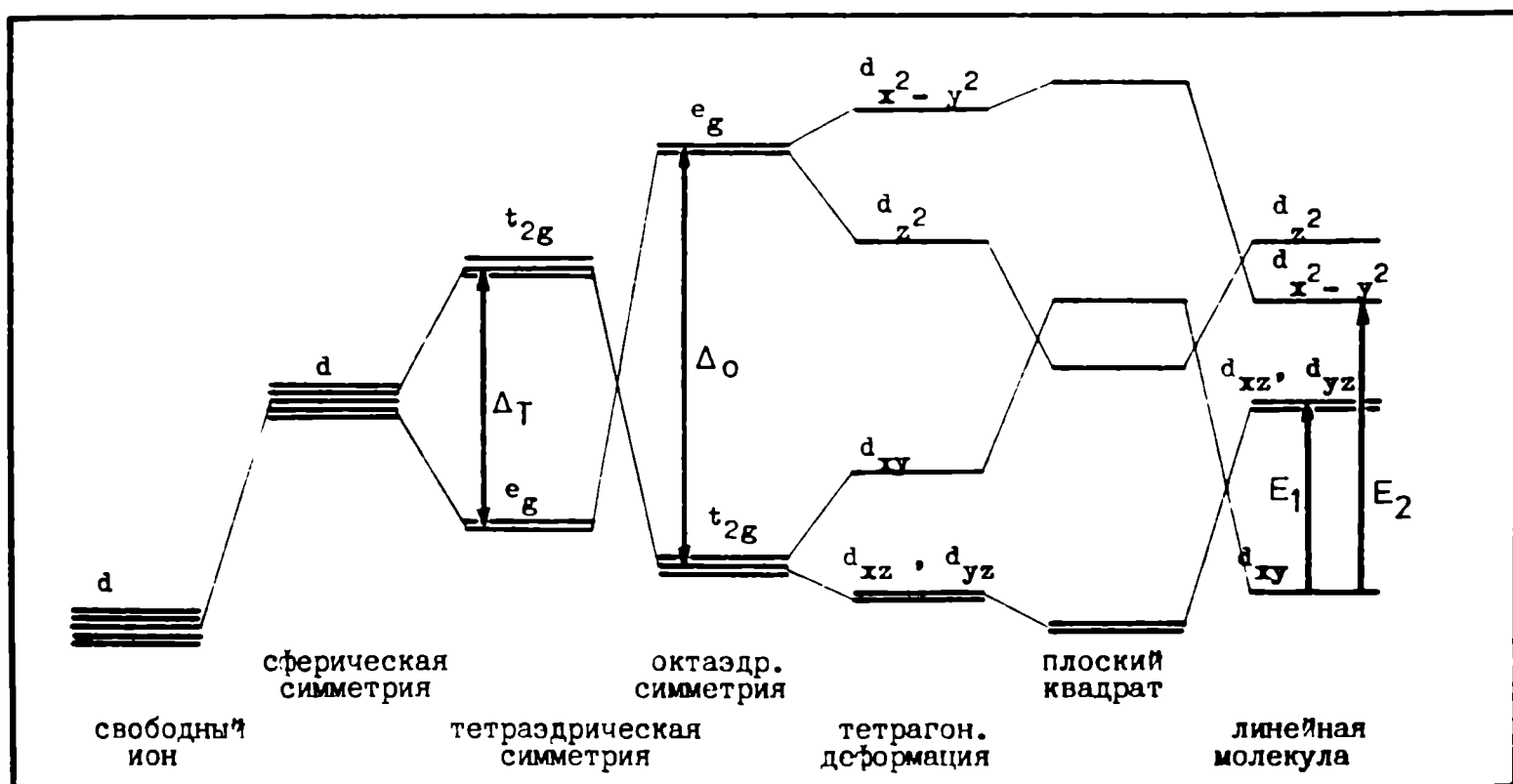
При увеличении интенсивности окрашивания аморфных пленок WO_3 край фундаментального поглощения сдвигается параллельно в сторону больших энергий; это объясняется увеличением расстояний W–O в пленке [110]. Аналогичное явление обнаружено для гексагональной кристаллической бронзы K_xWO_3 при увеличении x [114].

1.2.1.2. Поглощение перед краем фундаментального поглощения

В зависимости от условий получения и последующих воздействий (термообработка, участие в электрохимических реакциях, облучение ионизирующим излучением и т.д.) вольфрам-кислородные соединения могут быть бесцветными или окрашенными. Окраска связана с особенностями в спектре перед краем фундаментального поглощения. Характер спектра определяется как геометрией WO_n -полиэдра, так и зарядовым состоянием иона вольфрама в нем.

Благодаря высокой электроотрицательности кислородных лигандов, инородные атомы, введенные в вольфрам-кислородную матрицу (водород, атомы щелочных металлов и др.), будут в ионизированном состоянии; отрицательный заряд, вынесенный этими атомами, распределится на WO_n -полиэдрах [102]. Так как низшими пустыми электронными состояниями в полиэдре являются $5d$ -состояния вольфрама (зона проводимости), то в них следует ожидать появления введенного отрицательного заряда. В зависимости от геометрии расположения кислородных лигандов, природы примесных атомов и окружающего кристаллического поля этот заряд может быть локализован в WO_n -полиэдре или делокализован на нескольких WO_n -полиэдрах. На рис. 1.16 показано относительное расположение $5d$ -орбиталей вольфрама в кристаллических полях разной симметрии [118]. На локализацию отрицательного заряда в WO_n -полиэдре может влиять также спин-орбитальное взаимодействие [119], которое велико для $5d^1$ -электрона (порядка 0,1–0,4 эВ [116, 120]). Именно с заполнением $5d$ -орбиталей вольфрама электронами связаны особенности в спектрах поглощения вольфрам-кислородных соединений перед краем фундаментального поглощения. В вольфрам-кислородных соединениях найдены три разных механизма поглощения перед краем:

1) $d-d$ -переходы в одном WO_n -полиэдре (внутрицентровые пере-



Р и с. I.16. Схема относительного расположения $5d$ - орбиталей вольфрама в кристаллических полях разной симметрии [118].

ходы);

2) переходы с переносом заряда между двумя WO_n -полиэдрами (поляроны малого радиуса (ПМР) или межвалентные переходы с переносом заряда (МПЗ));

3) внутрizonное поглощение на свободных носителях заряда (носители в 5d-зоне проводимости).

Внутрицентровые d-d-переходы в основном обуславливают поглощение разных комплексов вольфрама (полиэдр WO_mL_r , где $0 < m \leq 6$, $0 \leq r \leq 8$, L - лиганд, отличающийся от кислорода. В восстановленных формах такие комплексы исследованы в растворах [54,97], стеклах [68,121], а также в кристаллах [119,122].

Электронной конфигурации $5d^1$ соответствует терм основного состояния 2D , для $5d^2$ - 3F , для $5d^3$ - $4F$ и т.д. В кристаллическом поле лигандов и под действием спин-орбитального взаимодействия эти термы расщепляются (см., например, рис. I.16), 5d-электроны занимают наиболее низкие состояния [118]. Оптические переходы в этих системах запрещены по симметрии, однако этот запрет обычно снимается из-за понижения симметрии (отсутствие центра инверсии) и присутствия спин-орбитального взаимодействия. Энергии d-d-переходов для иона W^{5+} в разном окружении и их интерпретация приведены в табл. I.4.

Соединения ионов W^{4+} с двумя 5d-электронами в растворах нестабильны [54]; более изученными являются додекаэдрические комплексы ионов W^{4+} [97] и соединения ионов W^{3+} ($W_2Cl_9^{3-}$) [122]. Оптические спектры этих ионов характеризуются большим числом полос разной интенсивности, однако их интерпретация более затруднительна, чем в случае иона с одним 5d-электроном.

Ионы W^{5+} парамагнитны и их можно обнаружить методом ЭПР [68, 119] по характерному сигналу и величине g-фактора. Исследования ЭПР показывают, что для иона W^{5+} характерно аксиальное окружение

Энергии d-d-переходов ионов W^{5+} и их интерпретация
в разных вольфрам-кислородных соединениях

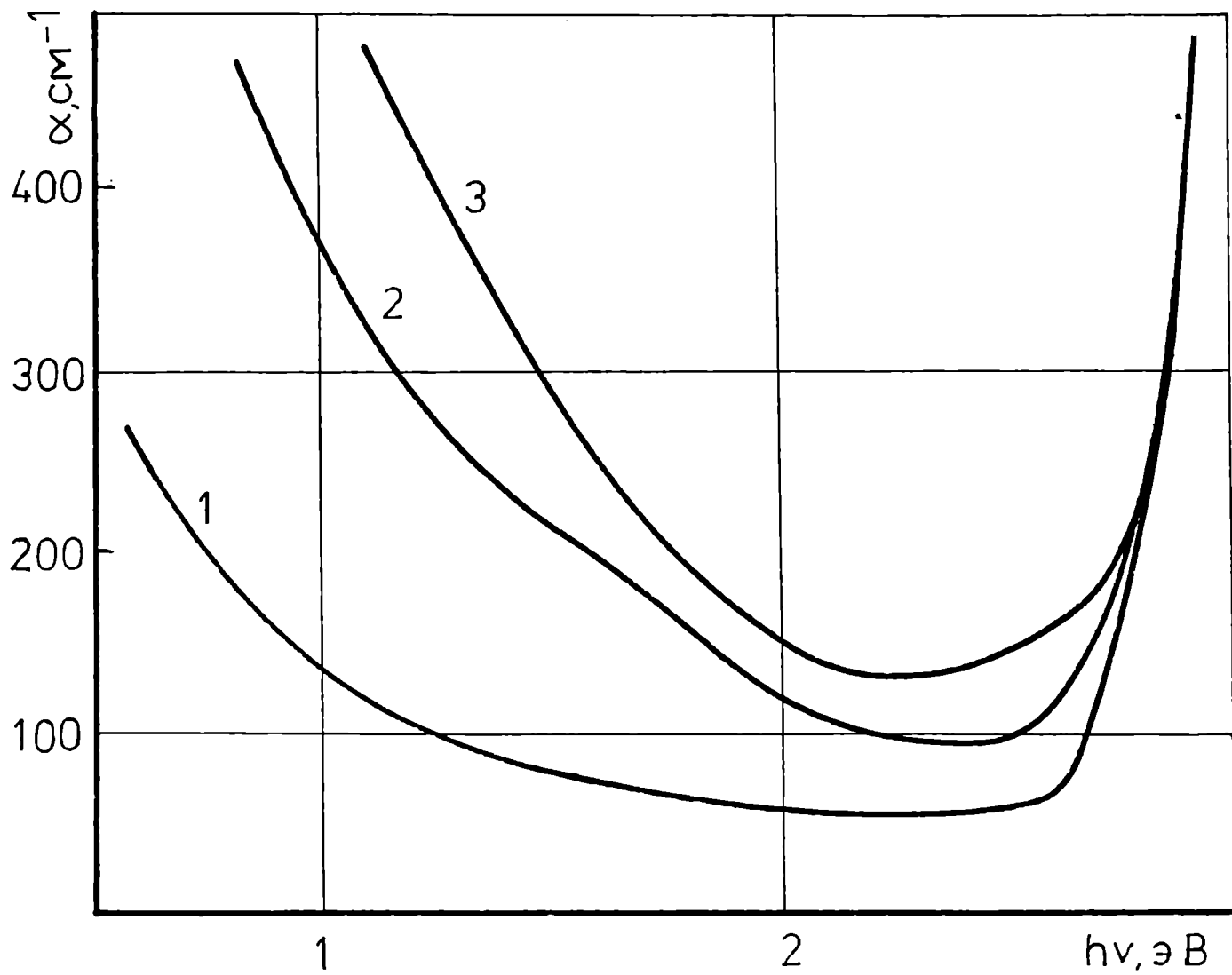
Соединение (анион)	Энергия перехода, эВ	Вероятность перехода (сила ос- циллятора)	Лит.
I) переходы $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$			
$WO(NCS)_5^{2-}$	1,69; 2,17		[120]
$(TEA)_2WOC1_4Br$	1,62	$5 \cdot 10^{-4}$	[123]
$[W(OH)_2(SCN)_4]^-$	1,94	$1 \cdot 10^{-3}$	[124]
$WOC1_5^{2-}$	1,89	$1 \cdot 10^{-4}$	[118]
WOF_4 (расч.)	1,97		[125]
$WOC1_4$ (расч.)	2,23		[125]
$WOBBr_4$ (расч.)	2,24		[125]
$WO_3-P_2O_5-K_2O-ZnO$ (стекло)	1,70	$3 \cdot 10^{-4}$	[68]
2) переходы $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$			
$(TEA)_2WOC1_4Br$	3,12	$3 \cdot 10^{-4}$	[123]
$W_6O_{19}^{3-}$	3,06	$4 \cdot 10^{-3}$	[126]
$WOC1_5^{2-}$	3,12	$1,1 \cdot 10^{-4}$	[123]
WOF_4 (расч.)	4,06		[125]
$WOC1_4$ (расч.)	3,25		[125]
$WOBBr_4$ (расч.)	3,06		[125]
3) другие переходы			
$W_2O_4^{2+}$	2,73 d-d-переход		[127]
$WO_3-P_2O_5-ZnO-PbO$	3,76 5d-6p-переход		[128]
$[W(OH)_2(SCN)_4]^-$	3,10 не интер- претир.	$2 \cdot 10^{-2}$	[124]
$WO_3-P_2O_5-K_2O-ZnO$	3,80 2p π - 5d $_{xy}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[68]

лигандов и присутствие в полиэдре одной длинной и одной короткой связи вольфрама с лигандами. Как видно из диаграммы расщепления уровней одного d -электрона в линейной молекуле $W=O$ (рис. I.16) [68], неспаренный $5d$ -электрон находится на разрыхляющей орбитали b_2^* .

В спектре поглощения кристаллических бронз M_xWO_3 с небольшими значениями x и кристаллов WO_{3-y} с небольшим значением y (обычно представляемых в литературе формулой состава WO_3) наблюдается поглощение в ближнем ИК-районе, которое связано с поглощением на свободных носителях или с возбуждением электронов из донорных уровней в зону проводимости [112, 129]. Присутствие ионов щелочных металлов в бронзах существенно не влияет на электронную структуру вольфрам-кислородной матрицы [99, 130]. Введенные таким образом электроны заполняют $5d t_{2g}$ зону проводимости, а появление дополнительных электронов в результате дефицита кислорода в вольфрам-кислородной подрешетке приводит к отщеплению донорных уровней под зоной проводимости [131].

Поглощение на свободных носителях в кристаллах WO_{3-y} характеризуется монотонным ростом поглощения в сторону больших длин волн света (рис. I.17) и описывается модифицированным законом Друде [112]. В спектрах вольфрамовых бронз наблюдается плазменный резонанс зонных носителей в районе 1,5–2,0 эВ [30]. Частота плазменного резонанса зависит от значения x в M_xWO_3 , т.е. от концентрации ионов щелочных металлов [30, 132]. Найден также максимум поглощения в низкоэнергетической части спектра при 1 эВ [30, 132, 133], который приписывается межзонным переходам $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ (т.е. из зоны проводимости в лежащие выше пустые зоны проводимости).

Несколько полос в видимой области спектра восстановленных гетерополианионов приписывают межвалентным переходам [134] или бато-хромно смещенным полосам с переносом заряда от кислорода к цен-

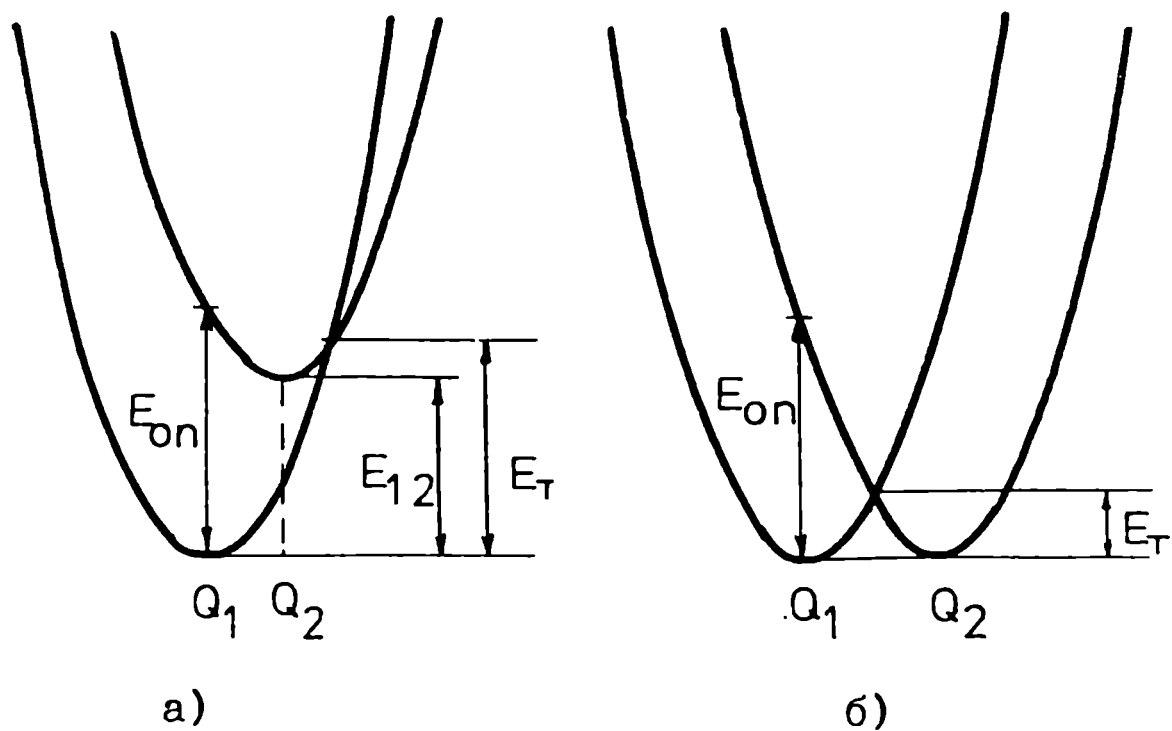


Р и с. I.17. Спектры оптического поглощения кристаллов триоксида вольфрама: 1 - WO_3 ; 2 - $\text{WO}_{2,999925}$; 3 - $\text{WO}_{2,99991}$ [112].

тральному иону вольфрама в восстановленном WO_6 -октаэдре [I35], или $d-d$ -переходам (совместно с межвалентным переходом) [I26, I36]. В спектрах этих соединений наблюдается только так называемый "второй" $d-d$ -переход при энергиях выше 2,5 эВ, однако его интенсивность в 10÷100 раз выше интенсивности соответствующего перехода в оксогалогенидах вольфрама (см. табл. I.4). Это объясняется [I36] низкой симметрией аксиально деформированного WO_6 -октаэдра (симметрия C_s) и эффектом "захватывания" происходящих одновременно с $d-d$ -переходами межвалентных переходов. Интенсивную окраску, характерную для соединений, содержащих один элемент в разных валентных состояниях, и не связанную со свойствами отдельных ионов элемента, объясняет теория межвалентного переноса [I37]. Теория разработана на основе упрощенной двухузельной модели. Электрон связывается с двумя независимыми осцилляторами с одинаковыми частотами (рис. I.18). Под действием излучения с энергией $E_{оп}$ электрон возбуждается с основного состояния первого осциллятора и попадает на возбужденное состояние второго осциллятора. После этого без излучения фотонов (сильная электрон-фононная связь) электрон возвращается в основное состояние второго, а затем и первого осциллятора.

Присутствие нескольких полос в спектрах восстановленных гетерополивольфрамов объясняется [I36] переходами локализованных электронов на разные соседние WO_6 -октаэдры (например, в $SiW_{12}O_{40}^{5-}$: на соседний октаэдр в Кеггиновской группировке W_3O_{13} (внутрикластерный переход) и на октаэдр в соседней группировке W_3O_{13} (внекластерный переход)).

Уменьшение поглощения в области УФ при увеличении интенсивности окраски гетерополисоединений и корреляция между потенциалами их восстановления и сдвигом полос поглощения в видимой области позволили авторам [I35] предположить, что наблюдаемые в видимой



Р и с. 1.18. Диаграммы потенциальной энергии в конфигурационных координатах для одноэлектронного перехода между двумя состояниями равновесия с одинаковой частотой колебаний [137]:

а) - $E_{12} > 0$; б) - $E_{12} = 0$;

Q_1, Q_2 - нормальные координаты начального и конечного состояния соответственно;

E_{0n} - энергия оптического перехода;

E_T - термическая энергия активации;

E_{12} - разница энергий между основными энергиями состояния 1 и 2.

области спектра полосы являются батохромно смещенными полосами переноса заряда с лигандов на центральный ион вольфрама в восстановленном октаэдре. Однако авторами [135] использованы при интерпретации устаревшие данные о структуре этих соединений, а также ошибочные представления о сближении разрыхляющих и связывающих орбиталей при появлении на них электрона.

Поляронная теория использована авторами [115, 138] для объяснения полосы поглощения в спектре окрашенных кристаллов WO_3 . Обычно возрастающее поглощение в сторону меньших энергий (типа поглощения на свободных носителях) [112] при низкотемпературном фазовом переходе также превращается в максимум, который авторами [115] объясняется в рамках теории поляронов малого радиуса. Основы этой теории в простейшем приближении не отличаются от основ двухузельной модели теории межвалентных переходов [139]. Проводимость монокристаллов WO_3 удовлетворительно описывается теорией поляронов большого радиуса (масса порядка $3m_e$, подвижность около $10 \text{ см}^2/\text{с}$, радиус - $8,5 \text{ \AA}$) [112], однако описание в рамках этой теории оптических свойств неудовлетворительно [115, 138]. Поглощение на свободных носителях заряда, описываемое аналитическим выражением $\alpha \sim \lambda^n$ с разными значениями показателя степени (при рассеянии зонных электронов на колебаниях решетки $n = 1,5; 2,5$, на ионизированных примесях - $n=3,5$), также плохо подходит для описания поглощения кристаллов WO_3 в ближнем ИК-районе спектра [138].

Для объяснения спектров поглощения окрашенных пленок WO_3 предложены все рассмотренные выше механизмы, а также некоторые новые. Максимум поглощения в спектре аморфных пленок WO_3 объясняется в рамках теории поляронов малого радиуса (ПМР) [138, 140, 141]. Авторы [138, 141] не подходят критически к теоретическим расчетам, приводят противоречивые выражения и параметры для расчета формы кривой поглощения. Авторами [142] предложено использовать пред-

ставления теории межвалентного переноса для объяснения окраски аморфных пленок. Следует отметить, что теории ПМР и МППЗ предполагают, что термическая (E_T) и оптическая ($E_{оп}$) энергии активации электрона взаимосвязаны $E_T \sim E_{оп}/4$. Исходя из этого, максимум полосы поглощения при 1,3 эВ соответствует энергии активации проводимости $E_T = (0,25 \div 0,33)$ эВ. Рассчитанная полуширина полосы поглощения составляет 0,6 эВ, хотя экспериментальное значение равно 1,2 эВ. Кроме этого, при увеличении интенсивности окраски E_T уменьшается от 0,7 до 0,1 эВ [140], но положение максимума полосы при этом не меняется, т.е. $E_{оп} = (1,3 \div 1,5)$ эВ [142]. Эти результаты указывают на следующее. Если за поглощение и проводимость аморфных пленок ответственными являются одни и те же электроны, то не применимы представления теории ПМР. Другой альтернативой является участие одних электронов в проводимости и других – в оптических переходах.

Для объяснения свойств окрашенных пленок WO_3 на уровне предположений высказаны и некоторые другие модели: аналог F-центра [108], d-d-переходы [140], двухэлектронный аналог F'-центров (два электрона на 5d-орбитали иона вольфрама) [121], биполярон (пара ионов W^{5+}) [143]. Обнаружение в спектре ЭПР окрашенных аморфных пленок WO_3 [144] сигнала, характерного для парамагнитных центров W^{5+} , противоречит основным положениям двух последних моделей. Локализация электронов на 5d-орбитали иона вольфрама (W^{5+}) исключает модель F-центра. Вопрос о реализации внутрицентровых d-d-переходов в окрашенных аморфных пленках остается открытым.

При окрашивании закристаллизованных пленок в спектре появляется невыраженная полоса с максимумом ниже 1 эВ [138]. Поглощение описывается зависимостью $\alpha \sim \lambda^3$, которая является промежуточной между зависимостями, характерными для рассеяния зонных носителей на ионизированных дефектах и на колебаниях решетки.

Для объяснения свойств кристаллических пленок применена модель поляронов большого радиуса (ПБР) [138]. При введении относительно больших флуктуаций без изменения силы электрон-фононной связи удается перейти к теории ПМР для объяснения свойств аморфных пленок WO_3 .

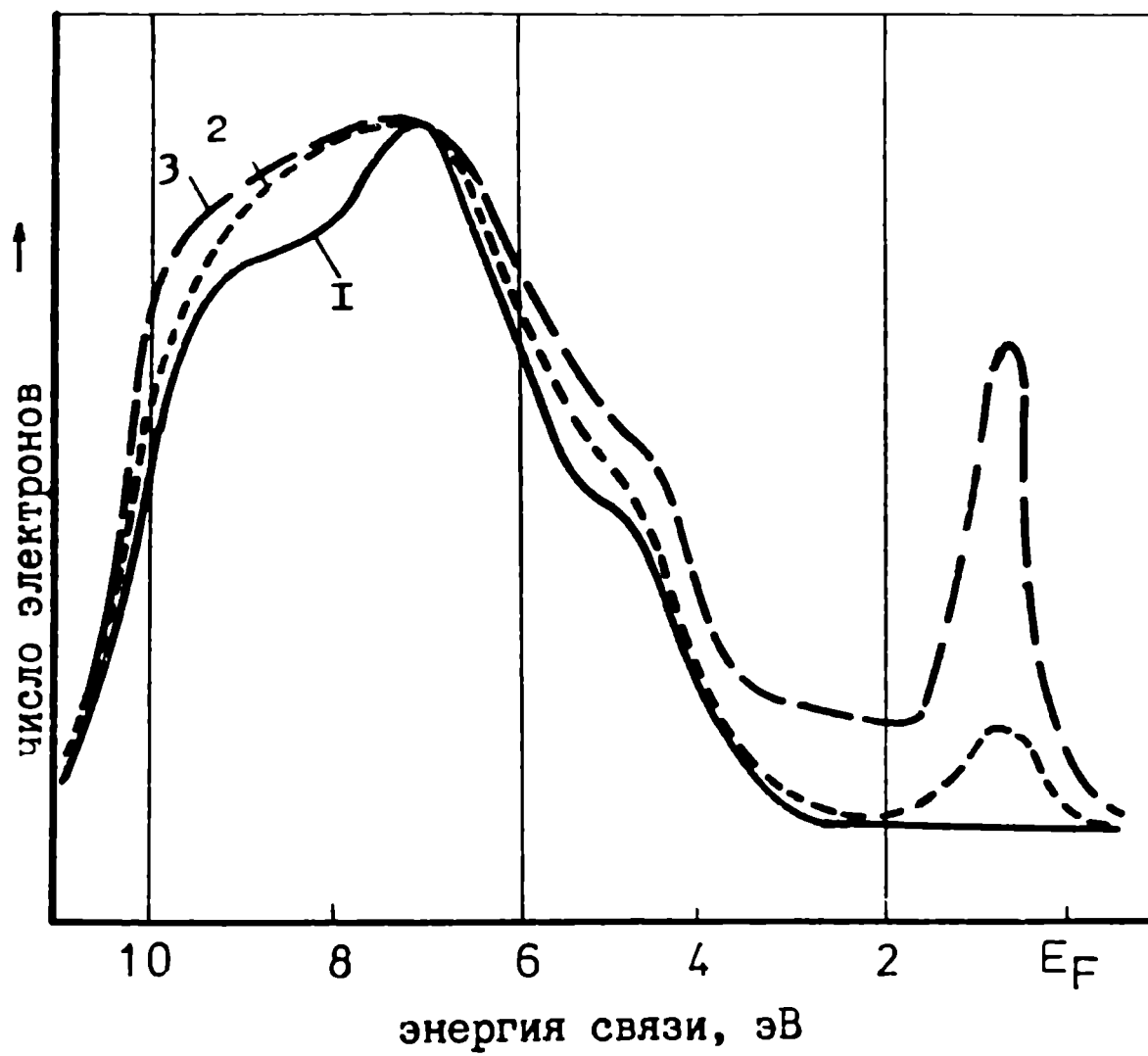
1.2.2. Фотоэлектронные спектры и плотность электронных состояний

Использование рентгенэлектронной спектроскопии (РЭС) в изучении электронной структуры твердых веществ обусловлено тем, что энергия электронов, эмиттированных с внутренних уровней атома, зависит как от его химической природы, так и от зарядового состояния и количества окружающих атомов. Глубина анализируемого слоя твердого вещества в этой методике составляет порядка 15–30 Å [145]. В результате исследований получаем информацию о распределении плотности занятых электронных состояний в материале. Метод РЭС интенсивно применен к кислородным соединениям вольфрама после обнаружения в них электрохромного эффекта [108]. Количество работ, посвященных этому вопросу, к концу семидесятых годов возросло и к настоящему времени достигло более 30. Этим методом исследованы вольфрамовые бронзы, кристаллические оксиды WO_{3-x} , где $0 < x < 0,3$ и тонкие пленки WO_3 в окрашенном и неокрашенном состояниях. Интерпретация полученных результатов в основном имеет три направления. Первый подход характеризуется не критическим отношением к возможностям методики, при этом объясняются различные явления [146, 147], даже определяется содержание воды в пленках, хотя известно, что для снятия РЭС требуется высокий вакуум (порядка 10^{-6} – 10^{-8} Па), при котором происходит улетучивание адсорбированной и даже хими-

чески связанной воды (см. п. I. I. 4). Другое направление включает исследователей, которые в качестве отправной точки интерпретации результатов своих исследований используют возможность однозначно-го разделения на составляющие обнаруживаемого в РЭС $4f$ -дублета вольфрама, соответствующие ионам вольфрама разной валентности: W^{6+} , W^{5+} , W^{4+} , W^0 [91, 148-151]. Для исследователей третьего направления характерна критика работ исследователей первых двух направлений. Последнее направление базируется на том, что наблюдаемое смещение полос и появление их сателлитов может быть обусловлено коллективными возбуждениями электронов в зоне проводимости или на донорных уровнях.

Для снятия РЭС обычно используется излучение $Al K_{\alpha}$ с энергией 1486 эВ [145]. Излучение высокой энергии восстанавливает поверхность [106], поэтому (в настоящее время) большее доверие заслуживают результаты, полученные при использовании излучений меньших энергий (фотонами $Ne I$ (16,85 эВ), $Ne I$ (21,22 эВ), $Ne II$ (40,82 эВ)) [106, 131, 152], или так называемой ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФФЭ спектроскопии). Если РЭС более чувствительна к тяжелым атомам (в РЭС вольфрама-кислородных соединений имеется в основном информация о плотности занятых состояний ионов вольфрама), то УФФЭ с таким же успехом детектирует и валентные состояния атомов кислорода [153].

РЭС бронзы $Na_{0,80}WO_3$, окрашенной аморфной пленки WO_3 и кристаллического WO_3 схожи (рис. I. 19) в области состояний валентной зоны. Из этого следует, что химические связи в этих материалах одинаковы [150, 151]. Для бронзы и окрашенной аморфной пленки в области зоны проводимости под уровнем Ферми наблюдается максимум плотности состояний, который связывается с носителями тока в зоне проводимости [150, 151]. Однако в спектрах УФФЭ восстановленного WO_3 [106, 152] выявляется отдельная полоса между уровнем Ферми и



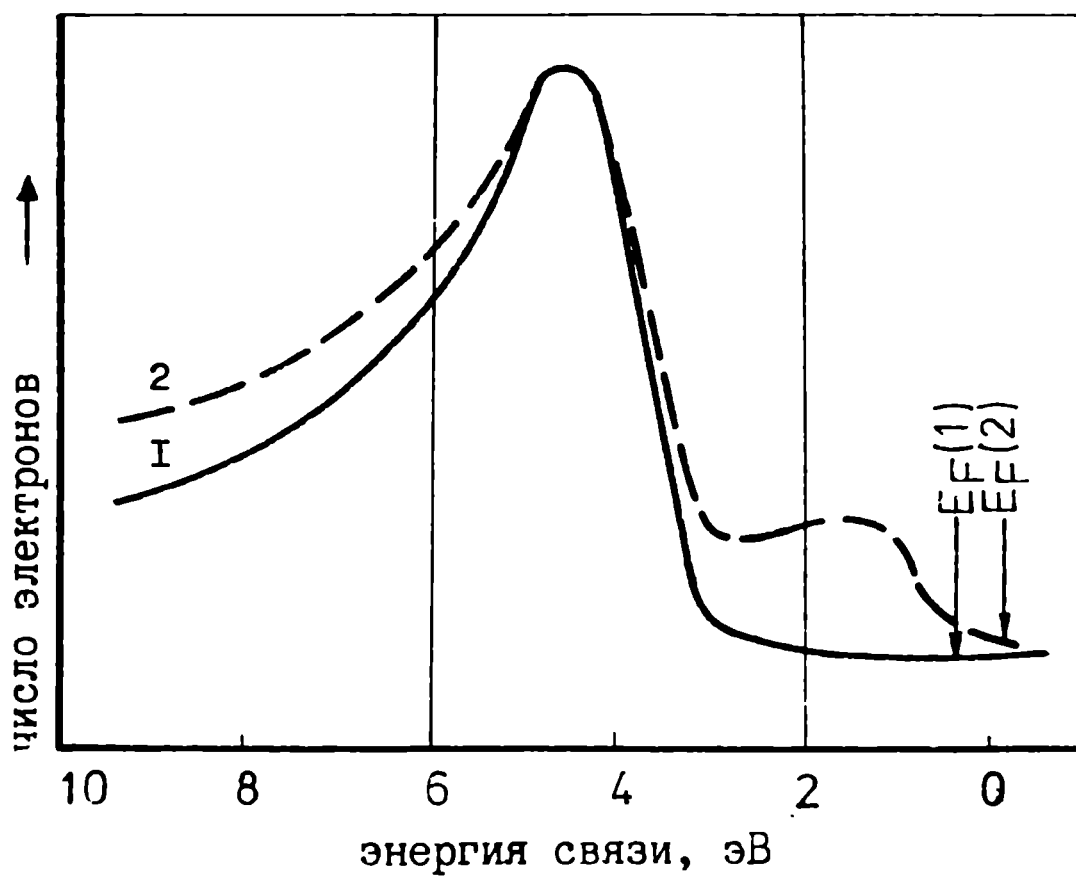
Р и с. 1.19. РЭС валентных электронов кристалла WO_3 (1), окрашенной аморфной пленки WO_3 (2) и бронзы $\text{Na}_{0,80}\text{WO}_3$ (3) [150, 151].

валентной зоной (рис. I.20), которая связывается с дефектными состояниями.

Из РЭС можно определить валентность ионов вольфрама в случае, если существует соответствующий эталон валентности. Так, для определения валентности ионов вольфрама в бронзах и оксидах используются следующие эталоны: для W^{6+} - стехиометрический WO_3 , для W^{4+} - WO_2 , для W^0 - металлический вольфрам. Промежуточное значение валентности W^{5+} получают экстраполяцией [91, 146, 148-151]. В этих случаях не учитывается, что использование WO_2 в качестве эталона для иона W^{4+} возможно только в случае, когда в исследуемом материале WO_6 -октаэдры соединены ребрами (как это имеет место в WO_2), что не обнаруживается в аморфных пленках WO_3 [84, 85, 89]. Кроме этого, не учитывается возможность реализации нескольких типов сочленения WO_n -полиэдров, содержащих ионы W^{5+} (см. п. I.2.1.2).

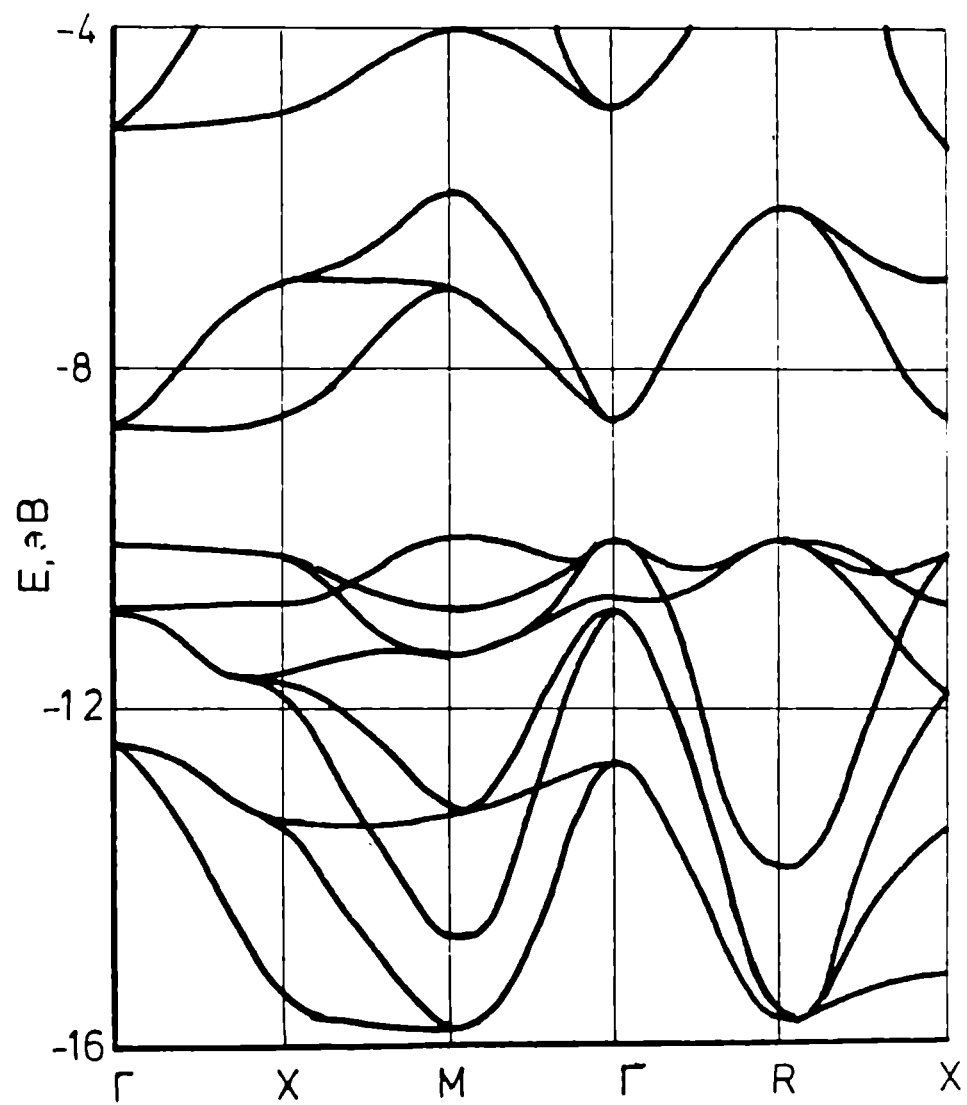
I.2.3. Расчеты электронной структуры оксидов вольфрама

Теоретические расчеты электронной структуры вольфрам-кислородных соединений усложняются непростым видом волновой функции 5d-электронов и необходимостью учитывать релятивистические эффекты. В конце шестидесятих годов появились первые работы по расчету зонной структуры соединений, подобных ReO_3 (содержащих 5d¹-электроны в основном состоянии) [154, 155]. Эти расчеты показали справедливость качественной зонной модели Гуденафа [102] для оксидов со структурой перовскита (см. п. I.2.1.1). Согласно этой модели, электронная структура этих соединений определяется в основном ковалентным взаимодействием 5d, 6s и 6p-орбиталей вольфрама и 2s и 2p-орбиталей кислорода. Валентная зона образована из несвязывающих 2p_π-орбиталей кислорода симметрии t_{2g} , а зона проводимости -

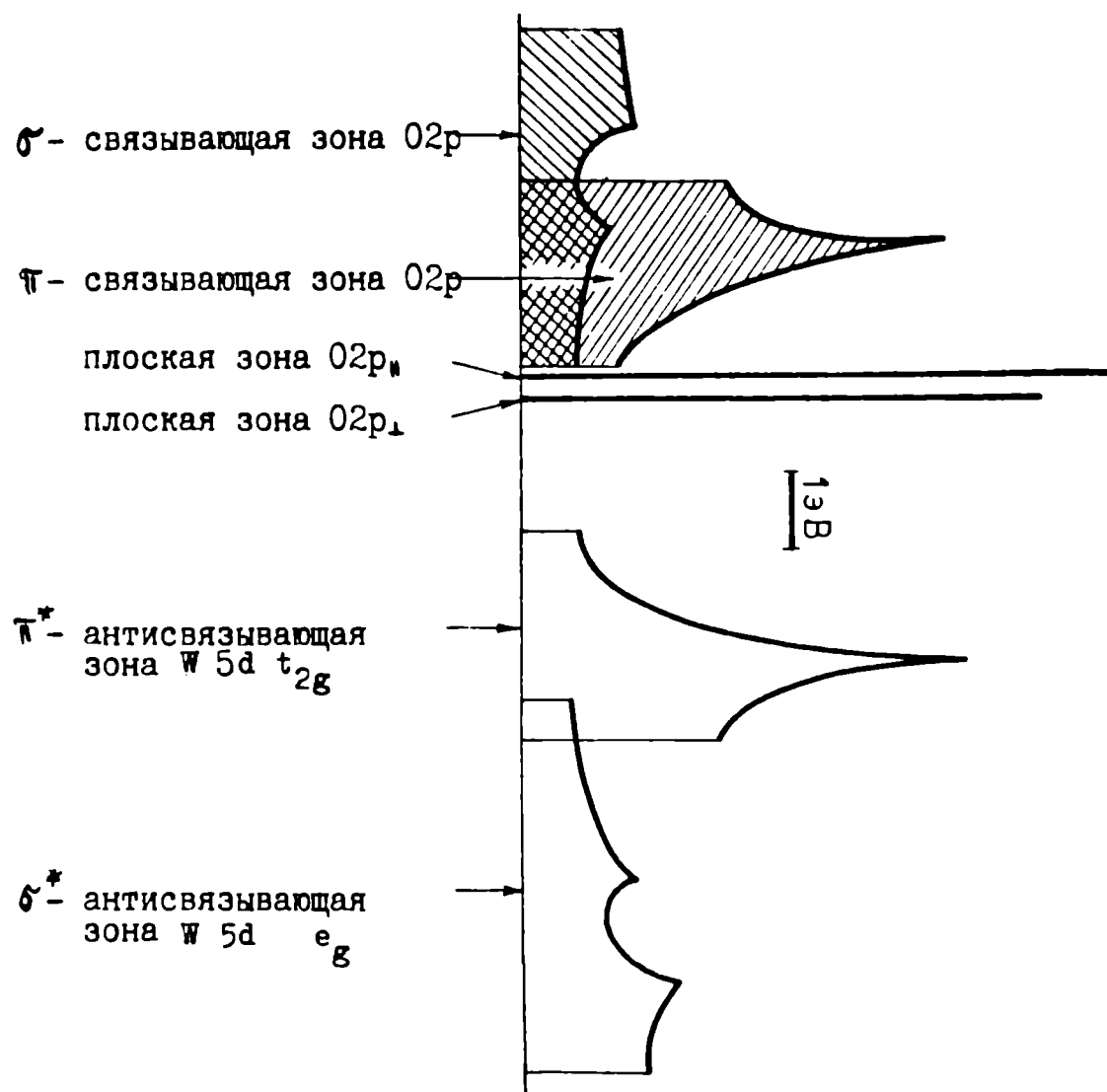


Р и с. I.20. Спектры УФЭ кристалла WO_3 (1) и восстановленного кристалла WO_3 (2) [106].

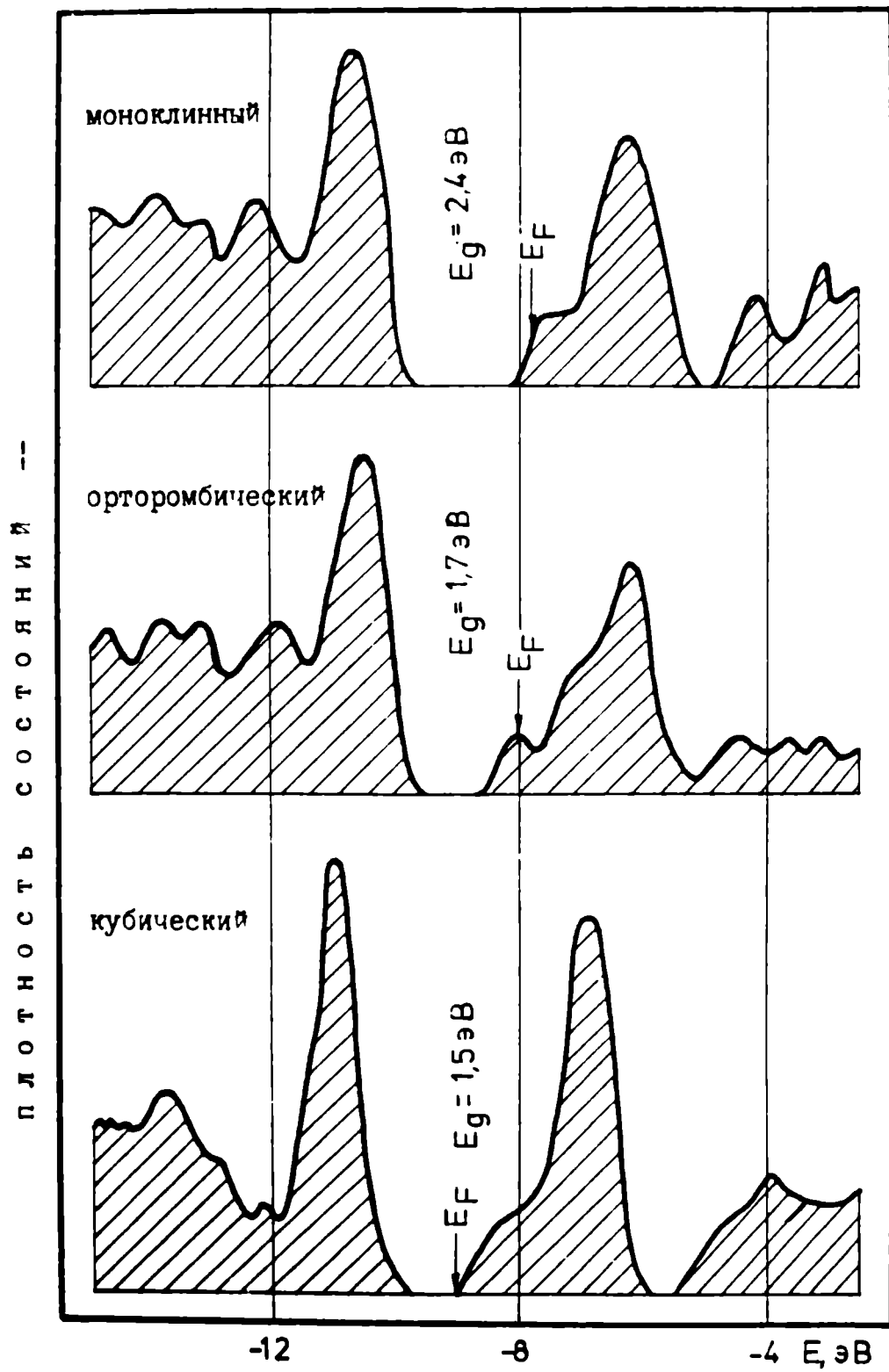
в основном из $5d$ -орбиталей вольфрама симметрии t_{2g} . Электронная проводимость бронз M_xWO_3 и оксидов WO_{3-y} ($0 \leq y < 1$) в этой модели обусловлена электронами в частично заполненной при $x, y \sim 0$ зоне проводимости. Однако, исходя из этих представлений, электронные свойства вольфрам-кислородных соединений удается объяснить только в случае, когда x и y близки к единице, т.е. в случае, когда структура наиболее близка к перовскиту. Более детальные расчеты кубических бронз и оксида WO_3 проведены авторами [130, 156, 157]. В этих расчетах использован метод самосогласованного поля X_α - рассеянных волн (ССП X_α РВ). В качестве основы используется кубическая решетка из атомов вольфрама и кислорода, заряды атомов и расстояния между ними задаются. Полученная зонная схема и соответствующая ей плотность состояний в валентной зоне приведены на рис. I.21 и I.22 соответственно. Однако этот результат является лишь качественным и применим для расчета РЭС только соединений с кубической структурой и большими значениями x и y [131, 158]. Автором [157] сделана попытка расширить эти модельные представления на моноклинную, орторомбическую и поверхностную (с пониженной координацией атомов вольфрама и кислорода) структуры (рис. I.23). Рассчитанное значение ширины запрещенной щели в ряду кубическая - орторомбическая - моноклинная структуры WO_3 меняется в соответствии с экспериментом [101]. РЭС к настоящему времени имеют слишком малое разрешение, чтобы проверить достоверность расчета [157]. В другом, более плодотворном направлении идут авторы [99, 110, 159, 160], использующие СПП X РВ расчеты кластеров $W_nO_m^{z-}$ как основных структурных единиц соответствующих кристаллов (WO_{3-x} [99], M_xWO_3 [159]) или соединения $W_4O_8Cl_8(H_2O)_4^{2-}$ [160]. Таким образом получается возможность варьировать координацию атомов вольфрама, их зарядовое состояние [99, 159], изучать влияние точечных дефектов типа примесных ионов или дополнительных лигандов [100, 160]. Работы в этом направ-



Р и с. 1.21. Расчетная зонная схема гипотетического кубического триоксида вольфрама [130].



Р и с. I.22. Расчетная плотность электронных состояний гипотетического кубического триоксида вольфрама [130].



Р и с. 1.23. Расчетная плотность электронных состояний триоксида вольфрама в ряду кубический – орторомбический – моноклинный [157].

лении находятся в начальной стадии, однако уже сейчас можно сформулировать некоторые выводы, ценные для изучения центров окраски в вольфрам-кислородных соединениях:

1) область нестехиометричности оксидов может быть связана с числом электронных состояний в зоне проводимости, которые не вносят вклад в химическую связь [99],

2) полученные в рамках кластерных расчетов результаты определяются взаимным расположением соседних атомов и не зависят от общего числа атомов в кластере [99],

3) ширина запрещенной щели соединения M_xWO_3 уменьшается при переходе от изолятора к проводнику (при увеличении x) [159],

4) ширина валентной зоны уменьшается при увеличении x в M_xWO_3 [159].

1.3. Заключение к обзору литературы и формулировка задачи диссертационной работы

Строение пленок триоксида вольфрама существенно зависит от метода их получения и конкретных параметров процесса осаждения. К настоящему времени ни в одном из методов (катодное, высокочастотное, магнетронное распыление, термическое испарение и др.) не осуществлен контроль и целенаправленное управление всеми параметрами, влияющими на строение получаемых пленок, поэтому сопоставлять свойства двух пленок WO_3 , полученных разными авторами даже по одной методике, следует осторожно. Однако сопоставление необходимо для разработки достоверной модели строения тонких пленок WO_3 .

Для изучения строения тонких пленок WO_3 к настоящему времени применены разные методы: дифракция электронов и рентгеновских лу-

чей, электронная микроскопия, рентгенэлектронная спектроскопия (РЭС), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФФЭ), обратное рассеяние протонов, выход α -частиц после облучения пучком атомов бора, спектроскопия потерь энергии быстрых электронов, рассеяние медленных электронов, инфракрасная (ИК) спектроскопия. Все эти методы, за исключением ИК-спектроскопии, являются в большей или меньшей мере разрушающими: высокий вакуум или высокая энергия излучения приводят к изменению состава и/или структуры свежеполученной пленки. Неразрушающим методом является ИК-спектроскопия, а также спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света при разумном подборе длины волны и мощности зондирующего излучения.

Выдвинуты разные модели строения тонких пленок WO_3 , каждая из которых подчеркивает какое-либо одно свойство пленок. Модель трехмерной аморфной сетки предполагает октаэдрическую координацию ионов вольфрама и сочленение WO_6 -октаэдров вершинами. В кристаллитной модели это предположение остается в силе и выдвигается дополнительное предположение: в пленке существуют микрообласти, подобные кристаллу WO_3 . Кластерная модель является важным шагом к пониманию основного строения аморфных пленок WO_3 , но в этой модели опущен лучший результат двух предыдущих моделей: наличие сетки из связей W-O-W.

В результате исследования хемисорбции и ионного обмена обнаружено сходство свойств аморфных пленок WO_3 со свойствами цеолитов, однако авторы микростроение пленок не анализируют.

Общепризнано, что аморфные пленки WO_3 являются гетерогенной системой и содержат воду, однако вопрос о способах её связывания остается открытым. Дискутируется также вопрос о координации ионов вольфрама, предполагаются разные координационные числа: 6, 5 и 4.

Следовательно, к настоящему времени в научной литературе не

существует модели строения аморфных пленок WO_3 , позволяющей на единой основе объяснить совокупность их свойств, в частности, оптических и электрических.

Оптические свойства вольфрам-кислородных соединений определяются геометрией WO_n -полиэдра, который является основной структурной единицей этих соединений. Только для кристаллических оксидов вольфрама существует столь много полиморфных форм, что их оптические свойства до настоящего времени не объяснены, а в существующих интерпретациях много противоречий. Наибольший успех достигнут в исследовании края фундаментального поглощения триоксида вольфрама: получено значение ширины запрещенной зоны 2,7 эВ. Дискуссия проводится относительно природы этого края. Не объясненным является удивительный факт смещения края фундаментального поглощения аморфных пленок WO_3 в сторону меньших энергий при их кристаллизации. Не объяснено также уменьшение при этом наклона экспоненциального участка края. Надежда на более глубокое понимание фундаментальных оптических свойств кристаллов WO_3 после появления первых расчетов его зонной структуры пока не оправдана. Установлено, что расположение зон и плотности электронных состояний чувствительны к строению WO_3 и что ширина запрещенной щели увеличивается при переходе от кубического к моноклинному кристаллу WO_3 . Сложность зонных расчетов некубических структур WO_3 не преодолена, а кластерные расчеты вольфрам-кислородных соединений находятся на начальной стадии.

Поглощение перед краем фундаментального поглощения больше всего исследовано для разных комплексных соединений вольфрама. Относительно высокая симметрия полиэдров в этих соединениях и небольшие размеры их кластеров (1-3 полиэдра в кластере) способствовали развитию расчетов и накоплению обширного экспериментального материала. Доказано, что особенности в спектрах перед краем

фундаментального поглощения вольфрам-кислородных соединений связаны с появлением дополнительного отрицательного заряда на 5d-орбиталях вольфрама. Найдены три разных механизма поглощения перед краем:

1) внутрицентровые d-d-переходы;

2) переходы с переносом заряда между WO_n -полиэдрами (поляроны малого радиуса или межвалентные переходы);

3) внутризонное поглощение на свободных носителях заряда.

Первые два механизма наиболее изучены в комплексных соединениях вольфрама, а третий в последнее время - в кристаллах WO_{3-y} .

Удовлетворительное объяснение оптических свойств этих кристаллов не найдено ни в рамках модели свободных зонных носителей, ни в рамках поляронной модели. Одним из недостатков является отсутствие качественных кристаллов WO_3 , пригодных для оптических исследований.

Для объяснения оптических свойств окрашенных пленок WO_3 предложены все рассмотренные выше механизмы, а также и некоторые другие, однако ни один из них удовлетворительно не объясняет оптические свойства аморфных пленок WO_3 . Отсутствие систематических исследований на одном и том же материале при постепенном изменении его свойств как в процессе получения материала, так и под воздействием различных внешних факторов является основным недостатком предшествующих работ.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе была выдвинута следующая цель: изучить оптические и кинетические характеристики центров окраски и механизм их образования в тонких пленках триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры. Для достижения этой цели поставлены следующие конкретные, тесно связанные между собой и совместно решаемые задачи:

I. Получить тонкие пленки триоксида вольфрама с разной сте-

пенью упорядочения структуры.

2. Изучить строение тонких пленок триоксида вольфрама методами ИК-спектроскопии и спектроскопии КР.

3. Изучить оптические свойства свежеполученных и окрашенных разными методами (электрохимически, УФ-излучением, термообработкой в восстанавливающей атмосфере) пленок триоксида вольфрама с разной степенью упорядочения структуры.

4. Электрооптическим методом провести исследования кинетики накопления и механизма образования центров окраски в тонкопленочной электрохромной системе $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SiO}_x/\text{Au}$.

Г Л А В А 2

МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Получение тонких пленок и кристаллов WO_3

Для исследования оптических свойств центров окраски и изучения спектров области фундаментального поглощения необходимы оптически качественные образцы разной толщины. Такие образцы триоксида вольфрама с разной упорядоченностью структуры получены нами в виде:

1) тонких пленок (термическое испарение в вакууме, катодное распыление в атмосфере Ar/O_2),

2) эпитаксиальных кристаллов (выращение химическим транспортом).

2.1.1. Тонкие пленки WO_3

Для получения тонких пленок WO_3 термическим испарением использовали порошкообразный материал вольфрам(VI)-окись для оптического стекловарения марки ос.ч. 7-3 МРТУ 6-09-4676-67 Ленинградского завода "Красный химик". Спектроскопическим анализом определено следующее содержание примесей в порошке (весовые доли с точностью до порядка): 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 - $\ll 10^{-5}$, остальные - $\ll 10^{-6}$.

При получении пленок катодным распылением в качестве мишени использовали пластину металлического вольфрама.

2.1.1.1. Термическое испарение

Осаждение тонких пленок WO_3 осуществляли на стандартной установке вакуумного напыления УВН-2. Испарителем прямого нагрева служила вольфрамовая лента, через которую пропускался ток величиной 100-300 А. Температуру испарителя определяли оптическим пирометром ОПИР-017, показания которого контролировали также по рассеянной мощности в испарителе. Для подачи порошка WO_3 на вольфрамовую ленту использовали вибробункер. Скорость осаждения поддерживалась постоянной в пределах 50-100 $\text{Å}/\text{с}$. При осаждении пленок для твердотельной электрохромной системы в некоторых случаях в камеру осуществлялся напуск паров воды. Давление остаточных газов в камере контролировалось вакуумметром ВИТ-2.

В зависимости от характера эксперимента тонкие пленки осаждали на разные подложки:

1) для оптических исследований - на стеклах от фотопластинок, на кварцевых стеклах, на сколах (100) монокристалла MgO ;

2) для структурных исследований - на пластинках кремния, на кристаллах KBr ;

3) для изучения кинетики окрашивания и исследования хемихромной реакции - на металлических мембранах из палладия и железа.

В некоторых случаях пленку WO_3 наносили на стекло, покрытое прозрачным электропроводящим слоем окиси индия.

Перед нанесением пленки WO_3 проводили очистку подложек следующим образом. Кварцевые стекла и стекла от фотопластинок погружали в сосуд с хромпиком и при температуре 340 К выдерживали в течение 30 минут, после чего промывали в проточной дистиллированной воде в течение 15 минут и погружали в сосуд с изопропиловым спиртом. Кремниевые подложки очищали последовательным кипячением в течение порядка 10 минут в этиловом спирте, соляной кислоте,

дистиллированной воде и ацетоне. Все подложки до их использования хранились в плотно закрытом сосуде. В случае MgO и KBr использовались только свежие сколы этих кристаллов. Подложки из палладия и железа после механической полировки порошком из Al_2O_3 кипятили последовательно в разбавленном растворе щелочи и дистиллированной воде в течение 5 минут, а затем промывали в ацетоне.

Для изменения температуры подложки при осаждении пленок использовали косвенный нагреватель - вольфрамовую ленту. Температуру измеряли термопарой хромель-алюмель. Толщину получаемых пленок определяли интерференционным микроскопом МИИ-4 или по показаниям пьезодатчика прибора КИТ-3.

2.1.1.2. Катодное распыление

Катодное распыление WO_3 осуществляли на установке катодно-реактивного распыления диодной системы фирмы "Balzers" (тип ВА - 510). В качестве мишени использовали вольфрамовую пластину толщиной 500 мкм и диаметром 60 мм, которую плотно приклеивали к медному катоду. Катод охлаждали холодной водой. На аноде закрепляли подложку из стекла, покрытого слоем оксида индия. Подложку не подогревали, однако из-за высокой энергии падающих частиц её температура во время осаждения повышалась до 500 К.

Подачу активных газов (аргон марки А и кислород марки В) в распылительную камеру осуществляли двумя игольчатыми клапанами и системой диафрагм. Относительное давление активных газов в камере контролировали двумя датчиками типа "Pirani". Распыление осуществляли при общем давлении газов в камере 5,6 Па подачей напряжения 1-3 кВ между катодом и анодом. Для увеличения плотности тока разряда производилась фокусировка плазмы с помощью наружного элек-

ромагнита. Скорость осаждения пленки WO_3 не превышала $0,5 \text{ \AA}/\text{с}$. Подготовка подложек к напылению и определение толщины пленок WO_3 такие же как в методе термического испарения.

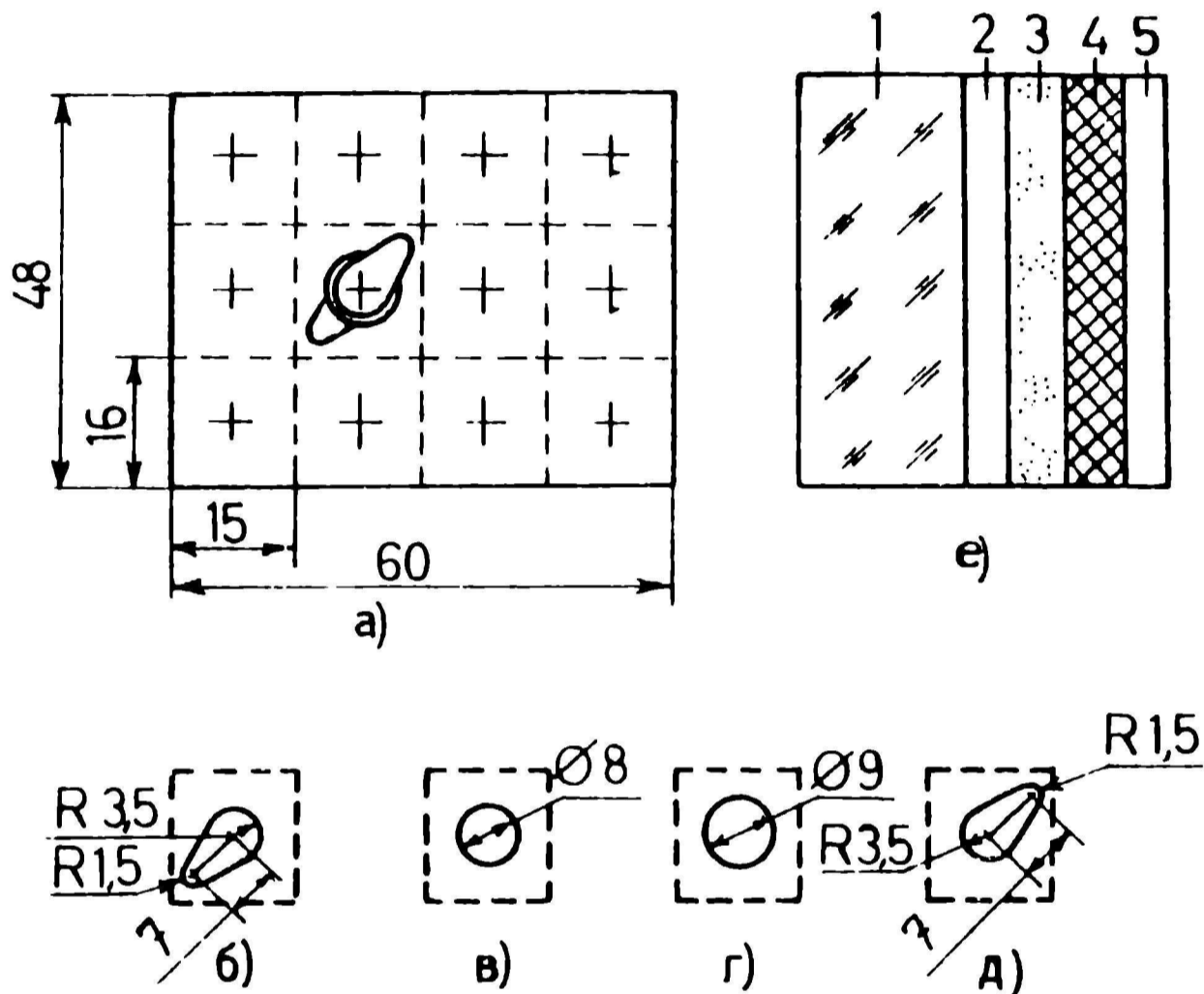
2.1.1.3. Получение электрохромной системы на основе пленок триоксида вольфрама

Твердотельную электрохромную систему $In_2O_3/WO_3/SiO_x/Au$ получали последовательным нанесением на стеклянную подложку, покрытую слоем окиси индия, триоксида вольфрама (WO_3), оксида кремния (SiO_x) и золота (Au) (см.рис.2.1). Одновременно на одной подложке получали 12 исследовательских 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. Толщина пленки WO_3 - 1 мкм, пленки SiO_x - порядка 400 \AA , пленки Au - 100 \AA .

2.1.2. Кристаллы триоксида вольфрама

Кристаллические слои триоксида вольфрама выращивали методом химического транспорта^ж на подложках из MgO , сколотых по плоскости (100), на установке, описанной в работе [161]. Химический транспорт осуществляли в малом зазоре (ширина 50 мкм) при исходном давлении транспортного агента (HCl) $3 \cdot 10^{-3}$ Па и температурах 1100-1200 К. Разность температур между источником и подложкой

^ж Работа проведена в Лаборатории структурной физики Отделения полупроводниковых материалов НИИ ФТТ ЛГУ им. П.Стучки ст.н.с. А.А.Вейспалом.



Р и с. 2.1. Конструкция тонкопленочной твердотельной электрохромной системы (ЭХС):

- а) расположение исследовательских образцов ЭХС на одной подложке;
- б) конфигурация слоя In_2O_3 ;
- в) конфигурация слоя WO_3 ;
- г) конфигурация слоя SiO_x ;
- д) конфигурация слоя Au;
- е) расположение слоев на подложке (I): 2 - In_2O_3 ;
3 - WO_3 ; 4 - SiO_x ; 5 - Au.

составляла 20 К. Источником служила прессованная таблетка WO_{3-x} , подготовленная по методике, описанной в [78]. Толщину эпитаксиальных слоев определяли интерференционным микроскопом МИИ-4.

Кристаллические тонкие пленки WO_3 получали при термообработке (700 К) аморфных пленок WO_3 на воздухе или в вакууме в течение 1 часа.

2.2. Изучение структуры и состава

Прямые структурные методы (электроннографический и рентгенографический анализы) применимы для изучения структуры кристаллических оксидов вольфрама [82,83,86]. 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 совместно с другими структурно-чувствительными методами (ТГА, ДТА [162-164]).

Степень упорядочения кристаллических пленок WO_3 контролировали электронографом ЭМР-100 в режиме отражения или рентгенодифрактометром ДРОН-0,5. Морфологию поверхности пленок изучали электронным микроскопом УЭВМ-100 К. Состав кристаллов WO_3 определяли методом электронной микродифракции^{жж}. Для этой цели слои WO_{3-x} механически снимали с подложки, размельчали в агатовой ступке и помещали в бутанол. Размельченные частицы WO_{3-x} вылавливали из бутанола, а затем проводили съемку микродифракционных картин электронным микроскопом УЭВМ-100 К.

Спектры КР измеряли на спектрометре "Спекс Рамалог". Источни-

^{жж} Работа проведена в Лаборатории структурной физики Отделения полупроводниковых материалов НИИ ФТТ ЛГУ им. П.Стучки инж. Г.О.Кимене и мл.н.с. Г.М.Раманом.

ком излучения служил аргоновый лазер фирмы "Спектрафизикс" модели I65; для возбуждения спектров использовали линию с длиной волны 5145 Å. Для предотвращения возможных изменений строения аморфных пленок под действием лазерного излучения мощность зондирующего излучения подбиралась таким образом, чтобы при многократной записи спектров не менялась интенсивность рассеяния в максимуме какой-либо из полос. Используемая мощность составляла от 60 до 120 мВт. Для уменьшения шумов спектры КР для каждого образца снимали методом накопления (до 10 сканирований).

Изменения строения пленок в результате окрашивания контролировали с едущим образом. Снимали спектр неокрашенной пленки на одной стороне палладиевой мембраны. Затем на свободную поверхность мембраны, погруженной в электролит (0,1 н КОН) подавали катодный импульс тока 200 мКл/см². Водород, выделенный этим импульсом на поверхности палладия, через некоторое время достигает поверхность раздела Pd/WO₃ и окрашивает пленку WO₃. После этого снова снимали спектр КР того же участка пленки, но окрашенного.

ИК спектры пленок WO₃ и поликристаллического WO₃ (прессованного в KBr) измеряли на спектрометрах FIS-3 и UR-20.

Измерения ИК спектров и спектров КР проводили на воздухе при 300 К.

2.3. Окрашивание тонких пленок и кристаллов

Для решения вопросов о том, является ли продуктом электроокрашивания аморфных пленок WO₃ водородовольфрамная бронза [81, 92, 93, 96, 164, 165] или нестехиометрический оксид вольфрама [166, 167], а также о том, что является источником протонов (внешний источник или адсорбированная в пленке вода) для электрохромной реакции нами

выбраны разные методы окрашивания.

2.3.1. Электрохимический метод

Тонкие пленки WO_3 , нанесенные на стеклянные подложки со слоем In_2O_3 , погружали в электролит (0,1 н раствор серной кислоты) и с помощью вспомогательного электрода (пластинка платины) подключали к источнику тока. Окрашивание пленок осуществляли напряжением 0,5–1,0 В полярностью "-" к электроду In_2O_3 . Поскольку пленка WO_3 является полупроводником n-типа, то контакт между пленками WO_3 и In_2O_3 омический. Поэтому пленка WO_3 на In_2O_3 считается одним электродом (электрохромным) в электрохимической системе. Таким же образом окрашивали кристаллические слои WO_3 на подложках из MgO . Поскольку эти кристаллы сами по себе обладают высокой проводимостью, то в каком-либо другом электроде нет необходимости.

2.3.2. Химический метод

Природа окрашивания также электрохимическая, но её причиной является химическая реакция окисления цинка в соляной кислоте. Концентрированную соляную кислоту наносили на поверхность триоксида вольфрама. В кислоту сыпали порошок металлического цинка. Частицы Zn , контактирующие с WO_3 , в ходе реакции окисления отдают электроны WO_3 . Для компенсации отрицательного заряда в WO_3 диффундируют ионы H^+ .

Другой вариант реакции окрашивания связан с использованием серной кислоты и металлического индия в контакте с WO_3 . Электроны появляются в результате реакции растворения металлического индия

$\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3e^-$. При попадании электронов в WO_3 поверхность материала оказывается отрицательно заряженной (потенциал реакции растворения индия равен $-0,34$ В [170], а потенциал неокрашенного WO_3 в $0,1$ н растворе H_2SO_4 — $+0,4$ В [171]). Благодаря этой разности потенциалов реализуется электрохимическое окрашивание триоксида вольфрама.

2.3.3. Окрашивание УФ излучением, электронами и термообработкой в вакууме

Для окрашивания аморфных и кристаллических пленок WO_3 в разных атмосферах использовали полный спектр ртутной лампы осветителя ОИ-18. Времена окрашивания при расстоянии лампа-образец $0,3$ м составляли $30-40$ минут. В атмосфере паров этанола эти времена на порядок меньше.

Окрашивание аморфных пленок WO_3 пучком электронов осуществляли в электронографе ЭМР-100, используя расфокусированный пучок электронов с энергией $50-80$ кВ.

Термообработку в вакууме проводили при давлении остаточных газов $3 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 700 К в течение 1 часа.

2.4. Оптические измерения

Для получения информации об электронной структуре триоксида вольфрама и образующихся в нем центров окраски применены оптические методы: оптическое поглощение и отражение, термомодулированное поглощение.

2.4.1. Электронные спектры поглощения, отражения и термомодулированного поглощения

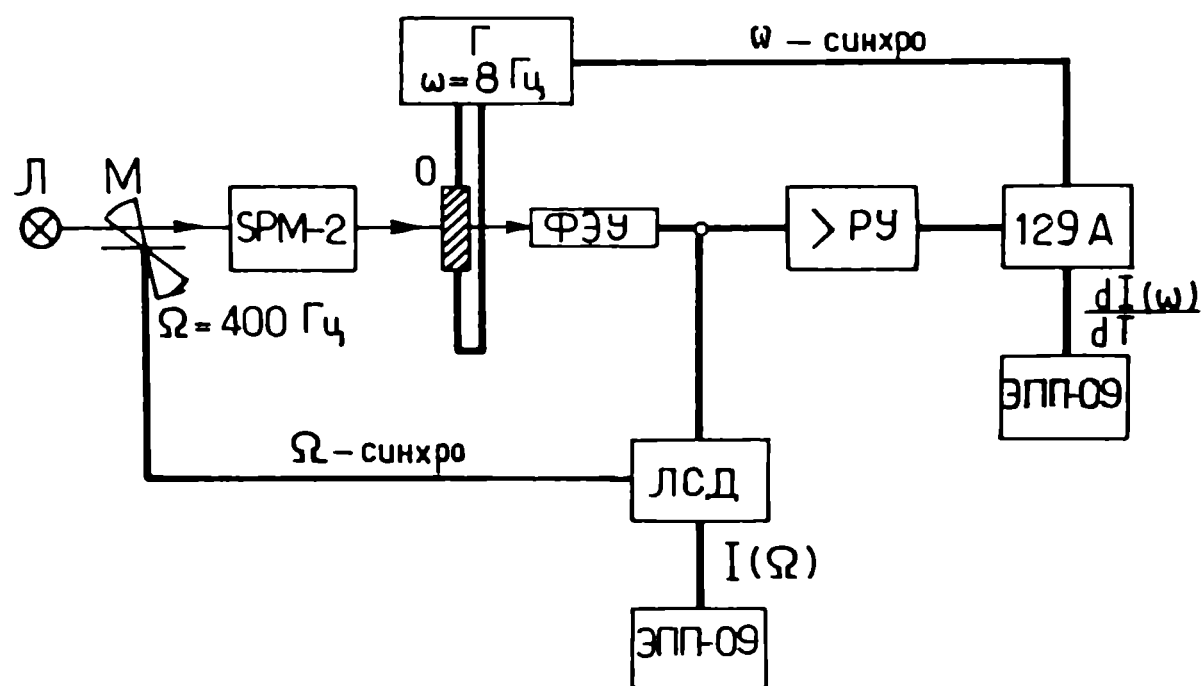
Спектры поглощения и зеркального отражения измеряли на автоматическом двухлучевом спектрофотометре "АСТА М VII" фирмы "Бекман" в интервале длин волн от 0,19 до 3,0 мкм (6,5–0,41 эВ). Спектры диффузного отражения измеряли на спектрофотометре СФ-18 с приставкой диффузного отражения ПДО-5 в интервале длин волн 0,4–0,75 мкм (3,1–1,7 эВ). Этим методом измеряли спектр полного поглощения рассеивающих образцов. В качестве эталона использовался белый порошок MgO.

Для исследования зависимости оптических спектров от температуры использовали оригинальный криостат-термостат с терморегулятором, которые позволяли менять и поддерживать с точностью до $\pm 0,2$ град температуру образца в интервале 77–500 К.*

Термомодулированное поглощение (ТМП) измеряли на тонких пленках триоксида вольфрама, нанесенных на стеклянную подложку со слоем In_2O_3 . Блок-схема установки показана на рис.2.2. Температуру образца модулировали пропусканием импульсов тока частотой 8 Гц от генератора Г через косвенный нагреватель – слой In_2O_3 . При измерении регистрировали два сигнала. Один из них характеризовал интенсивность прошедшего через образец света, модулированного с частотой 400 Гц модулятором М, а второй – изменение интенсивности под воздействием "импульсов температуры" с частотой 8 Гц (dI/dT).

Спектры ТМП изображали в координатах $d\alpha/dT-h\nu$, где $h\nu$ – энергия фотонов падающего излучения, $d\alpha/dT$ – производная коэффициента поглощения по температуре ($d\alpha/dT=1/(I \cdot d) \cdot dI/dT$), которая содержит экспериментально определяемые величины: I , dI/dT и толщину об-

* Криостат и терморегулятор разработаны в НИИ ФТТ ЛГУ им. П.Стучки зав. отделом Я.Страуменом и ст.инж. М.Зариньшем.



Р и с. 2.2. Принципиальная схема установки измерения спектров термомодулированного поглощения: 0- образец, Г - генератор, РУ - усилитель, М - модулятор, Л - источник света, SPM-2 - монохроматор, ЛСД и 129А - синхродетекторы, ЭПТ-09 - самопишущие потенциометры.

разца d .

2.4.2. Кинетические исследования окрашивания

Кинетику возрастания индуцированного поглощения пленки WO_3 при ее электроокрашивании изучали с помощью спектрофотометра "АСТА М УІІ", используя временную развертку регистрирующего устройства спектрофотометра при постоянной длине волны. В качестве образцов использовали твердотельные электрохромные системы (ЭХС) $In_2O_3/WO_3/SiO_x/Au$. Окрашивание и обесцвечивание пленки WO_3 осуществляли последовательным подключением к электродам системы (In_2O_3 и Au) прямоугольных импульсов напряжения разной полярности. Кинетику изменения спектров наведенного поглощения в выбранной спектральной области получали из временных зависимостей поглощения при определенной длине волны из этой области. Из значений оптической плотности, получаемых через определенные промежутки времени с момента подключения импульса (например, через 1 с) при определенных длинах волны, строили профили спектральных кривых, отражающие изменение спектра в тех же промежутках времени.

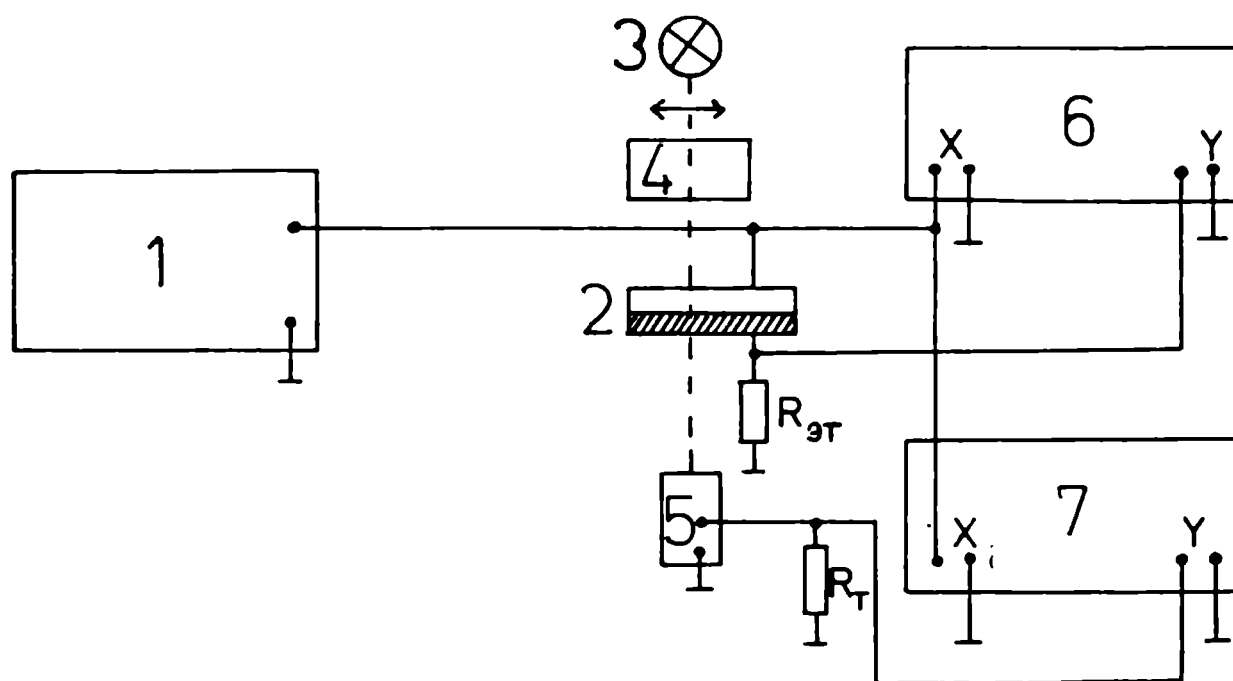
2.5. Оптические и электрохимические исследования тонких пленок триоксида вольфрама в электрохромных системах (ЭХС)

Поскольку электрохромный эффект имеет электрохимическую природу, для установления механизма функционирования твердотельной ЭХС на основе триоксида вольфрама ($In_2O_3/WO_3/SiO_x/Au$) использован комплекс методов, включающий как оптический метод регистрации процессов на электрохромном электроде (WO_3 на In_2O_3), так и чисто

электрохимический метод – измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) при разных скоростях развертки потенциала. Этот метод дает информацию об электродных реакциях, протекающих в электрохимических системах. Блок-схема установки для исследования ВАХ и вольт-светопропускных характеристик (ВПХ) ЭХС показана на рис.2.3. Установка функционирует следующим образом. От генератора (1) подается пилообразное напряжение на электроды ЭХС (2) и оси X двухкоординатных самопишущих приборов (6 и 7). Направление оси X соответствует полярности напряжения, приложенного к электроду In_2O_3 . Падение напряжения на $R_{\text{ЭТ}}$, пропорциональное току в цепи, подается на ось Y прибора (6), регистрирующего ВАХ. Скорость развертки напряжения меняли в пределах от 120 до 10 мВ/с. Изменение светопропускания ЭХС регистрировали как изменение падения напряжения на R_{T} , обусловленное изменением тока в цепи ФЭУ (5). Свет от вольфрамовой лампы накаливания (3) проходит через монохроматор (4) и ЭХС (2) и падает на ФЭУ (5). Изменение светопропускания таким образом можно регистрировать при определенной длине волны (обычно в максимуме полосы наведенного поглощения пленки WO_3 165). ВАХ и ВПХ измеряли при 300 К на воздухе и в вакууме 10^{-2} Па.

2.6. Изучение процессов диффузии водорода в металлах с помощью хемихромной реакции в триоксиде вольфрама

Известно [173], что многие переходные металлы и их сплавы обратимо реагируют с водородом, образуя стабильные гидриды. Эти материалы перспективны для водородной энергетики. Разработка накопителей водорода, повышение коррозионной стойкости металлов и другие проблемы связаны с изучением процессов диффузии водорода в



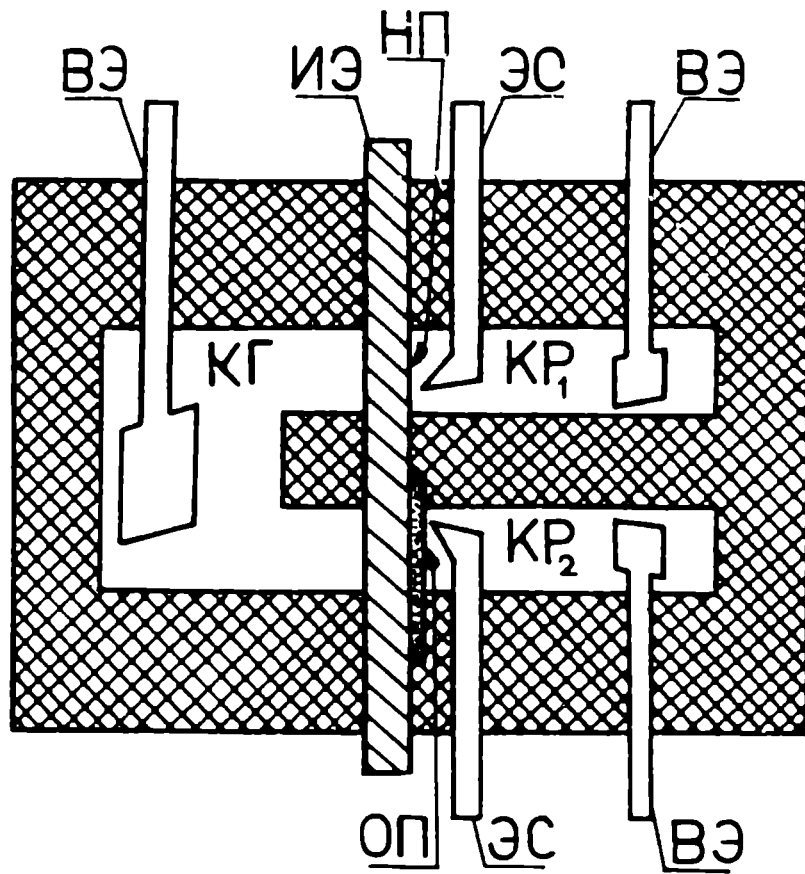
Р и с. 2.3. Блок-схема установки для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) и вольт-светопропускных характеристик (ВЛХ) твердотельной электрохромной системы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SiO}_x/\text{Au}$. 1 - генератор развертки, 2 - ЭХС, 3 - источник света, 4 - модулятор света, 5 - ФЭУ, 6, 7 - двухкоординатные регистрирующие приборы.

этих материалах. Для изучения диффузии водорода в металлах до настоящего времени использовались различные методы: протонный магнитный резонанс [174]; вакуумное экстрагирование [175], электрохимические методы [176]. Однако эти методы неудобны и могут быть использованы в основном в лабораторных условиях. Кроме того, например, протонный магнитный резонанс не позволяет различать поступательное движение протонов и прыжки протонов между эквивалентными местами в структуре (без макроскопического трансляционного движения).

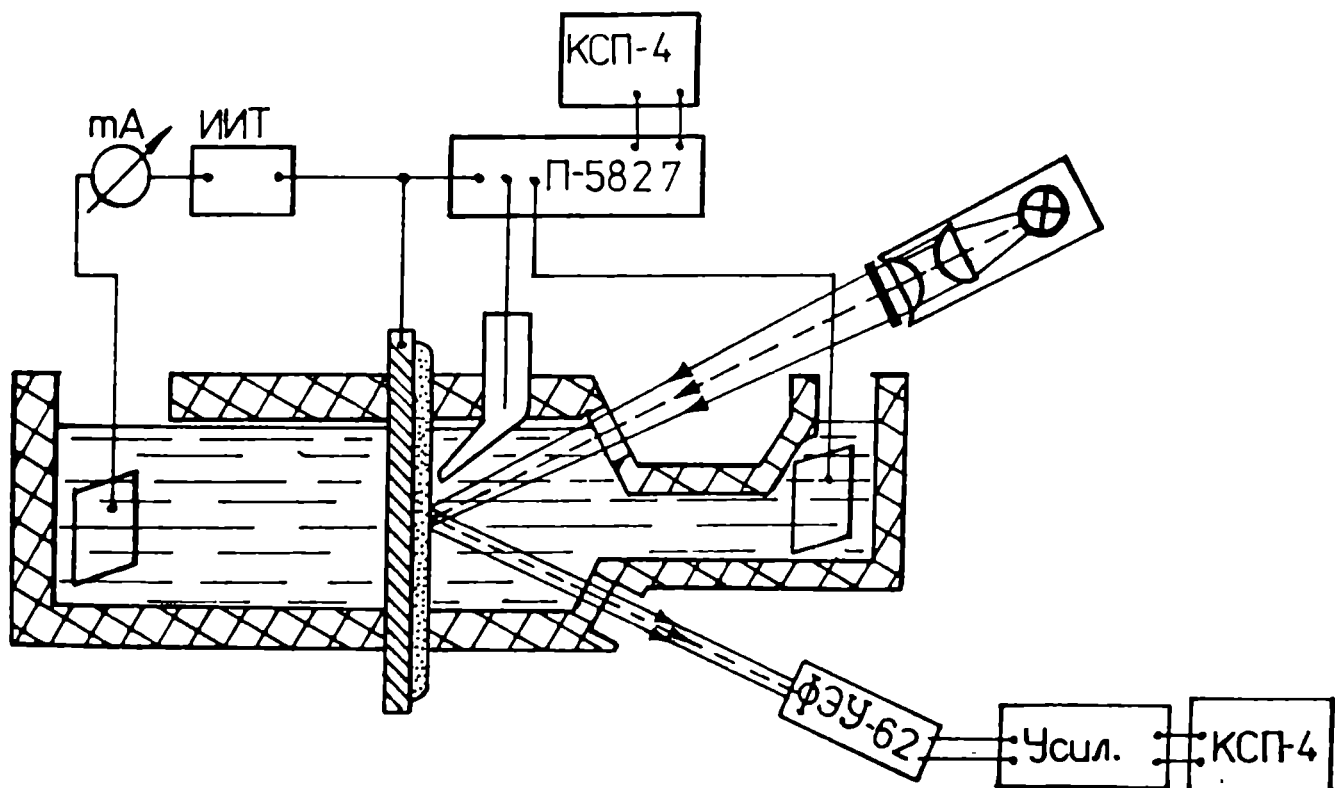
Для изучения процессов диффузии водорода в металлах нами предложен [177] оптический метод, основанный на хемихромном эффекте в пленках триоксида вольфрама, находящейся в контакте с металлом.

Для отработки метода проведены оптические и электрохимические исследования палладиевой мембраны толщиной 200 мкм, покрытой с одной стороны пленкой WO_3 (1 мкм). Исследования проводили в разработанной нами дифференциальной ячейке (рис.2.4). Ячейка состоит из камеры генерации (КГ) водорода и двух камер регистрации (КР_I и КР₂ на рис.2.4,а), между которыми закреплен исследуемый электрод (ИЭ). ИЭ представляет собой палладиевую мембрану, часть поверхности которой обработана оксидом (ОП в секции КР₂), а часть - необработана (НП в секции КР_I). В каждом отсеке КР находится свой электрод сравнения (ЭС) и соответствующие вспомогательные электроды (ВЭ), которые вместе с ИЭ подключены соответственно к двум потенциостатам П-5827 или к дифференциальному вольтметру.

Генерацию водорода осуществляли пропусканием импульсов тока $i_0 = 0,01 \text{ А/см}^2$ длительностью $t_0 = 5 \text{ с}$ через раствор 0,1 М КОН в КГ. Появление водорода на регистрационной стороне мембраны вызывает хемихромную реакцию в пленке и изменение потенциала ИЭ. Изменения потенциала (или тока) проводили в обоих отсеках КР одновременно.



а)



б)

Р и с. 2.4. Дифференциальная ячейка для электрохимических и оптических исследований процессов диффузии водорода в металлах:
а - вид сверху, б - вид сбоку (обозначения см. в тексте).

Изменение поглощения пленки WO_3 (ΔA) определяли по изменению интенсивности отраженного от палладиевой мембраны луча света при двукратном его прохождении через пленку WO_3 (источником излучения служил гелий-неоновый лазер: длина волны 1,15 мкм). Для регистрации использовали ФЭУ-62 и самопишущий потенциометр КСП-4.

Г Л А В А 3

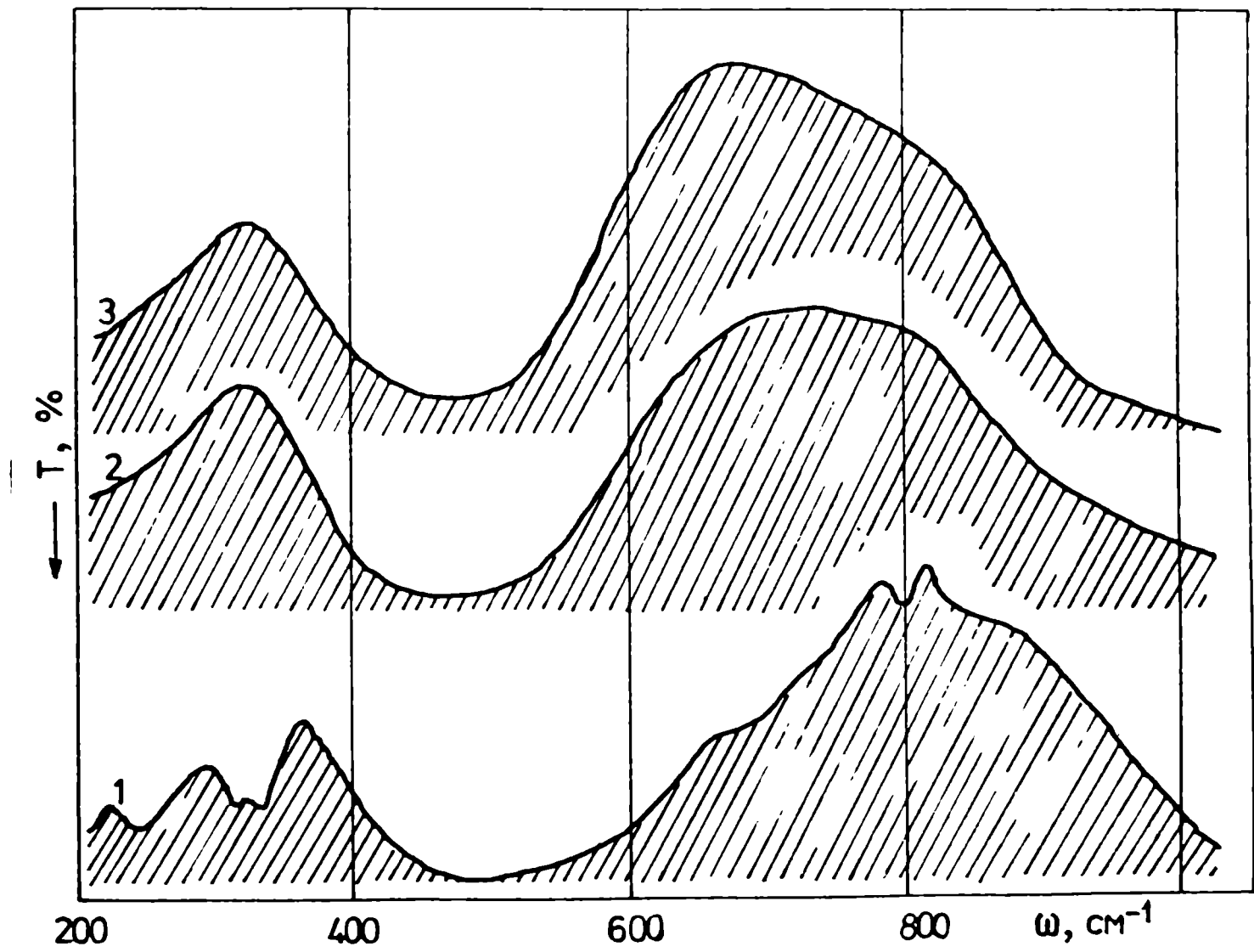
СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

3.1. Строение пленок триоксида вольфрама

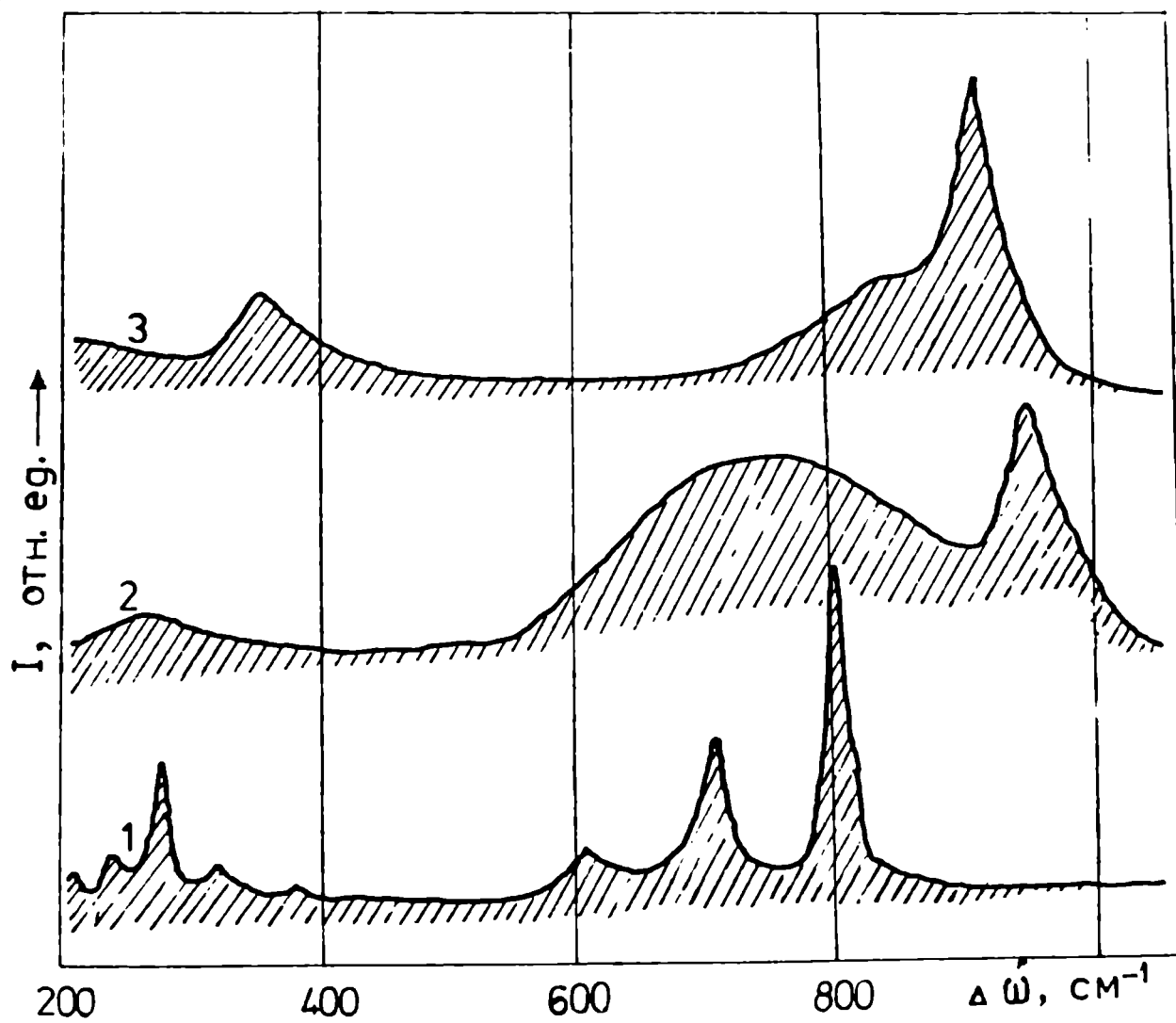
Для получения представления о строении тонких пленок WO_3 , осажденных при разных температурах подложки в вакууме, проведены исследования их ИК-спектров, спектров КР, проведен термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА и ДТА соответственно), а также электронно-микроскопические исследования. Интерпретация ИК спектров и спектров КР проведена эмпирически — на основе сопоставления со спектрами вольфрам-кислородных соединений с известной структурой.

В ИК спектре (рис.3.1, кривая 1) и спектре КР (рис.3.2, кривая 1) поликристаллического WO_3 , строящегося из связанных вершинами WO_6 -октаэдров, можно выделить две области частот, соответствующие деформационным ($100-400\text{ см}^{-1}$) и валентным ($600-1000\text{ см}^{-1}$) колебаниям W-O в мостиках W-O-W [3,178,179]. Аналогичные области наблюдаются в спектрах аморфной пленки WO_3 (рис.3.1, кривые 2,3 и рис.3.2, кривая 2). По энергетическому положению полос и их относительной интенсивности спектры аморфных пленок WO_3 более похожи на спектры поликристаллического WO_3 , нежели на спектр аморфной пленки Na_2WO_4 (рис.3.2, кривая 3), которая построена из WO_4 -тетраэдров. Это позволяет с большей уверенностью полагать, что аморфные пленки WO_3 построены из связанных вершинами WO_6 -октаэдров, и отвергнуть выдвинутую Арнольдуссенем [95] модель квазимолекулярных сочленений из WO_4 -тетраэдров.

Но обращает на себя внимание наличие в спектре КР аморфной пленки WO_3 полосы при 950 см^{-1} , отсутствующей в спектре поликри-



Р и с. 3.1. ИК-спектры поликристаллического WO_3 (1) и аморфных пленок WO_3 , полученных при $T_{\Pi}=500$ К (2) и $T_{\Pi}=300$ К (3).



Р и с. 3.2. Спектры КР поликристаллического WO_3 (1) и аморфных пленок WO_3 (2) и Na_2WO_4 (3), полученных термическим испарением в вакууме при $T_{\text{II}}=300$ К.

талла (сравн. кривые 1 и 2 на рис.3.2). Из анализа колебательных спектров обширного класса вольфрам-кислородных соединений, строящихся из WO_6 -октаэдров с немостиковым (или концевым) атомом кислорода [51,57,63,179] следует, что эта полоса связана с валентными колебаниями $W-O_k$ (концевой атом кислорода) [180]. Судя по относительной интенсивности полосы при 950 см^{-1} можно заключить, что в аморфных пленках значительная часть WO_6 -октаэдров имеет концевые атомы кислорода.

Сдвиг основных максимумов в сторону меньших частот в районе валентных и деформационных колебаний $W-O$ при переходе от поликристаллического к аморфному WO_3 (сравн. кривые 1 и 3 на рис.3.1 и кривые 1 и 2 на рис.3.2) можно объяснить, исходя из анализа колебаний цепочек $W-O-W$. Небольшие искажения решетки уже в кристалле (кривая 1 на рис.3.2 соответствует триклинному WO_3) приводят к тому, что в разных кристаллографических направлениях получаем разные частоты валентных колебаний цепочек $W-O-W$ в сетке из связанных вершинами WO_6 -октаэдров. Поскольку атомы вольфрама намного тяжелее атомов кислорода, частота колебаний приближенно определяется [97]:

$$\omega^2 \approx \frac{k_1 + k_2}{M_O} \quad (3.1)$$

где ω - частота колебаний, k_1 и k_2 - силовые постоянные связей атома кислорода с соседними атомами вольфрама, M_O - масса атома кислорода. Исходя из представлений такой модели, сдвиг основных полос в сторону меньших частот связан с уменьшением силовых постоянных связей $W-O$ в мостиках $W-O-W$. Это равноценно удлинению связей $W-O$, которое может происходить даже при сохранении расстояний $W-W$ путем отклонения углов связей $W-O-W$ от 180° . Уже в кристаллических и молекулярных образованиях, содержащих линейные связи $W-O-W$, наблюдается вариация расстояний $W-O$ в пределах $1,90-2,10\text{ \AA}$ и углов $W-O-W$ в пределах $180^\pm 10^\circ$ [2,7,13,15]. Большая ширина по-

лос в области валентных колебаний и отсутствие отдельных максимумов свидетельствует о том, что в аморфных пленках существует большая дисперсия длин связей и углов. Причиной увеличения средних расстояний W-O может быть присутствие в большой части октаэдров немостиковых (концевых) атомов кислорода. Связь $W=O_k$ наиболее сильная и, соответственно, наиболее короткая. Присутствие одной сильной связи в октаэдре ведет к ослаблению других связей. Так, в транс-позиции к связи $W=O_k$ находится наиболее слабая (наиболее длинная) связь W-O. Кроме этого, атом вольфрама выдвинут из плоскости остальных четырех атомов кислорода, что может быть причиной отклонения углов W-O-W от 180° и, соответственно, увеличения длин связей с этими атомами. Следовательно, для аморфной пленки WO_3 характерно наличие сильно деформированных WO_6 -октаэдров с удлинненными связями W-O (по сравнению с кристаллом), эти связи имеют большую дисперсию. Причиной этому в большой степени является наличие в WO_6 -октаэдрах концевых атомов кислорода.

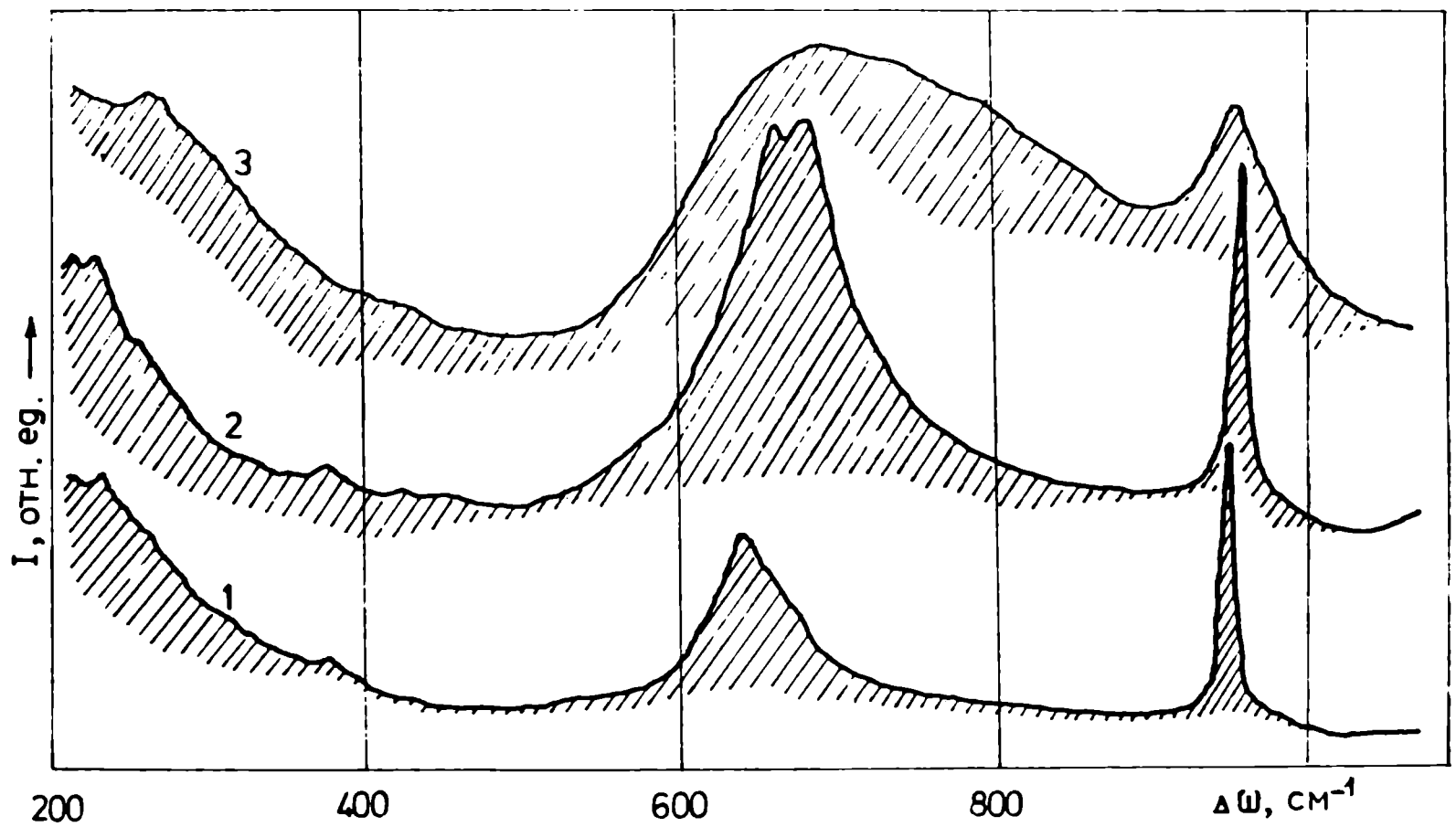
Из сравнения спектров КР поликристаллических WO_3 (рис.3.2, кривая I) и $WO_3 \cdot H_2O$ (рис.3.3, кривая I), строение которых характеризуется трехмерной и двумерной сетками связей W-O-W соответственно [63], следует, что область спектра КР $600-750 \text{ см}^{-1}$ характерна для колебаний двумерной сетки из связей W-O примерно одинаковой длины ($1,8 \text{ \AA}$ в $WO_3 \cdot H_2O$), а область $750-850 \text{ см}^{-1}$ - для колебаний связей W-O-W между плоскостями. Последние, как правило, характеризуются разными длинами (от $1,8$ до $2,1 \text{ \AA}$ в WO_3), которые чередуются [7,13]. Исходя из этого, наличие в спектре КР аморфных пленок WO_3 полосы, перекрывающей оба интервала частот (от 600 до 850 см^{-1}), показывает, что пленки построены из трехмерной сетки связей W-O-W разной длины, но связи между "плоскостями" в большинстве случаев разорваны из-за присутствия связей $W=O_k$. Это подтверждается также изменениями в спектре аморфного $WO_3 \cdot 2H_2O$ в ре-

в результате прогрева при 500 К (рис.3.3). Как известно [63], $WO_3 \cdot 2H_2O$ построено из плоскостей, связанных вершинами WO_6 -октаэдров; между слоями располагаются молекулы воды. В результате потери воды при термообработке (состав после термообработки - $WO_3 \cdot 1,74H_2O$ [63]) в спектре КР растет рассеяние в области 750-850 cm^{-1} (сравн. кривые 2 и 3 на рис.3.3). Это соответствует увеличению количества связей W-O-W между слоями WO_6 -октаэдров, т.е. "сшиванию" слоев.

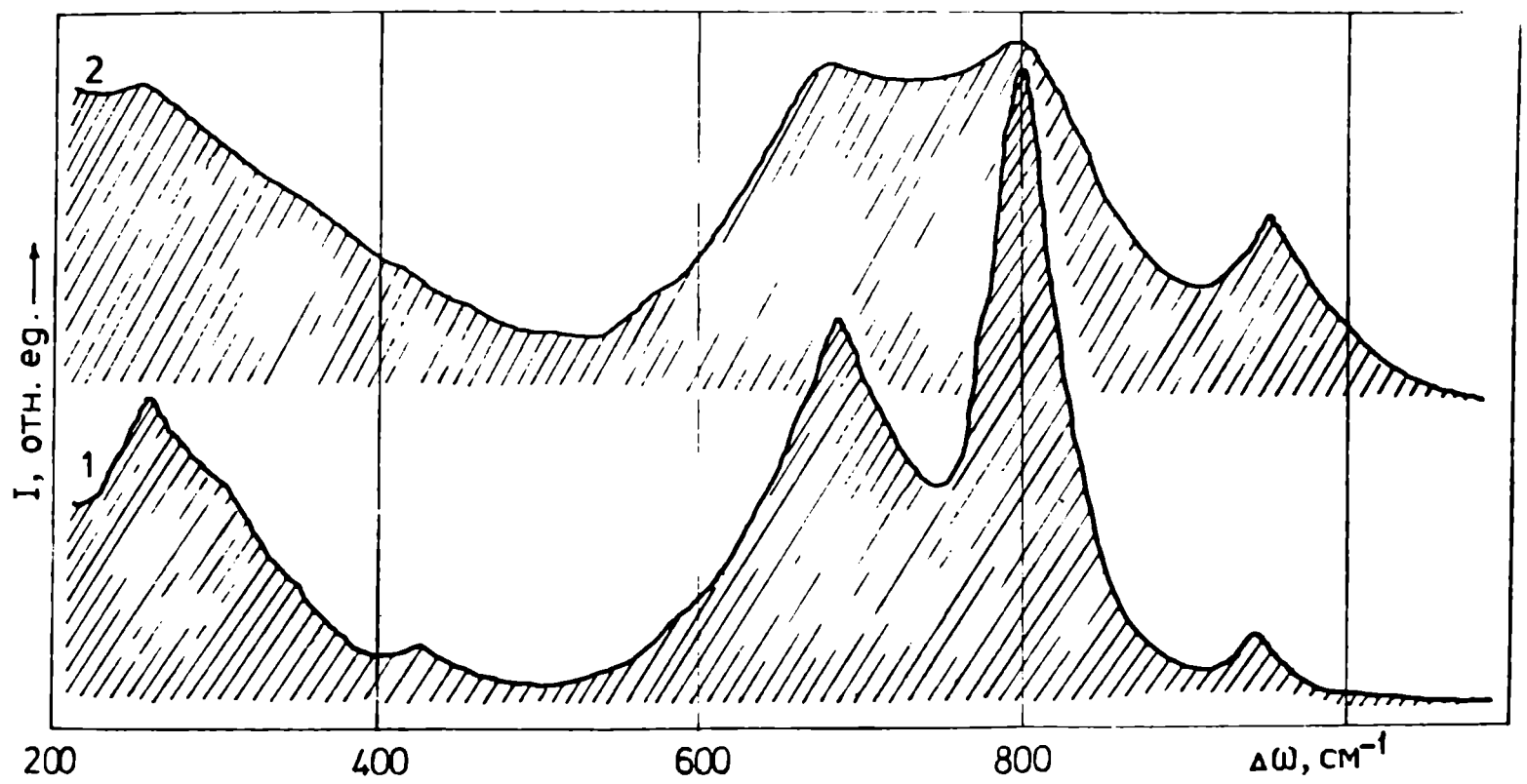
С такой же точки зрения возможно рассмотрение спектров КР поликристаллических и аморфных пленок WO_3 , полученных методом катодного распыления (рис.3.4). В этом случае из-за более жестких условий получения (высокие энергии частиц в плазме) сшивание WO_6 -октаэдров в трехмерную сетку нарушено лишь в небольшой степени, о чем свидетельствует проявление структуры, характерной для поликристаллического WO_3 (кривая 1), уже в спектре КР аморфной пленки WO_3 (кривая 2).

Рассмотрим более детально изменения в спектрах в области валентных колебаний пленок WO_3 , полученных термическим испарением. При повышении $T_{\text{п}}$ постепенно снижается интенсивность полос в низкочастотной области (600-750 cm^{-1}) в ИК спектре (сравн. кривые 3 и 2 на рис.3.1) и в спектре КР (рис.3.5) одновременно с этим падает интенсивность полосы при 950 cm^{-1} , соответствующей колебаниям $W=O_k$ (см.рис.3.5). При этом в спектре КР (рис.3.5) в области валентных колебаний на фоне широкой огибающей выявляются отдельные максимумы, и полосы сужаются (см., например, полосу при 800 cm^{-1}). Исходя из результатов проведенного выше анализа, постепенные изменения в спектрах свидетельствуют о том, что при увеличении $T_{\text{п}}$ во время осаждения пленок WO_3 :

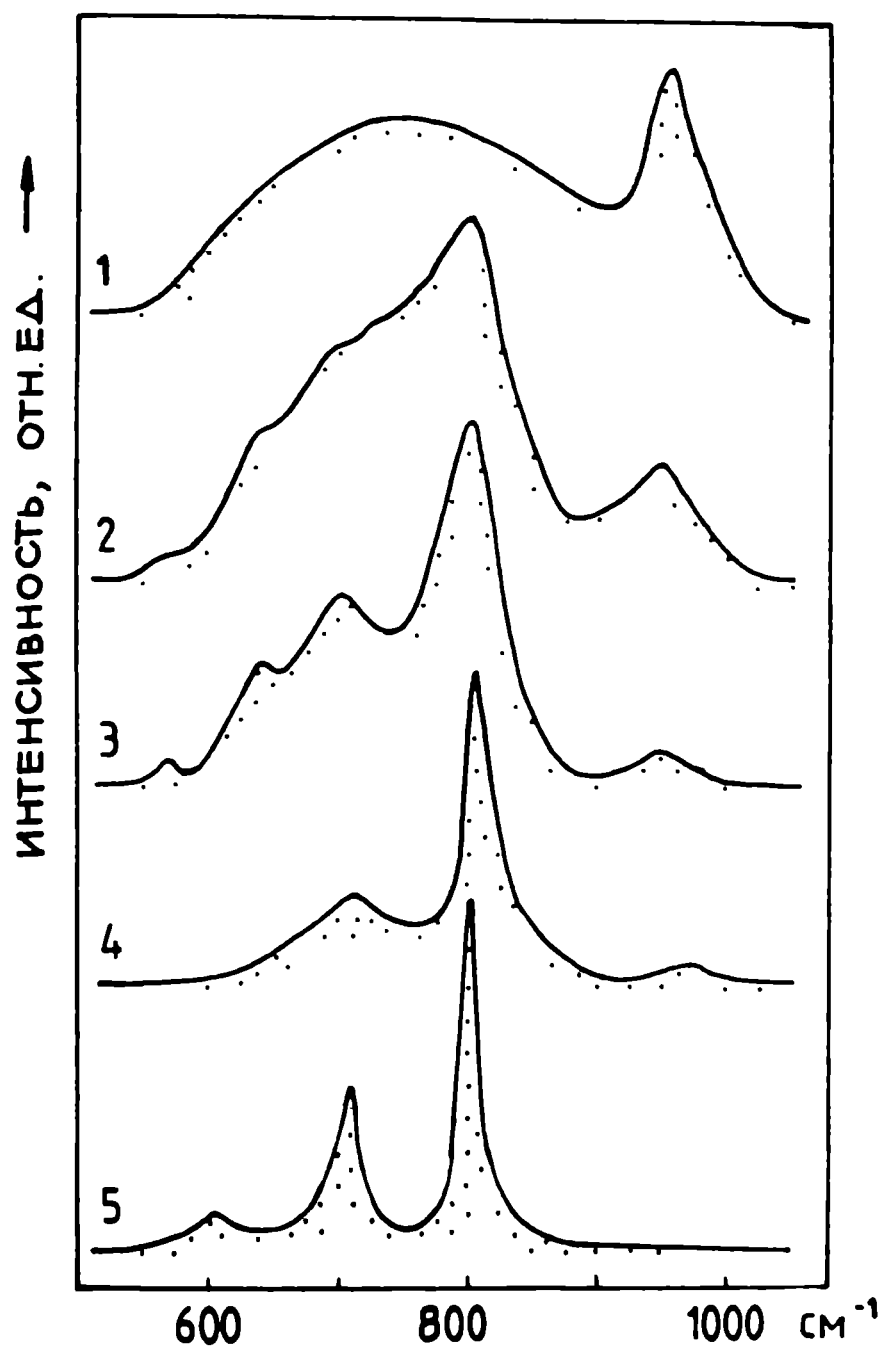
1) уменьшается количество концевых атомов кислорода (спад интенсивности полосы при 950 cm^{-1}), соответственно растет коли-



Р и с. 3.3. Спектры КР поликристаллического $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и аморфного массивного $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до (2) и после (3) термообработки при 500 К.



Р и с. 3.4. Спектры КР поликристаллической (1) и аморфной (2) пленок WO_3 , полученных катодным распылением.



Р и с. 3.5. Спектры КР пленок WO_3 , полученных термическим испарением при разных температурах подложки (1 - 300 К; 2 - 500 К; 3 - 600 К; 4 - 650 К), и поликристаллического WO_3 - 5.

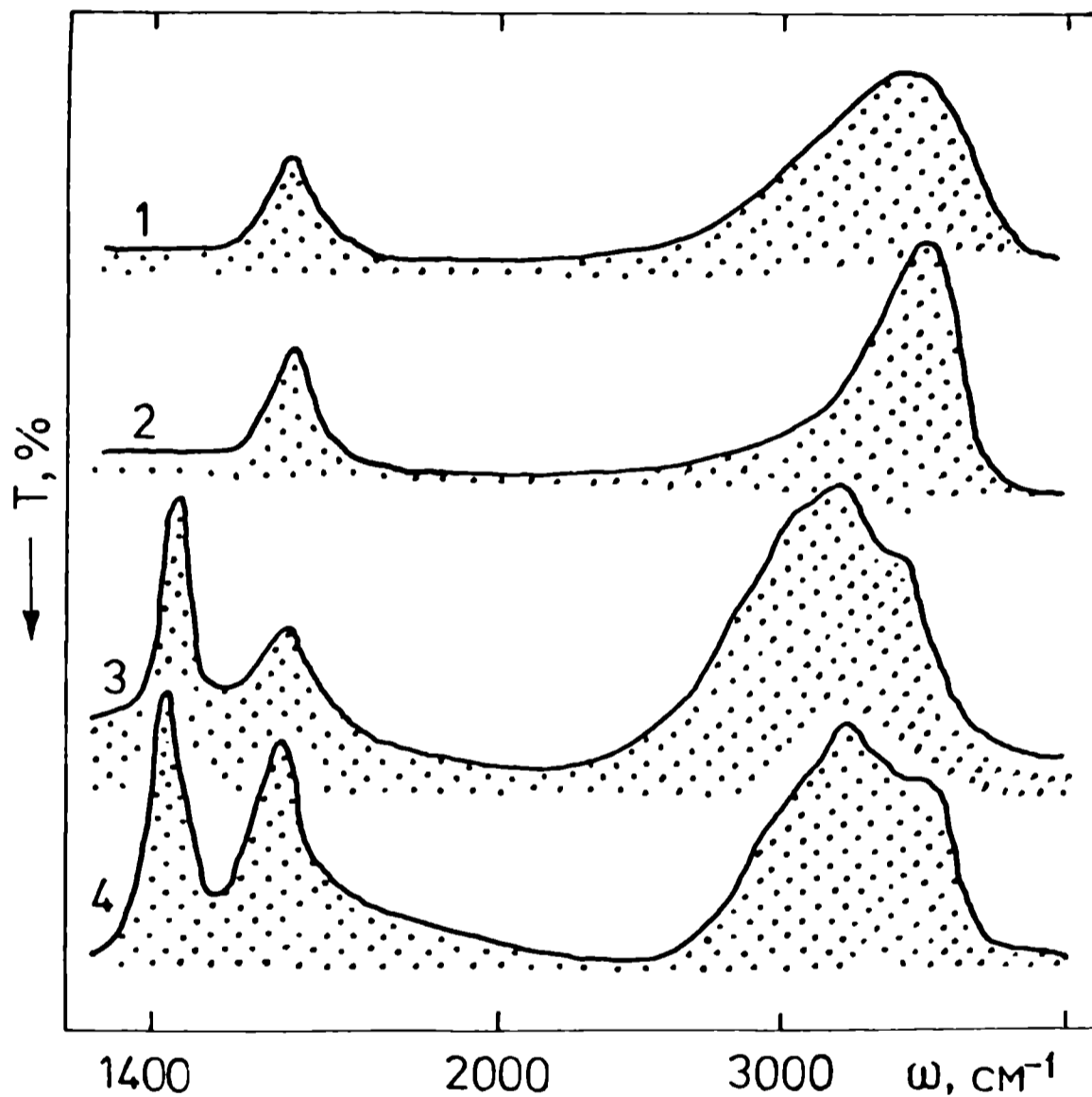
чество мостиков $W-O-W$;

2) уменьшаются средние расстояния $W-O$;

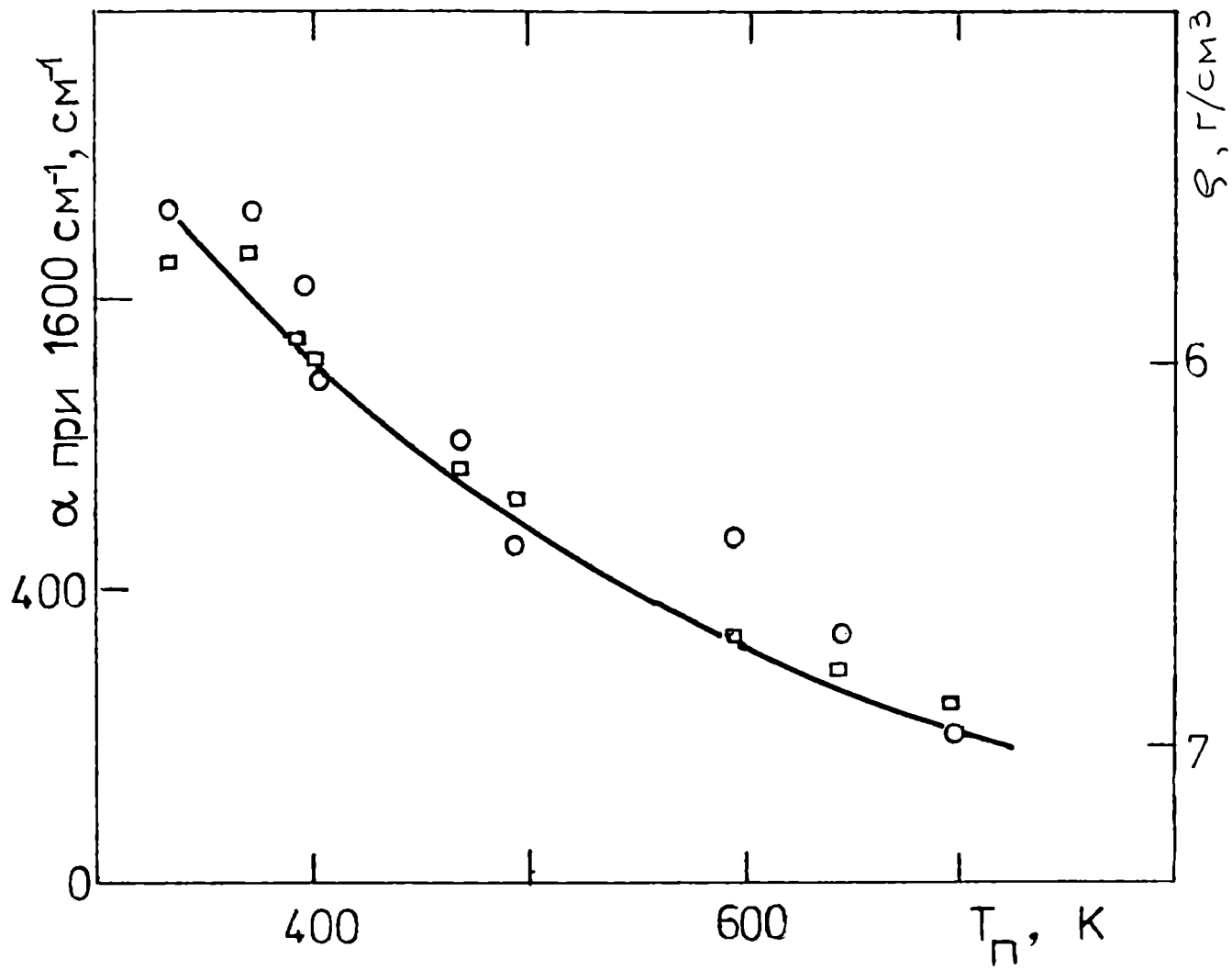
3) уменьшается дисперсия длин связей $W-O$ и углов $W-O-W$ (появление и сужение отдельных полос в спектре КР в области $600-850 \text{ см}^{-1}$).

Следовательно, повышение T_{Π} приводит к симметризации WO_6 -октаэдров и увеличению степени их связывания в получаемых пленках, т.е. к постепенному упорядочению структуры аморфной пленки.

Следует отметить еще одну особенность строения аморфных пленок WO_3 : в ИК спектре свежеполученных пленок наблюдаются полосы (рис.3.6, кривая 1), соответствующие деформационным колебаниям воды (1630 см^{-1}) и валентным колебаниям групп OH (3400 см^{-1}) (сравн. со спектром тонкого слоя воды - кривая 2 на рис.3.6). Это показывает, что пленки содержат воду. Поглощение в обеих полосах растет при увеличении толщины пленки, а также при повышении парциального давления паров воды в окружающей атмосфере [87,94,181], а вакуумирование, в свою очередь, приводит к значительному уменьшению поглощения в обеих полосах [87]. Следовательно, вода реверсивно адсорбирована в объеме аморфных пленок WO_3 . Повышение T_{Π} приводит к увеличению плотности получаемых пленок и уменьшению количества встроенной воды (рис.3.7). Кроме воды в пленках могут адсорбироваться и другие газы, обладающие дипольным моментом (аммиак, пиридин и др.). По изменению массы пленок при вакуумировании или при напуске воздуха в вакуумную камеру установлено [27, 181], что масса адсорбированной воды составляет до 10-12% массы пленки. С точки зрения состава аморфной пленки это соответствует химической формуле $WO_3 \cdot 1,5H_2O$. Однако полученные нами [181] данные ДТА и ТГА показывают, что небольшая часть ($\sim 1/10$) от общего количества воды освобождается только при нагреве пленок выше 600 К . Это так называемая структурная воды, которая встраивается



Р и с. 3.6. ИК-спектры свежеполученной аморфной пленки WO_3 (1), тонкого слоя воды между двумя пластинками кремния [87] (2), аморфной пленки WO_3 после хранения 4 месяца на воздухе [87] (3) и после адсорбции газа NH_3 [94] (4).



Р и с. 3.7. Зависимости влагосодержания (о) и плотности (□) пленок WO_3 от температуры подложки во время их осаждения.

в пленку во время её осаждения в вакууме. Хранение пленок на воздухе ведет к изменению её ИК спектра (рис.3.6, кривая 3). Такие же изменения наблюдаются в пленках WO_3 при их деградации в циклическом режиме работы окрашивание-обесцвечивание [182]. Эти новые полосы в ИК спектрах при 1420 и 3180 cm^{-1} более вероятно связаны с колебаниями молекул NH_3 , адсорбированных из окружающей атмосферы или рабочего электролита [94], нежели с предполагавшимися ранее [87] колебаниями сильно связанных молекул воды.

Уменьшенная плотность по сравнению с кристаллом (0,7 плотности кристалла) и способность к реверсивной адсорбции большого количества воды (до 12 масс.%) показывает, что аморфные пленки имеют пористое строение. Количественные оценки показывают, что на каждые 10 WO_6 -октаэдров в аморфной пленке приходится 1-2 молекулы координационно связанной воды, а на каждые 2-3 октаэдра - 1 концевой атом кислорода. Концевые атомы кислорода в основном ограничивают пустоты (поры) в объеме пленки. Эти пустоты не являются аналогами кристаллографических пустот и каналов, найденных в кристаллических бронзах и оксидах вольфрама. Объем пор для типичных аморфных пленок составляет порядка 1/3 объема пленки. Из данных по адсорбции можно оценить их удельную поверхность. Для этого необходимо знать площадь, занимаемую молекулой H_2O в заполненном монослое [183]. Тогда удельная поверхность равна

$$S = N \cdot \Omega, \quad (3.2)$$

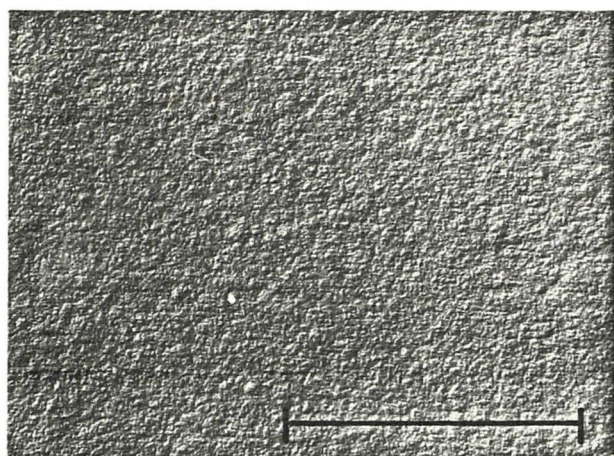
где N - число адсорбированных молекул в монослое. Значение N определено из термогравиметрических кривых [181]. Используя значение $\Omega = (14,8 \text{ \AA})^2$, характерное для адсорбции воды на TiO_2 [184], получаем $S \sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$. Исходя из модели кластерного строения пленок, такое значение S может быть получено только при размере кластеров порядка 5 \AA , т.е. порядка одного WO_6 -октаэдра. Следовательно, полученное значение S преувеличено. Это связано с тем, что вся вода

не адсорбирована в монослое. Оценки показывают, что реверсивная адсорбция воды лучше описывается с помощью мезопор (размерами $40\text{--}200 \text{ \AA}$). Полагая, что размеры кластеров и пор порядка 40 \AA , получаем, что порядка $1/10$ адсорбированной воды участвует в образовании монослоя и, что $S \sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Это сравнимо с типичными значениями S для мелкодисперсных порошкообразных материалов с размерами частиц порядка микрона.

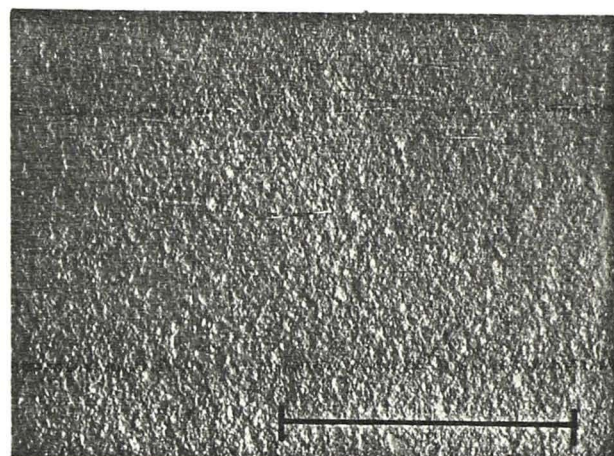
Однако проведенные исследования морфологии поверхности пленок (рис.3.8) показывают, что пленки, полученные при низких температурах подложки (350 К) (рис.3.8,а) весьма гладкие - размер неоднородностей меньше 100 \AA . Повышение $T_{\text{п}}$ приводит к увеличению размера гранул (зерен): при $T_{\text{п}}=500 \text{ К}$ размеры порядка 100 \AA , а при $T_{\text{п}}=600 \text{ К}$ - порядка 400 \AA (рис.3.8, б и в соответственно). Пленки, полученные при $T_{\text{п}}=800 \text{ К}$ (рис.3.8,г), имеют поликристаллическую структуру с размером кристаллитов порядка $0,1 \text{ мкм}$. Следовательно, эти результаты, с одной стороны, показывают, что размеры кластеров, по крайней мере, меньше 100 \AA , а с другой - что использованные выше предположения (размеры пор и кластеров порядка 40 \AA) приводят к заниженным значениям S . Это связано, очевидно, с тем, что при расчете нельзя учесть возможность связывания кластеров.

Следовательно, реальное значение S находится в промежутке $10\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$, а средние размеры кластеров - в пределах $5\text{--}40 \text{ \AA}$. Повышение $T_{\text{п}}$ приводит к упорядочению пленок WO_3 : увеличению размеров кластеров и приближению структуры к микрокристаллической. Наблюдаемый при этом рост плотности (рис.3.7) указывает на уменьшение удельной поверхности пленок, что также объясняется увеличением размеров кластеров (микрокристаллов) (рис.3.8).

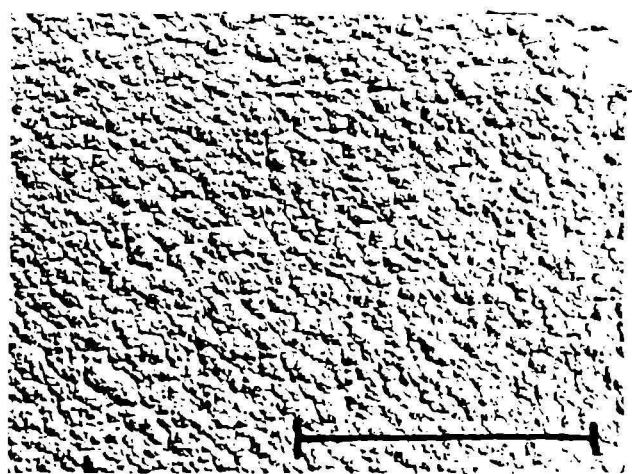
Открытая внутренняя поверхность пленок химически активна, поэтому пустоты наполняются адсорбированными из окружающей атмосферы молекулами воды. Авторами [94] доказано, что в качестве центров



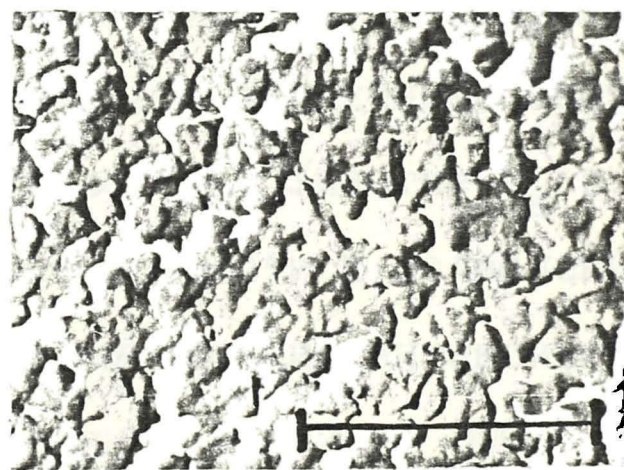
а



б



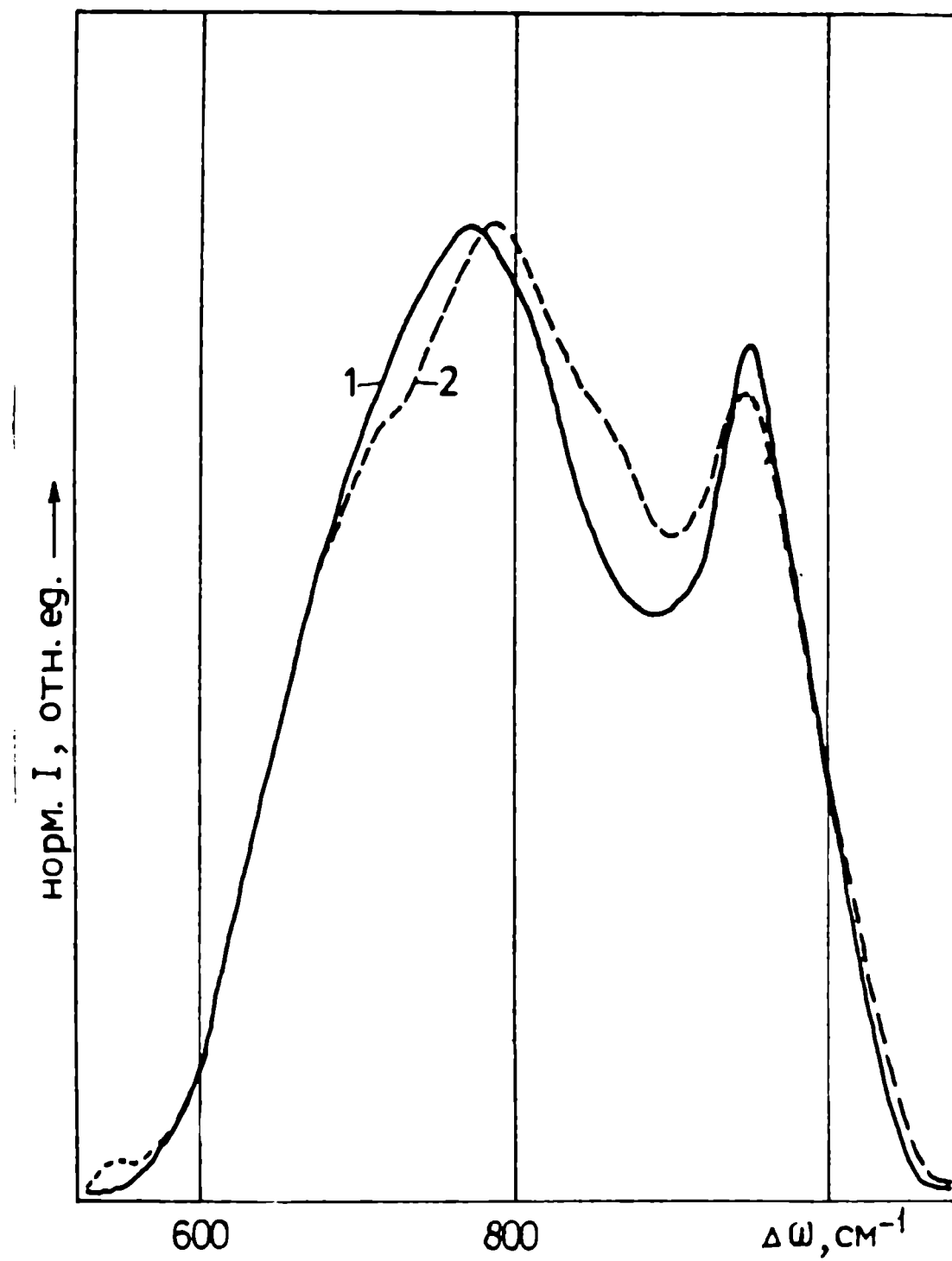
в



г 1 мкм

Р и с. 3.8. Морфология поверхности тонких пленок WO_3 , полученных при разных температурах подложки: а - 350 К; б - 500 К; в - 600 К; г - 800 К.

физической адсорбции молекул H_2O выступают Бронстедовские гидроксильные группы, т.е. состояния со свойствами донора протонов. Эти места могут принимать участие в протонном токе при электроокрашивании. Рассмотрим изменения в спектре КР аморфной пленки WO_3 в результате окрашивания. Видно (рис.3.9), что уменьшилась интенсивность рассеяния в области $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$ и в полосе при 950 см^{-1} , вместе этим возросло рассеяние в области $800\text{--}950\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об изменении длин связей в части WO_6 -октаэдров. Единственной причиной таких изменений может быть перераспределение протонов и изменение зарядового состояния ионов вольфрама. Известно [136], что концевые атомы кислорода не гидратированы в нормальном состоянии, поэтому единственной возможностью является идентификация центров адсорбции с некоторыми мостиковыми атомами кислорода. Ими могут быть мостики, образующие внешнюю поверхность кластеров. Уход протона от этого атома кислорода вызывает уменьшение длины соответствующих связей W-O . Это подтверждается уменьшением интенсивности рассеяния в области $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$. Ловушками для протонов могут служить наиболее отрицательно заряженные места в структуре, а именно, концевые атомы кислорода. Участие O_k в кулоновском взаимодействии с протоном может привести к ослаблению связи W=O_k . Этим объясняется некоторое уменьшение интенсивности полосы при 950 см^{-1} и возрастание рассеяния в районе $800\text{--}950\text{ см}^{-1}$.



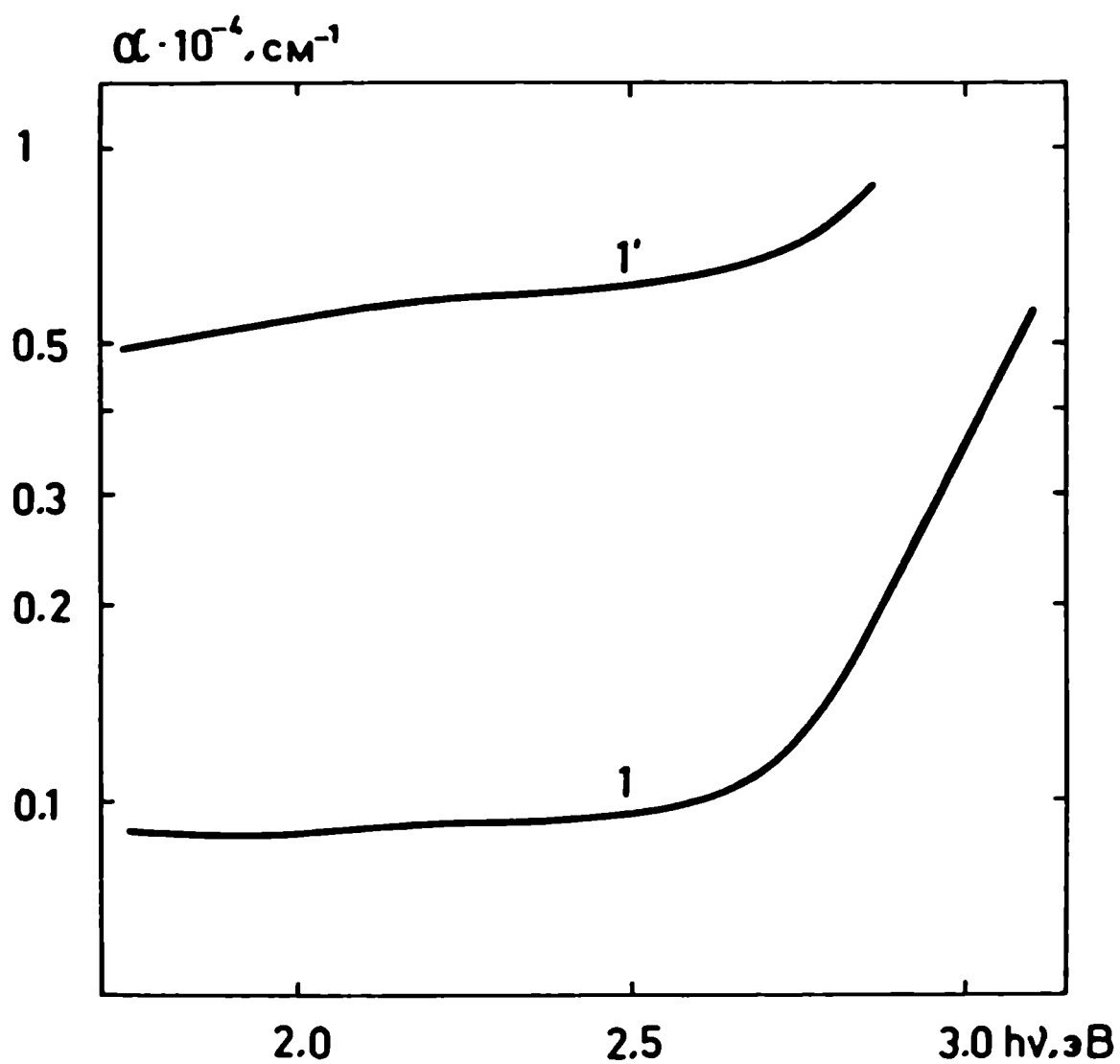
Р и с. 3.9. Спектр КР аморфной пленки WO_3 до (1) и после (2) электроокрашивания.

3.2. Оптические свойства исходных материалов

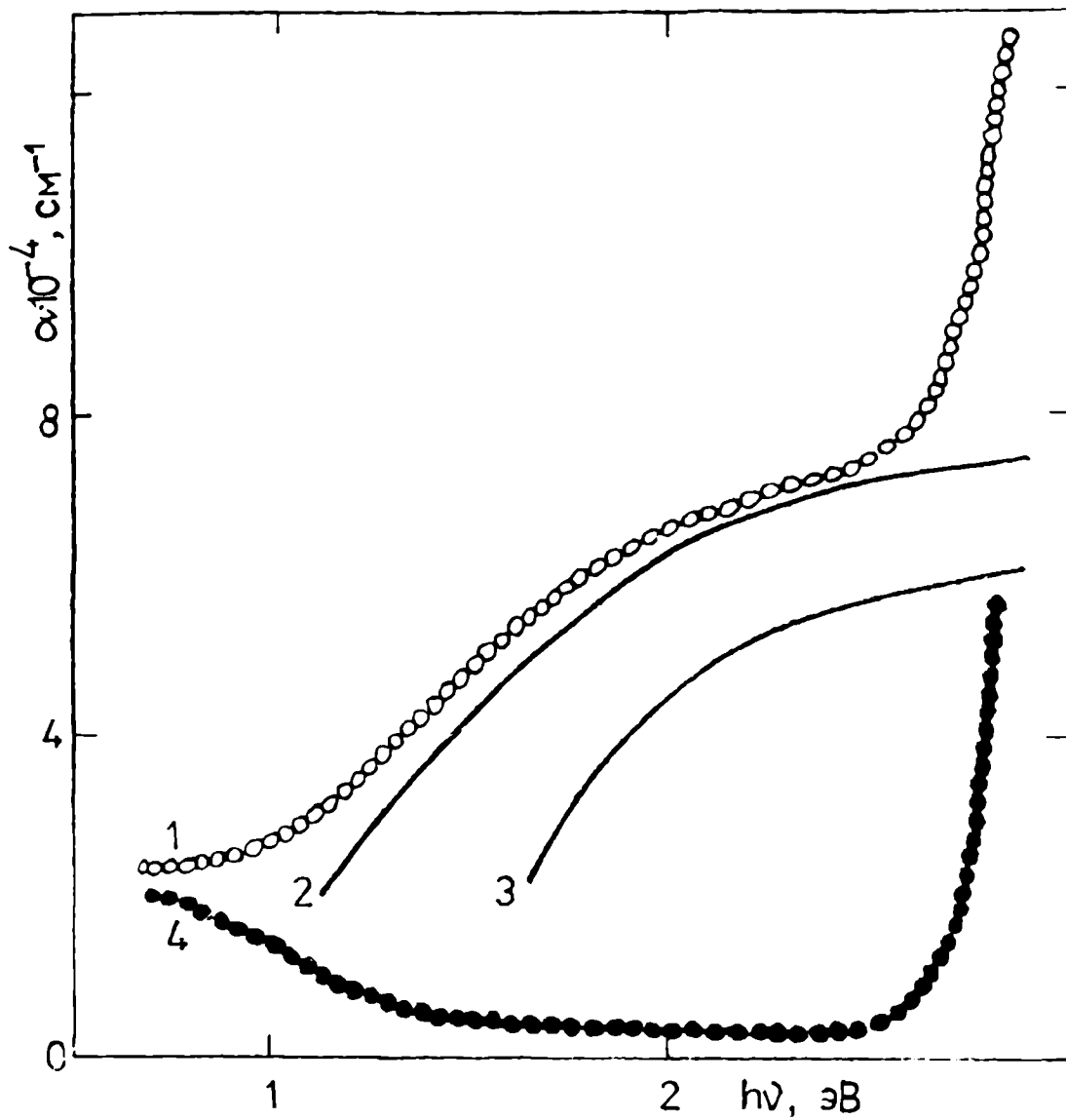
Для получения представления об электронной структуре тонких пленок WO_3 с разной степенью упорядочения их атомной структуры и природе образующихся в них центров окраски представляется целесообразным в первую очередь выявить сходство и различия между оптическими характеристиками (край фундаментального поглощения (КФП), поглощение перед краем) материалов, являющихся узловыми точками на оси упорядочения, т.е. кристалла WO_3 и аморфной пленки WO_3 , и на этой основе анализировать изменения, обнаруживаемые при упорядочении структуры.

3.2.1. Край фундаментального поглощения

Кристаллический WO_3 . Желтая окраска стехиометрического кристалла WO_3 обусловлена крутым ростом поглощения при энергиях фотонов выше 2,5 эВ (рис. 3.10). Однако обращает на себя внимание наличие бесструктурного, возрастающего в сторону больших энергий поглощения и в области 0,5–2,5 эВ. Измерения спектров поглощения одного и того же образца эпитаксиального кристалла WO_3 на двухлучевом спектрофотометре (кривая I) и с помощью приставки диффузного отражения (кривая I') показывают, что эти кристаллы являются свето-рассеивающими (что характерно также и для аморфных и поликристаллических пленок). В зависимости от размера микрообластей, их формы, разницы показателей преломления зерен WO_3 и адсорбированной воды на межзеренных границах или в порах, можно получить разный спектр ослабления проходящего света. Как видно из рис. 3.11, возрастающее поглощение в области 0,5–2,5 эВ (кривая I) довольно хорошо аппроксимируется зависимостью $\alpha \sim \lambda^{-n}$, где $n \approx 4$ (кривые 2 и 3), характерной для релеевского рассеяния. Расчет с использованием разных средних размеров рассеивающих



Р и с. 3.10. Спектры поглощения эпитаксиального кристалла WO_3 , полученные измерением светопропускания на двухлучевом спектрофотометре (I) и измерением спектров диффузного отражения (I').



Р и с. 3.II. Спектр поглощения кристалла WO_3 (1); расчетные спектры ослабления проходящего света релеевским рассеянием на микронеоднородностях размером 2000 и 1000 Å (2 и 3 соответственно); спектр поглощения кристалла WO_3 после вычета вклада релеевского рассеяния (4).

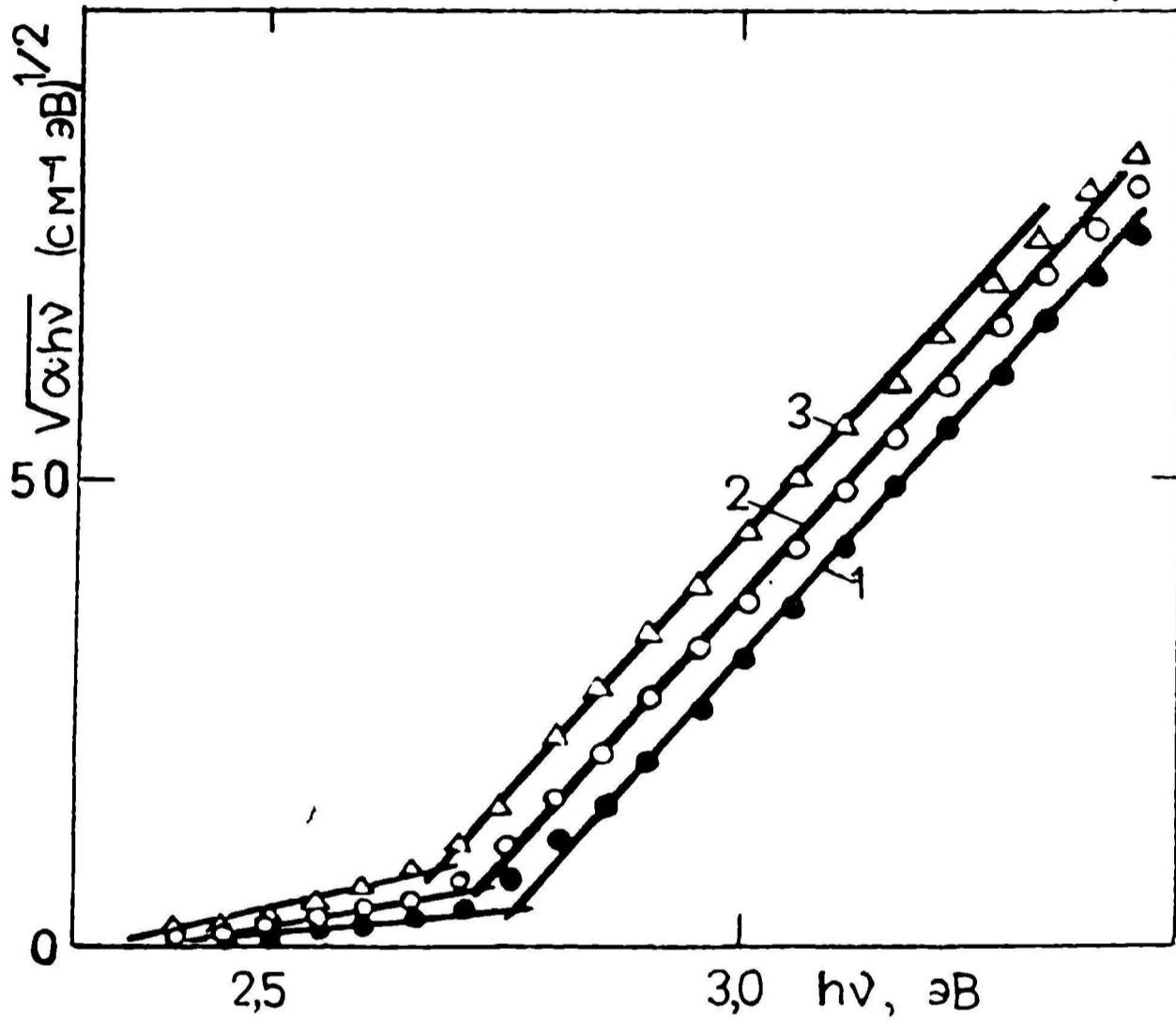
областей показал, что реальный спектр в более широкой области описывается при размере микрообластей порядка 2000 Å. Как видно из рис. 3.11, рассеяние влияет на характер спектра поглощения вплоть до значений $\alpha \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, поэтому при аналитической обработке экспериментальных спектров это фиктивное поглощение вычитывалось (как в случае кривой 4 на рис. 3.11).

В результате исследования зависимости КФП тонкого кристалла WO_3 от температуры (рис. 3.12) получено, что поглощение в области выше 2,5 эВ и в интервале значений коэффициента поглощения до $3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ описывается аналитическим выражением

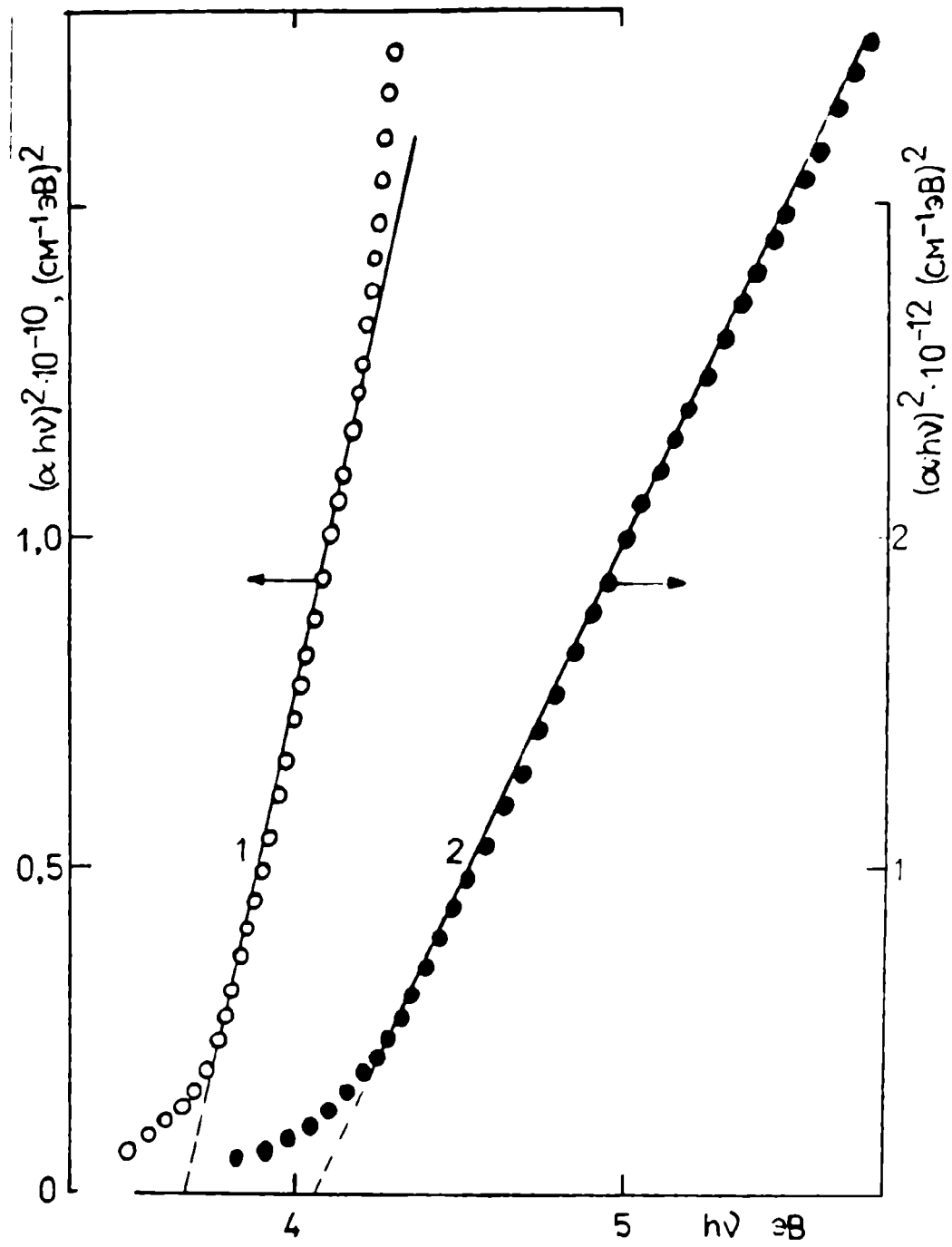
$$\alpha \cdot n \cdot h\nu = \frac{(h\nu - E_0 + \hbar\omega_0)^2}{\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1} + \frac{(h\nu - E_0 - \hbar\omega_0)^2}{1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)}, \quad (3.3)$$

где n — коэффициент преломления света вещества; E_0 — оптическая ширина запрещенной зоны; $\hbar\omega_0$ — энергия фонона, участвующего в переходе. Такая аналитическая зависимость характерна для непрямых разрешенных переходов. По энергетическому расстоянию между точками пересечения с осью абсцисс в координатах, использованных на рис. 3.12, можно оценить энергию фононов, с участием которых совершается переход. Нами получено значение $\hbar\omega_0 \approx 0,12$ эВ, что близко к максимальной энергии оптических фононов в WO_3 (см. п.3.1). Этим впервые прямым оптическим измерениям показано, что КФП кристаллического WO_3 обусловлен непрямыми разрешенными переходами. Для разных кристаллов WO_3 нами получено значение E_0 в пределах 2,5–2,9 эВ при 300 К. При повышении температуры КФП сдвигается в сторону меньших энергий фотонов, термический коэффициент сдвига составляет $-2 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. Это хорошо согласуется со значением, полученным другими авторами [101, 110].

Исследования КФП при значениях $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ проведены на тонких кристаллах WO_3 и на закристаллизованных на воздухе тонких пленках WO_3 . Из рис. 3.13 видно, что по отрезкам



Р и с. 3.12. Зависимость края фундаментального поглощения кристалла WO_3 , образованного непрямыми переходами, от температуры.



Р и с. 3.13. Участки края фундаментального поглощения кристалла WO_3 , описываемые зависимостью $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_0)^{1/2}$.

поглощение хорошо описывается аналитическим выражением

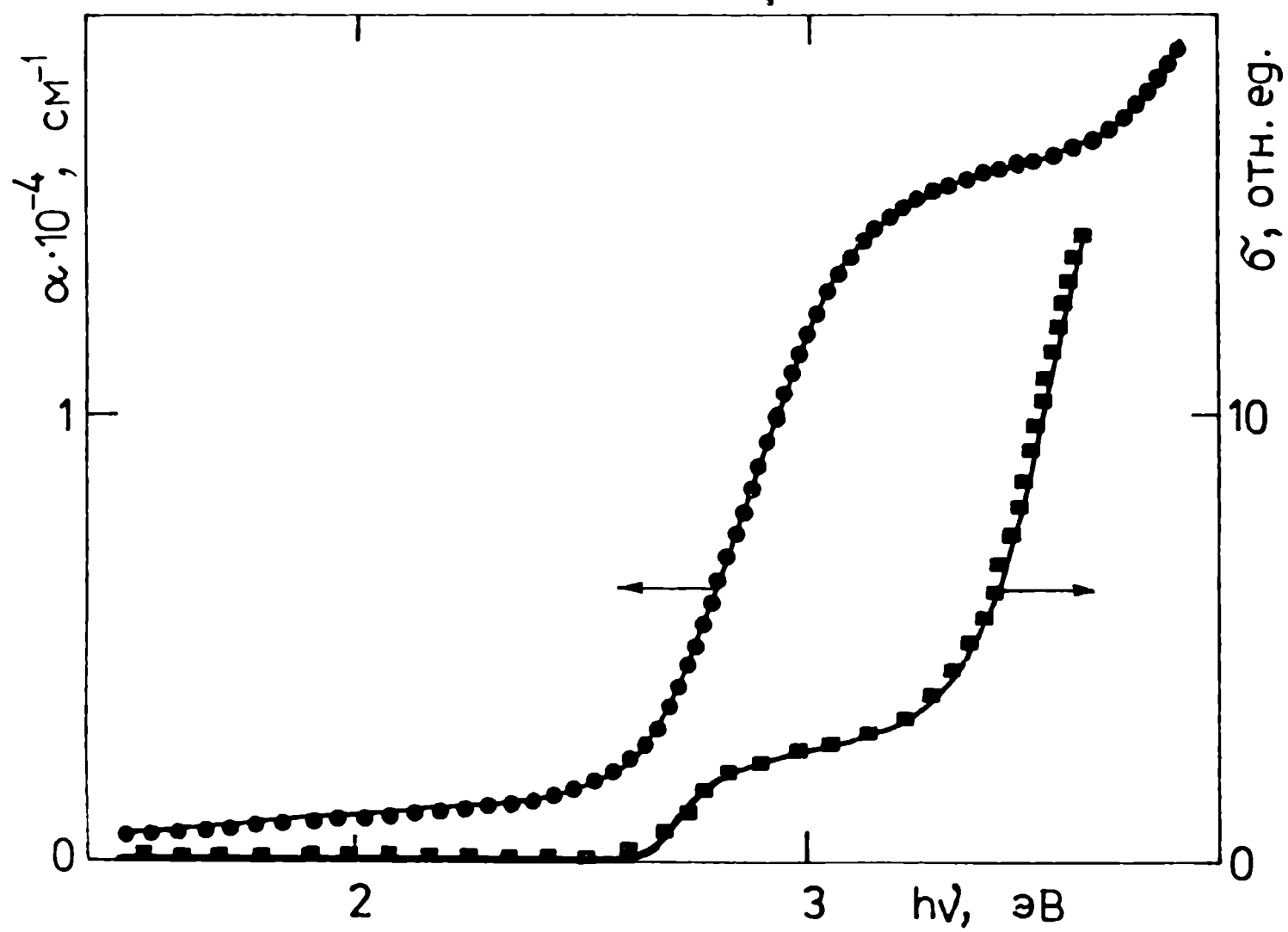
$$\alpha h\nu = \alpha_0(h\nu - E_0)^{1/2}, \quad (3.4)$$

характерным для прямых разрешенных переходов (здесь α_0 - постоянная, E_0 - энергия начала прямых переходов). По точке пересечения с осью абсцисс проведенных на рис. 3.13 прямых получены два значения E_0 - 3,7 и 4,1 эВ. Следовательно, КФП кристаллического WO_3 имеет сложный характер: при 2,7 эВ начинаются не прямые разрешенные переходы, а при 3,7 и 4,1 эВ - прямые разрешенные переходы, при которых α достигает значений порядка 10^6 см^{-1} .

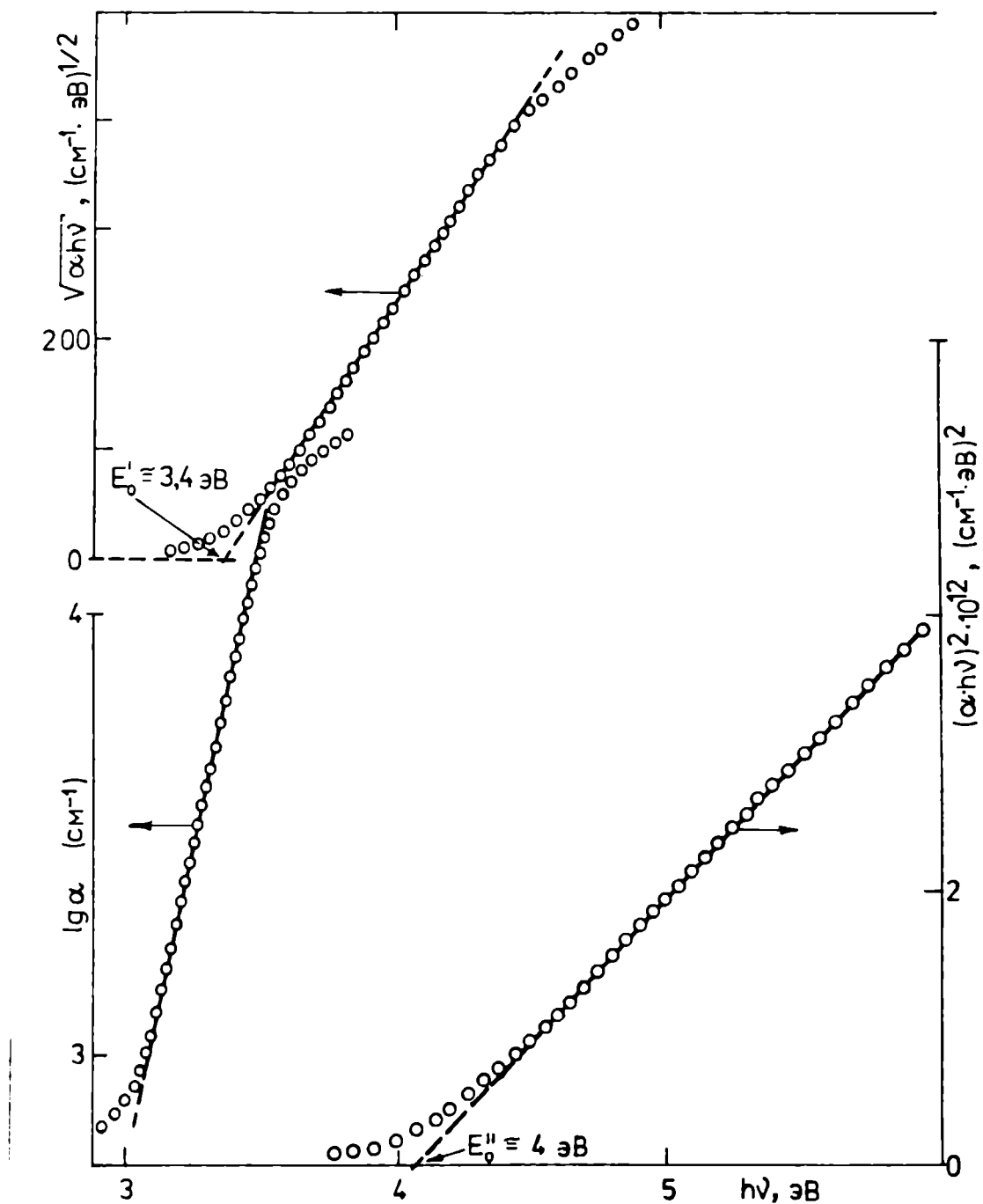
Спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов WO_3 практически повторяет структуру, обнаруживаемую в спектрах поглощения (см. рис. 3.14). Граница фотопроводимости находится при 2,7 эВ, где начинаются не прямые переходы, а крутое возрастание фототока имеет место при энергиях выше 3,4 эВ, где начинаются прямые переходы.

Аморфные пленки WO_3 . Начальный участок КФП аморфных пленок WO_3 характеризуется экспоненциальной зависимостью коэффициента поглощения от энергии фотонов (рис. 3.15) (модифицированное правило Урбаха). За появление экспоненциального участка ответственными могут быть статические пространственные флуктуации потенциала, возникающие благодаря вариациям плотности материала и отсутствию дальнего порядка. Источником микрополей могут быть заряженные дефектные центры и продольные оптические фононы [109]. Поскольку аморфные пленки имеют гетерогенное строение (см. п. 3.1), то можно ожидать, что именно вариации плотности будут давать наиболее существенный вклад в статические флуктуации потенциала.

Участок КФП при энергиях фотонов выше 3,5 эВ (рис. 3.15) описывается аналитическим выражением



Р и с. 3.14. Спектры фотопроводимости и поглощения кристалла WO_3 .



Р и с. 3.15. Участки края фундаментального поглощения аморфной пленки WO_3 , построенные в виде зависимостей $\lg \alpha$ от $h\nu$, $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$, $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$.

$$\alpha \cdot h\nu = B(h\nu - E_0)^2 \quad (3.5)$$

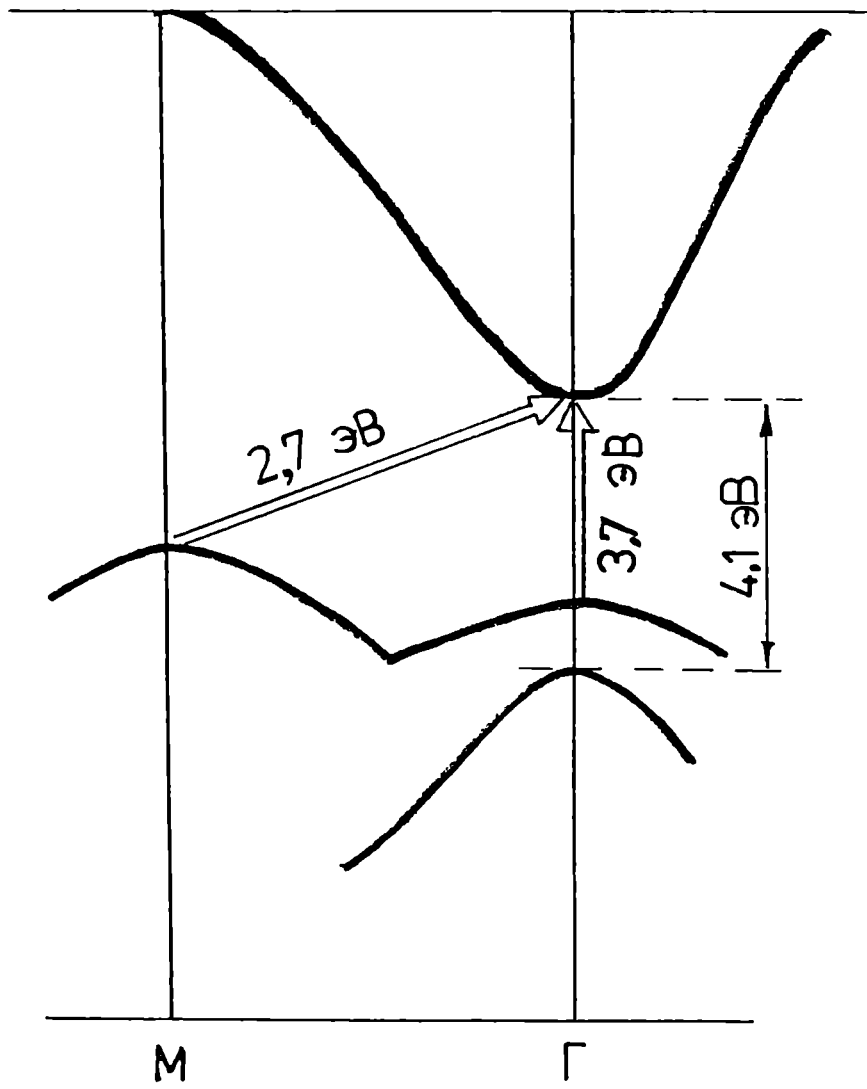
где B – постоянная, а E_0 – оптическая ширина запрещенной щели. Это выражение характерно для многих аморфных полупроводников [109]. Такая же зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов была обнаружена нами в случае непрямых разрешенных переходов в кристаллическом WO_3 . Однако в случае аморфных пленок выражение (3.5) описывает участок края при больших величинах коэффициента поглощения (до $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$), что не характерно для непрямых переходов. Исходя из этого более вероятно, что в аморфной пленке соответствующие переходы являются прямыми. Оценки дают оптическую ширину запрещенной щели E_0 порядка 3,4 эВ (рис. 3.15). Возникновение прямых переходов, описываемых квадратичной зависимостью, может быть обусловлено особенностями плотности состояний аморфных материалов, т.е. существованием "хвостов" локализованных состояний на краях зон. Исходя из этого экспоненциальный участок КФП может быть обусловлен переходами между "хвостами" локализованных состояний, а участок выше 3,4 эВ – переходами между состояниями на верху валентной зоны и локализованными состояниями под дном зоны проводимости.

В области энергий выше 4,1 эВ (см. рис. 3.15), как и в случае кристаллического WO_3 , начинаются прямые переходы, которые описываются уже зависимостью типа квадратного корня (3.4). Коэффициент поглощения при этом достигает значений порядка $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Проведенный выше анализ фундаментального поглощения в районе края показал, что как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях сохраняются характерные энергии начала прямых переходов около 4,1 эВ (сравн. рис. 3.13 и 3.15). В районе 3,4–3,7 эВ начинаются оптические переходы,

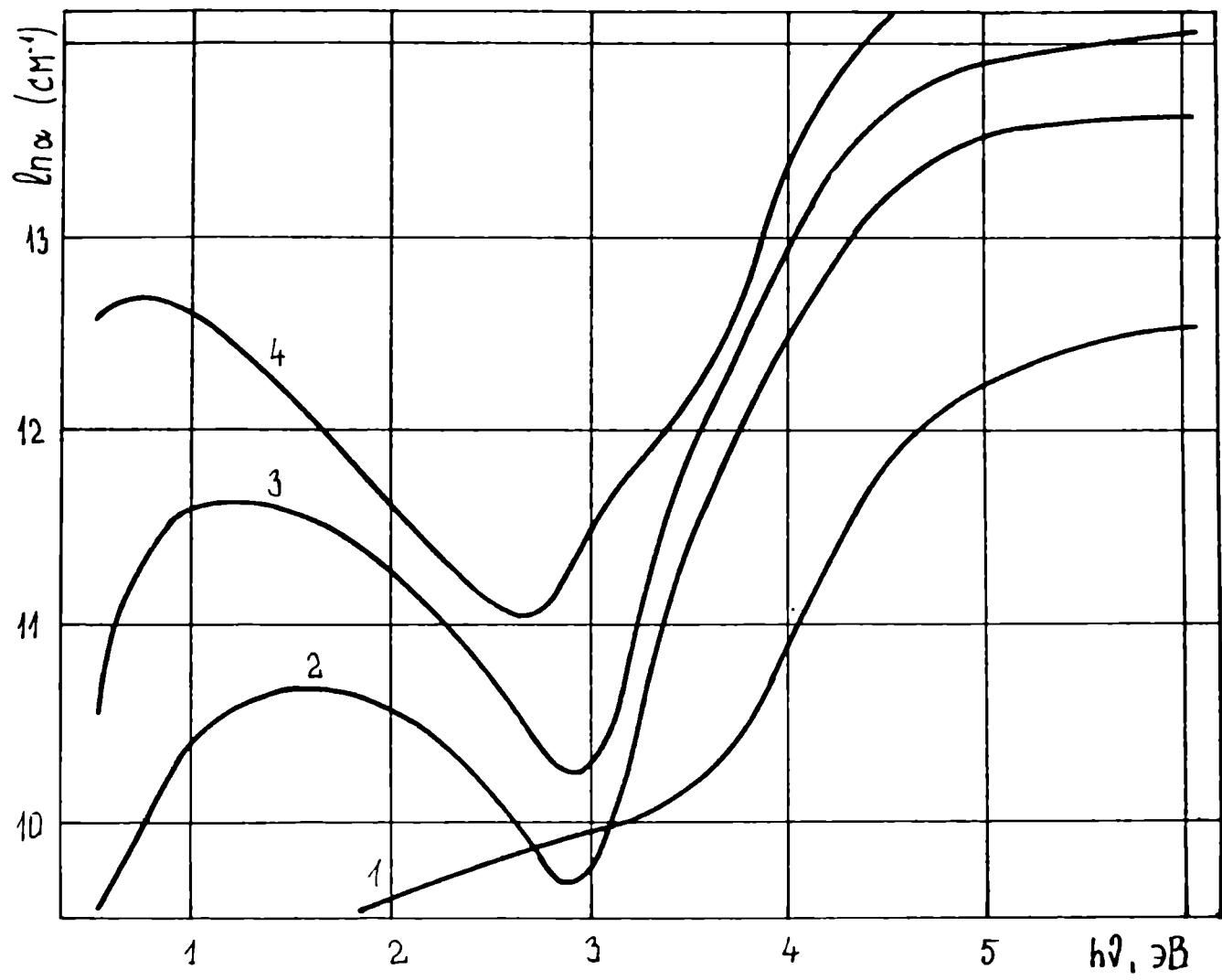
которые в обоих случаях обеспечивают коэффициент поглощения порядка $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$, хотя поглощение при этом описывается разными аналитическими выражениями. Основное различие между КФП кристаллов и аморфных пленок заключается в том, что до значений $\alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$ в кристаллах обнаруживаются не прямые переходы, а в аморфных пленках WO_3 - экспоненциальный участок края, обусловленный переходами между локализованными состояниями. Эти переходы разделены также энергетически и начало их лежит соответственно при 2,7 эВ (кристалл) и 3,1 эВ (аморфная пленка). Существенный сдвиг начала экспоненциального участка в сторону больших энергий по сравнению с кристаллом показывает, что в аморфных пленках WO_3 не прямые переходы не проявляются. Как известно [109], не прямые переходы в кристаллах обычно осуществляются между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, находящихся в разных точках симметрии зоны Бриллюэна. Для этих переходов характерны малые значения коэффициента поглощения и, как правило, эти переходы в спектре появляются только при достаточном энергетическом сдвиге по отношению к прямым переходам. В случае WO_3 низшие состояния зоны проводимости ($5d t_{2g}$) находятся в основном в центре зоны Бриллюэна (рис. 1.21), поэтому не прямые переходы могут осуществляться только из каких-то точек валентной зоны, не находящихся в центре зоны Бриллюэна. Верхняя часть валентной зоны WO_3 образована в основном из $2p \pi$ -состояний кислорода [102]. Исходя из молекулярных представлений, только часть $0 2p \pi$ -состояний участвует в образовании связей, а другая часть остается без сопряжения (несвязывающие $2p \pi^+$ -состояния кислорода). Исходя из зонных представлений, из этих $2p \pi^+$ -состояний образуются плоские зоны. При высокой симметрии кристалла (например, кубической) эти состояния также перекрываются и

образуется зона конечной ширины (порядка 1 эВ [130]). Непрямые переходы из этих состояний (рис. 3.16) определяют минимальную ширину запрещенной зоны, которая для кубического кристалла оценивается порядка 1,5 эВ [130], а для моноклинного кристалла WO_3 нами получено значение 2,7 эВ. Увеличение ширины запрещенной зоны при понижении симметрии кристалла WO_3 согласно нашей модели может быть объяснено сужением зоны разрешенных $2p \pi^+$ -состояний в результате деформации WO_6 -октаэдров и появления асимметрии связей $O-W-O$. При отсутствии дальнего порядка и сильной деформации WO_6 -октаэдра эти $2p \pi^+$ -состояния становятся локализованными. Но в аморфной пленке также часть $5d t_{2g}$ -состояний под дном зоны проводимости локализована и, следовательно, в части WO_6 -октаэдров будут осуществляться переходы между локализованными $2p \pi^+$ -состояниями кислорода и локализованными $5d t_{2g}$ -состояниями вольфрама. Исходя из молекулярных представлений, которые более применимы при рассмотрении аморфных пленок, это фактически переходы с переносом заряда от кислорода к вольфраму. Как показывают исследования КФП аморфных пленок WO_3 , эти переходы начинаются при энергиях 3,1 эВ и образуют экспоненциальный участок края. Прямые переходы, которые в случае кристалла начинаются при 3,7 эВ (рис. 3.16), в случае аморфной пленки начинаются при 3,4 эВ и могут быть рассмотрены как переходы между $2p \pi^+$ -состояниями кислорода и $5d t_{2g}$ -состояниями вольфрама. Сдвиг по энергии обусловлен размытием зон разрешенных состояний в аморфном материале.

Изменения КФП при упорядочении структуры WO_3 . При упорядочении структуры аморфных пленок (с увеличением T_{II}) растет поглощение в фундаментальной области выше 3 эВ (область ниже 3 эВ будет рассмотрена ниже) (рис. 3.17) и КФП сдвигается в



Р и с. 3.16. Модель структуры электронных зон кристаллического триоксида вольфрама.



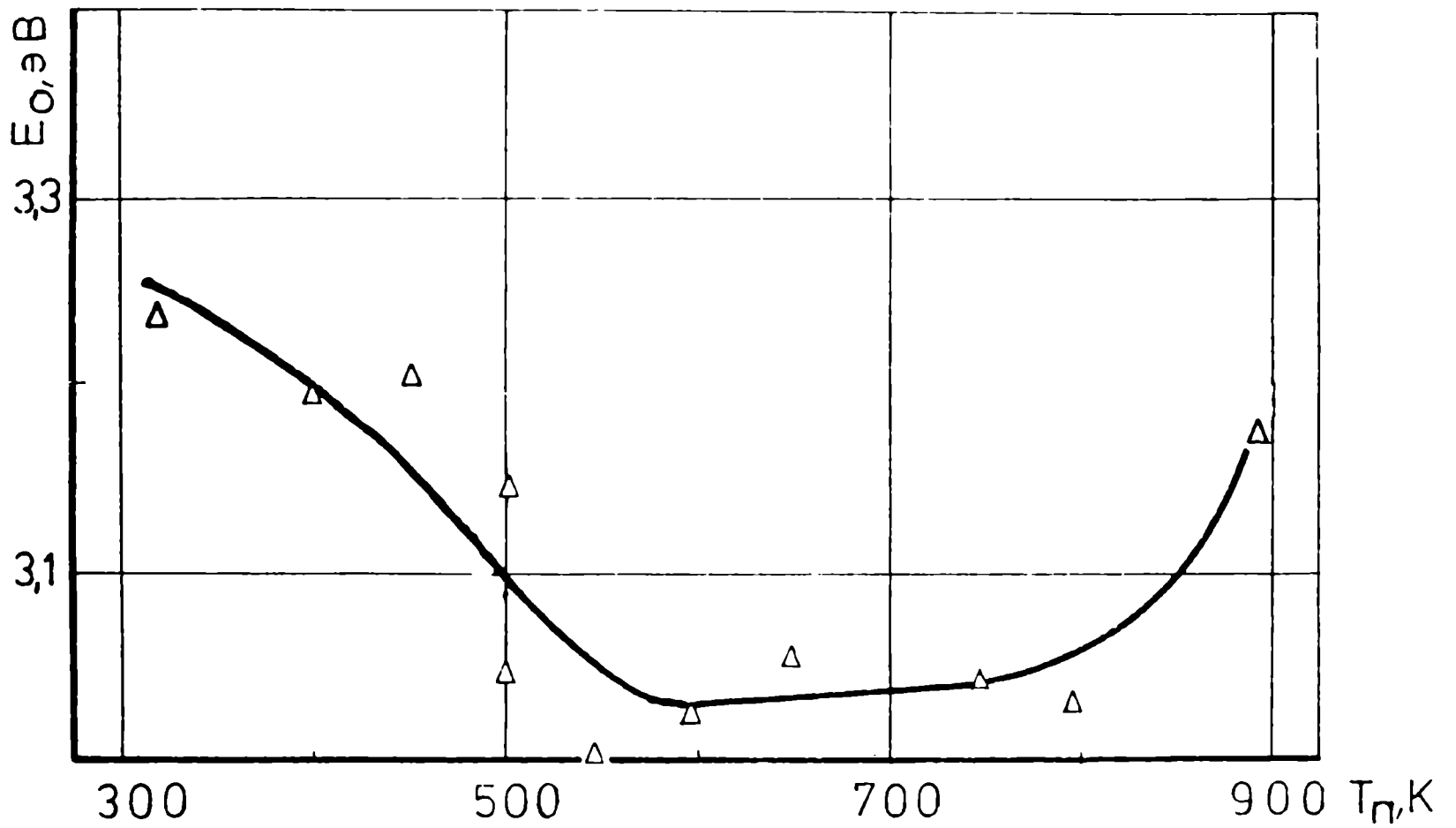
Р и с. 3.17. Спектры поглощения тонких пленок WO_3 , полученных на подложках с разной температурой: 300 К (1); 500 К (2); 700 К (3); 900 К (4).

сторону меньших энергий. Оптическая ширина запрещенной щели, определенная из квадратичной зависимости (3,5) в районе энергий 3–4 эВ, постепенно уменьшается (рис. 3.18) до значений $T_{\Pi}=600$ К, затем сохраняет постоянное значение до $T_{\Pi} \approx 800$ К, а затем снова увеличивается. Следует отметить, что при $T_{\Pi} \approx 500$ К в спектрах поглощения (рис. 3.17) в области 3,0–3,5 эВ на фоне возрастающего поглощения появляется и растет плечо, которое по энергетическому положению соответствует ступени, обнаруживаемой в спектре кристалла (рис. 3.14). Появление плеча, соответствующего непрямым переходам, свидетельствует о появлении в пленках областей со структурой, подобной кристаллу WO_3 .

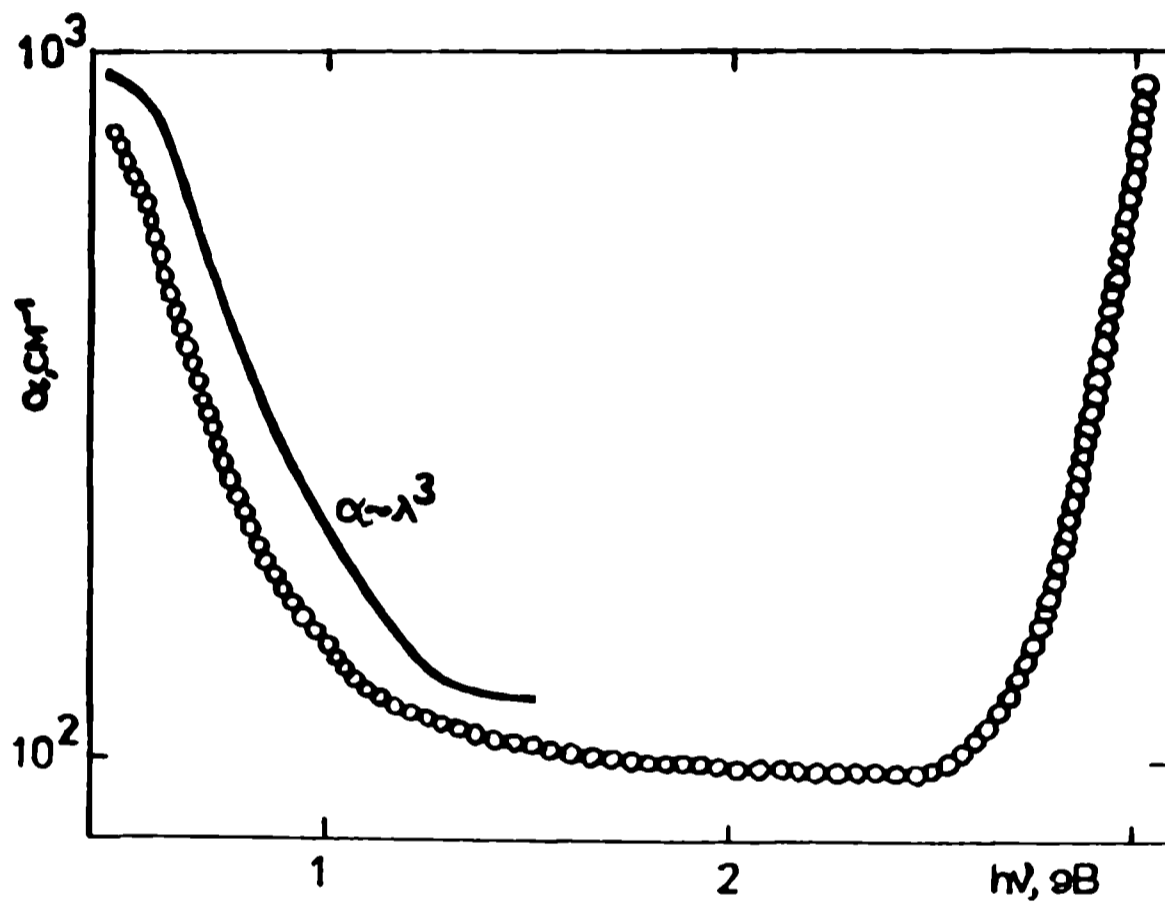
3.2.2. Поглощение перед краем

Спектры поглощения кристаллов WO_3 с небольшими отклонениями от стехиометрии характеризуются (рис. 3.19) возрастающим поглощением в сторону меньших энергий фотонов ($h\nu < 2$ эВ). Как видно из рис. 3.19, это поглощение может быть удовлетворительно описано степенной функцией $\alpha \sim \lambda^m$, где $m \approx 3$.

Аморфные пленки WO_3 , получаемые при низких T_{Π} и относительно высоком давлении остаточных газов в вакуумной камере, бесцветны (рис. 3.17, кривая 1). При повышении T_{Π} пленки получают окрашенными, спектры этих пленок (кривые 2–4 на рис. 3.17) характеризуются интенсивной, асимметричной полосой поглощения с максимумом в районе 0,8–1,6 эВ. При низких значениях T_{Π} максимум находится при энергии 1,6 эВ, а при высоких – 0,8 эВ. Следовательно, при упорядочении структуры пленки максимум полосы поглощения сдвигается в сторону меньших энергий. В спектре пленок, полученных при $T_{\Pi}=300$ К и



Р и с. 3.18. Положение края фундаментального поглощения, описываемого законом $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_0)^2$, для разноупорядоченных пленок WO_3 , полученных на подложках с различной температурой.



Р и с. 3.19. Спектр поглощения тонкого кристалла WO_3 (α -фаза) с характерным монотонно возрастающим поглощением в области $h\nu < 1,5$ эВ. Кривой $\alpha \sim \lambda^3$ показано поглощение на квазисвободных носителях заряда в зоне проводимости, рассеянных оптическими фононами или ионизированными примесями.

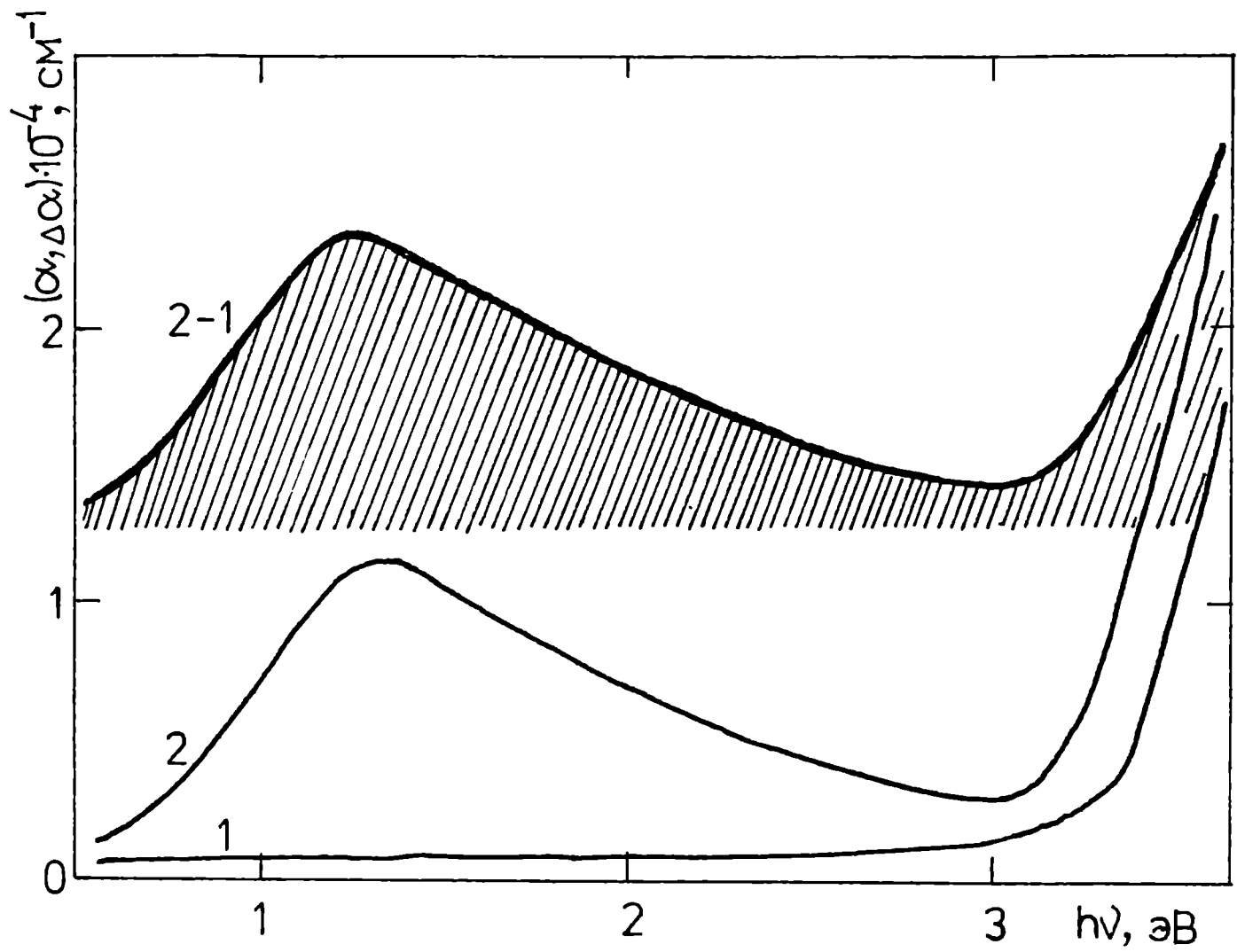
более низком давлении остаточных газов, появляется полоса с максимумом при 1,3 эВ (рис. 3.20). Следовательно, понижение давления остаточных газов в вакуумной камере приводит к упорядочению структуры аморфной пленки. Такой же сдвиг максимума в сторону меньших энергий наблюдается при повышении температуры испарителя. Понижение давления или повышение температуры испарителя приводят также к сдвигу КФП в сторону меньших энергий. (см., например, рис. 3.20). Таким образом из полученных результатов следует, что повышение температуры подложки, понижение давления остаточных газов, а также повышение температуры испарителя во время осаждения пленок WO_3 приводят к упорядочению их структуры. К такому же результату, судя по сдвигу КФП в сторону меньших энергий (рис. 3.21), приводит увеличение напряжения разряда во время получения тонких пленок WO_3 методом катодного распыления.

3.3. Оптические свойства окрашенного разными способами триоксида вольфрама

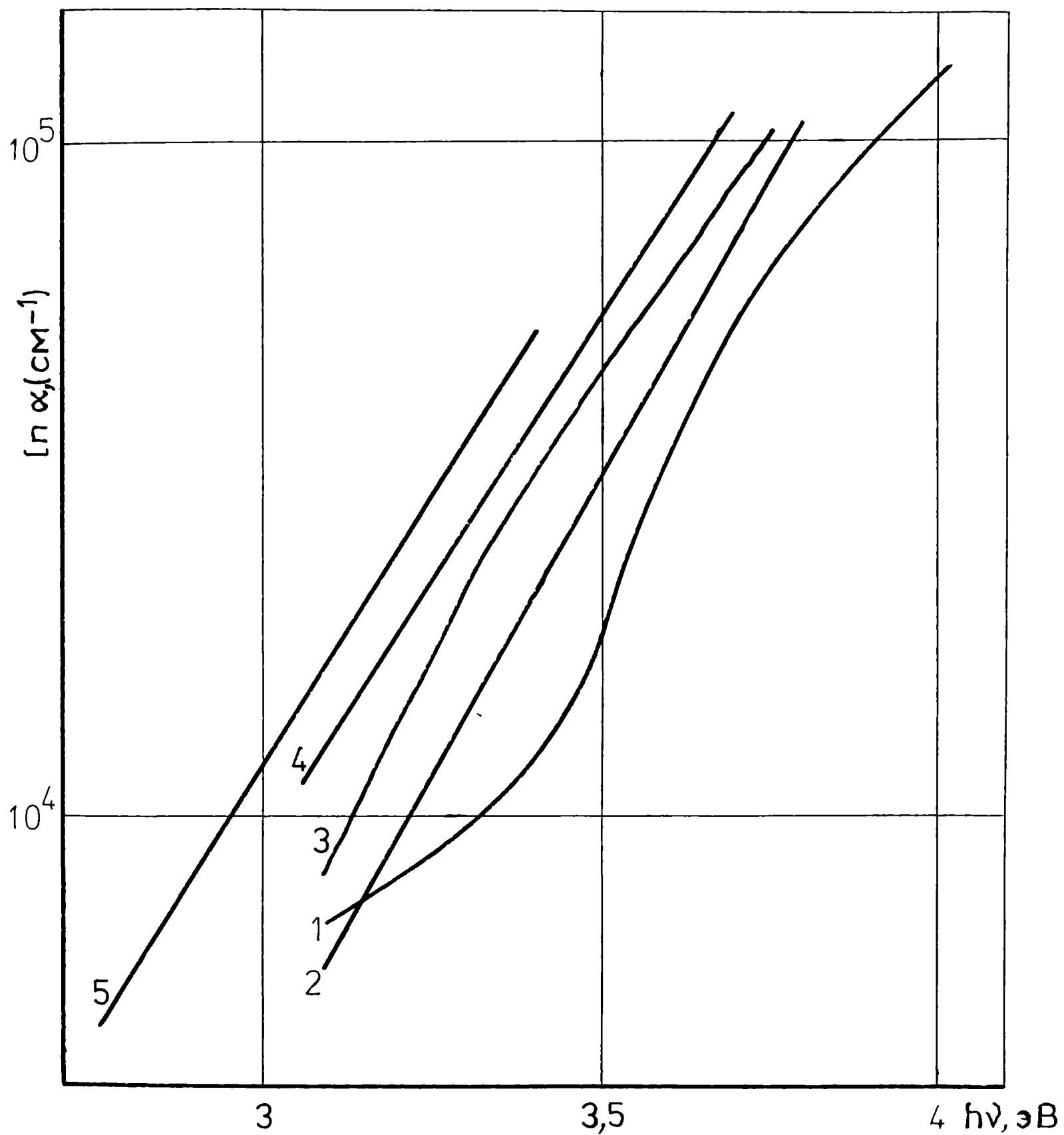
Окрашивание тонких пленок WO_3 можно осуществить разными способами: электрическим током в электрохромных системах (электрохимическое окрашивание); в кислотной среде в присутствии металлического электрода первого рода (химическое окрашивание); под действием ультрафиолетового излучения или пучка электронов (окрашивание под действием ионизирующего излучения); при термообработке в восстанавливающей атмосфере (термоокрашивание).

3.3.1. Электрохимическое, химическое окрашивание и окрашивание ионизирующим излучением

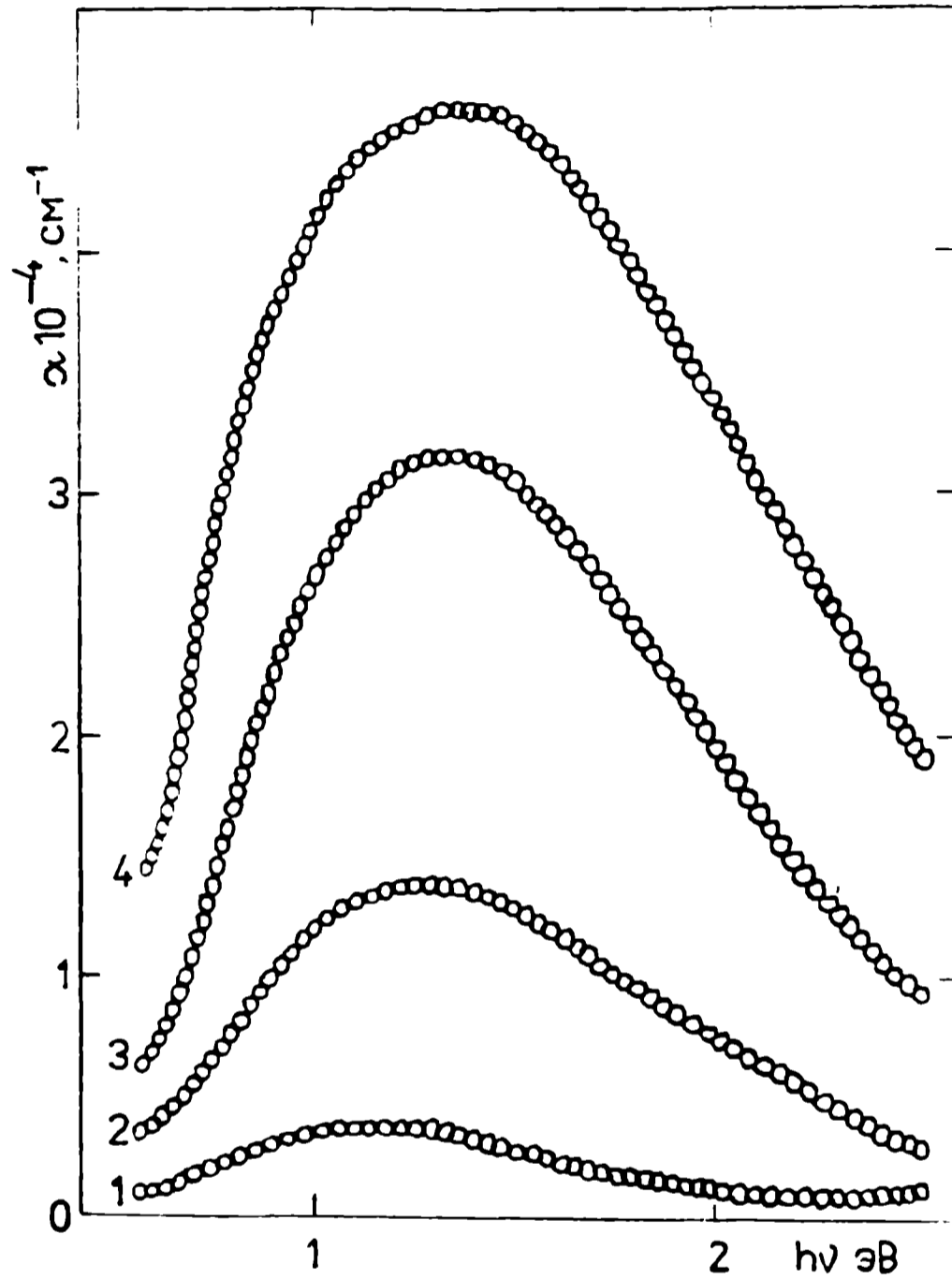
Электрохимическое окрашивание аморфной пленки ($T_{\text{п}}=350 \text{ K}$) приводит к возникновению в спектре поглощения (рис. 3.22)



Р и с. 3.20. Спектры поглощения пленок триоксида вольфрама, полученных на подложках с $T_{\text{п}}=300 \text{ К}$ и давлении остаточных газов в камере: $0,13 \text{ Па}$ (1); $7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ (2). 1-2 - разность спектров.



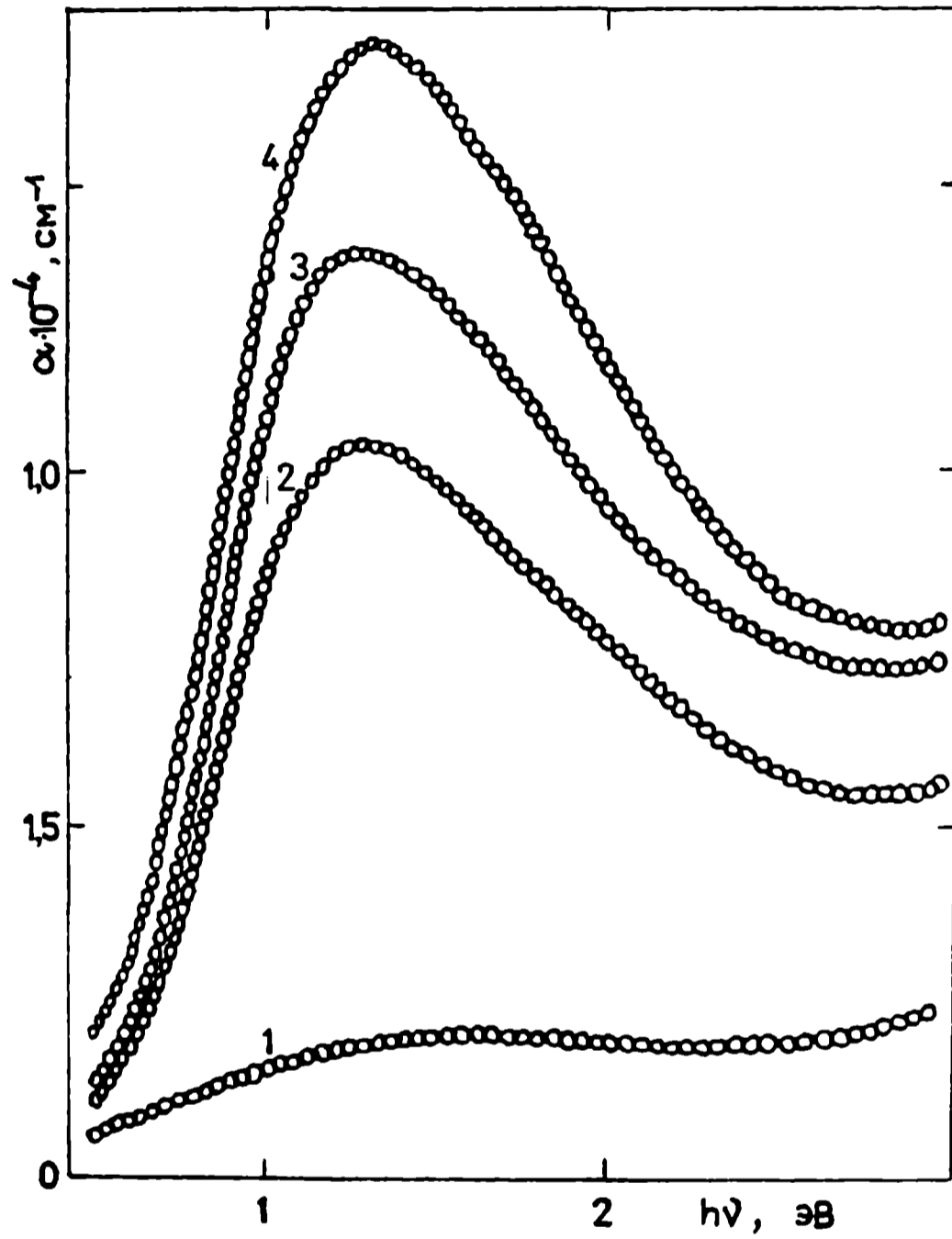
Р и с. 3.2I. Поглощение в области КФП для пленок триоксида вольфрама, полученных методом катодного распыления при разных значениях напряжения разряда: 1 кВ (1); 1,5 кВ (2); 2 кВ (3); 2,5 кВ (4); 3 кВ (5).



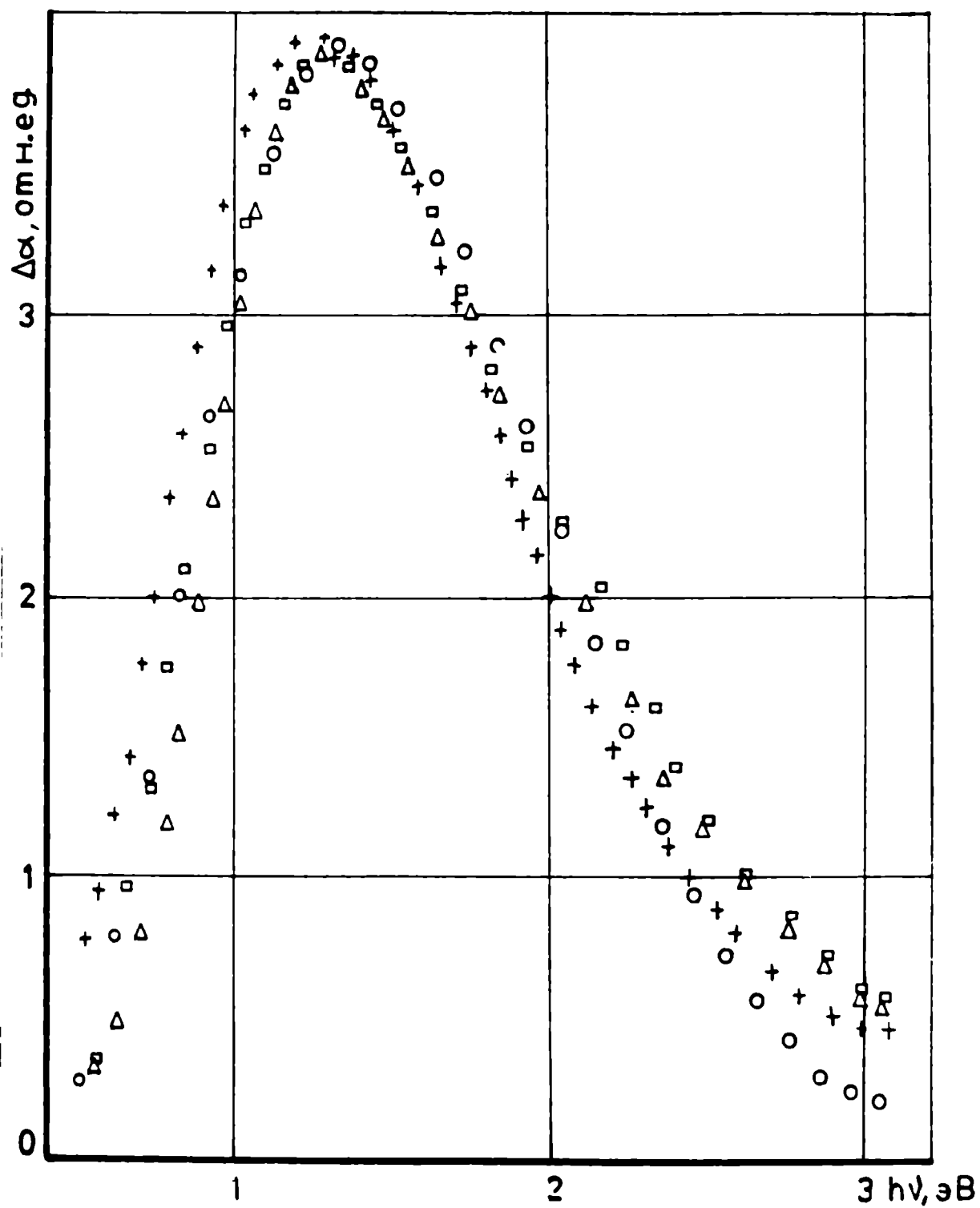
Р и с. 3.22. Полосы наведенного поглощения аморфной пленки WO_3 ($T_{\text{п}}=350 \text{ К}$), окрашенной электрохимически при разных плотностях заряда: 1 – неокрашенная пленка; 2 – 30 мКл/см^2 ; 3 – 70 мКл/см^2 ; 4 – 120 мКл/см^2 .

широкой, асимметричной полосы поглощения с максимумом около 1,3 эВ. При увеличении инжескированного заряда до 120 Кл/м² положение максимума остается практически постоянным (на 0,2 эВ сдвигается в сторону больших энергий). При окрашивании такой же пленки ($T_{\Pi}=350$ К) УФ излучением наведенный спектр (рис. 3.23) характеризуется аналогичной полосой поглощения с максимумом при 1,3 эВ. Аналогичные по форме и энергетическому положению максимума полосы возникают и при других способах окрашивания: химическим путем, под действием расфокусированного пучка электронов (рис. 3.24). Однако при электрохимическом окрашивании пленок, осажденных при $T_{\Pi}=350$ К (аморфных) и $T_{\Pi}=600$ К (поликристаллических) спектры поглощения (рис. 3.25) отличаются в первую очередь положением максимума наведенной полосы: при увеличении T_{Π} максимум сдвигается в сторону меньших энергий. Кроме различий в положении максимумов, появляются также существенные различия в формах спектров наведенного поглощения, полученных в виде разности между спектрами электроокрашенных и исходных материалов (см. рис. 3.25). Если наведенный спектр аморфной пленки WO_3 характеризуется явно выраженной полосой, то в спектре поликристаллической пленки о наличии такой полосы свидетельствует лишь слабо выраженный максимум на фоне возрастающего поглощения в сторону меньших энергий фотонов.

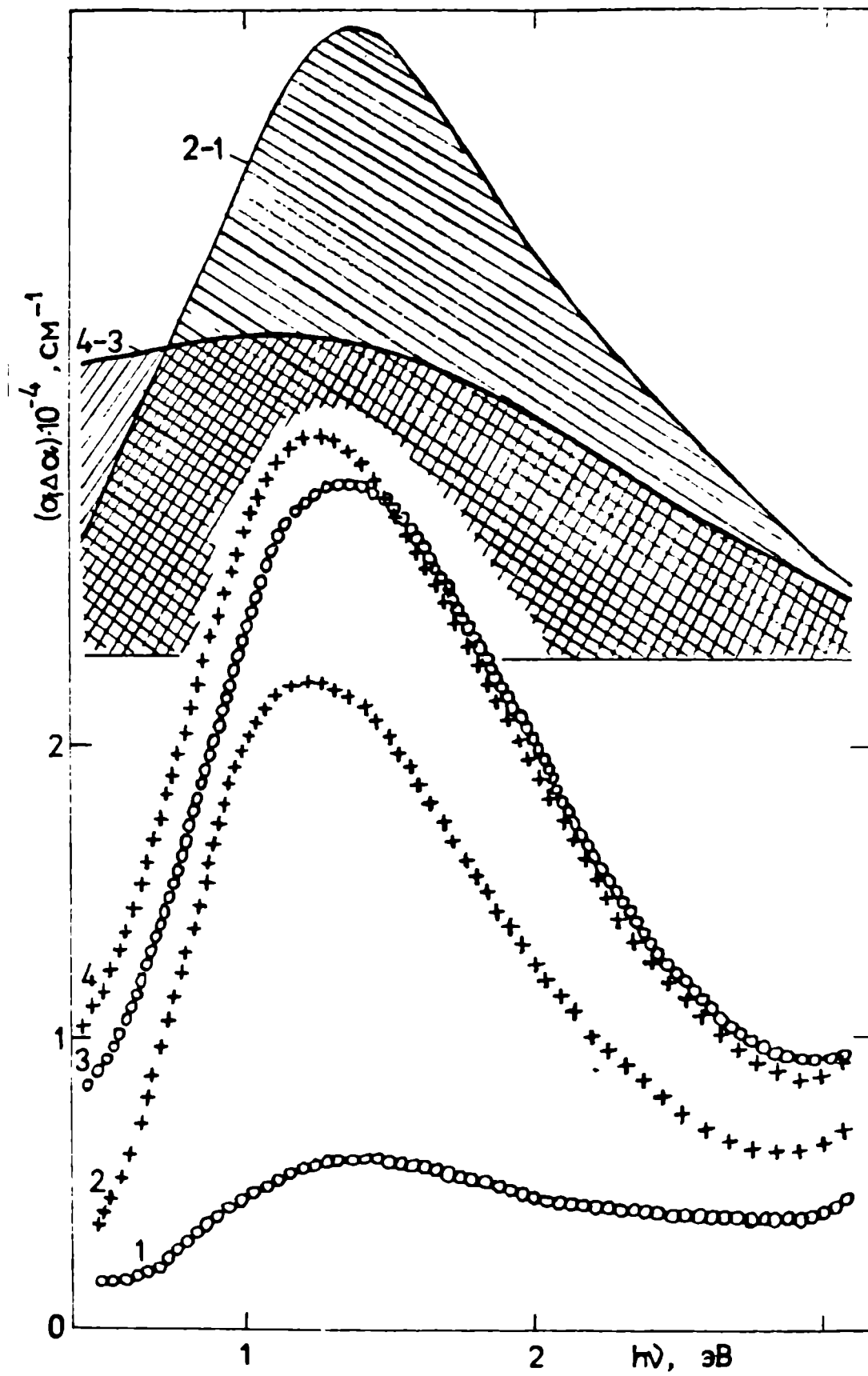
Аналогичные описанным выше изменения в наведенных спектрах поглощения обнаруживаются при постепенном упорядочении структуры пленок путем термического отжига на воздухе (рис. 3.26): электроокрашивание после прогрева при 500 К приводит к сдвигу максимума полосы наведенного поглощения в сторону меньших энергий и росту поглощения в районе 0,5–1,0 эВ. Однако в спектре электроокрашенной пленки, прогретой перед



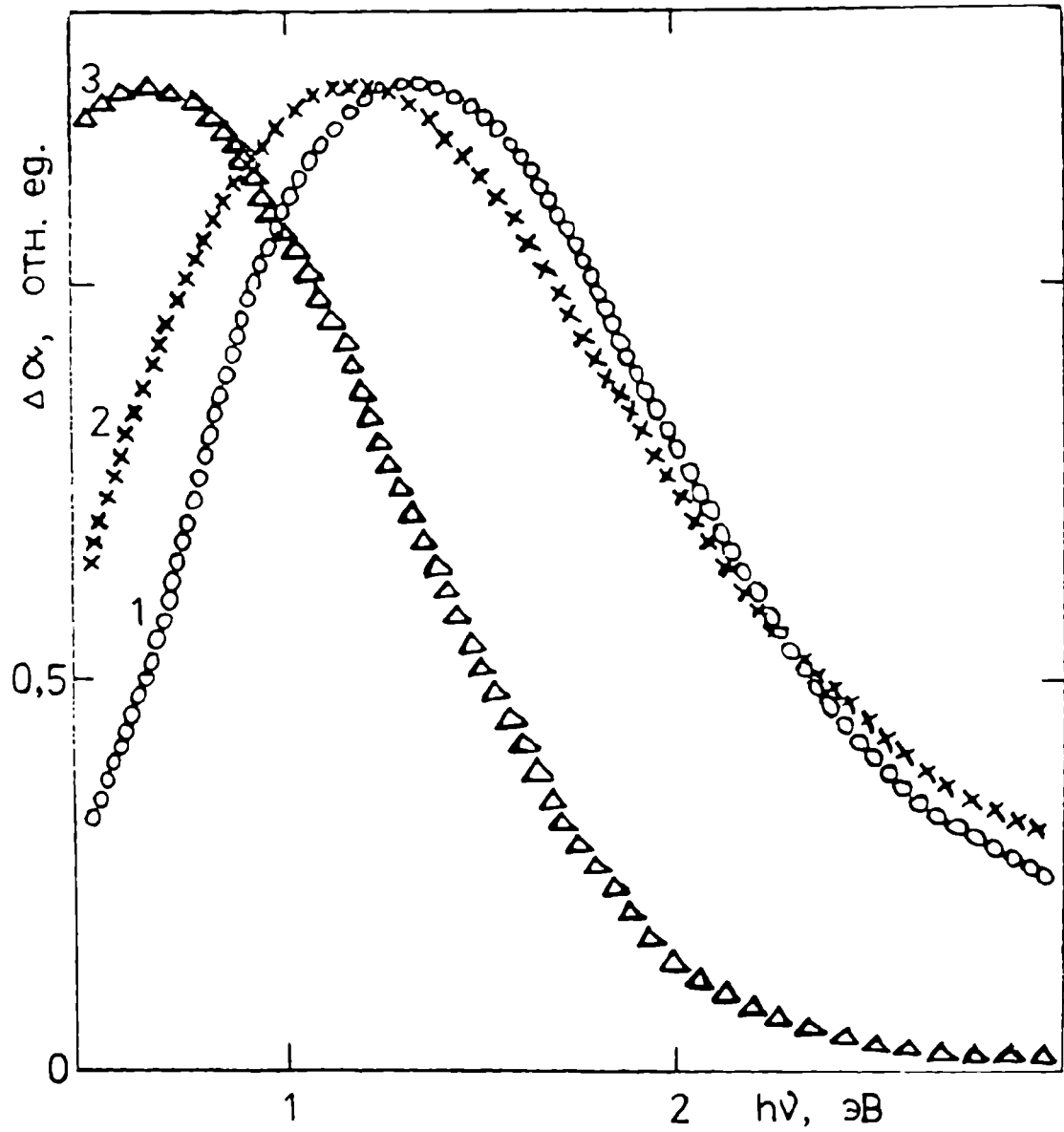
Р и с. 3.23. Полосы наведенного поглощения аморфной пленки WO_3 окрашенной облучением УФ светом: 1 - исходная пленка; 2 - облучение 2 минут; 3 - 5 минут; 4 - 10 минут;



Р и с. 3.24. Полосы наведенного поглощения (нормированные) аморфной пленки WO_3 после ее окрашивания электрохимически (Δ); химически (\square); облучением УФ светом (\circ); облучением пучком электронов ($+$).



Р и с. 3.25. Спектры поглощения двух разных пленок WO_3 (полученных при $T_{\text{II}} = 300 \text{ K}$ (1,2) и $T_{\text{II}} = 600 \text{ K}$ (3,4)) перед (1,3) и после (2,4) электрохимического окрашивания.



Р и с. 3.26. Нормированные полосы наведенного поглощения разно упорядоченных пленок WO_3 после их электрохимического окрашивания: 1 - аморфная; 2 - аморфная, после прогрева 1 час на воздухе при 500 К; 3 - поликристаллическая, после прогрева 1 час на воздухе при 700 К.

этим до 700 К на воздухе, о наличии такой полосы свидетельствует лишь максимум на фоне возрастающего в сторону меньших энергий поглощения (кривая 3 на рис. 3.26).

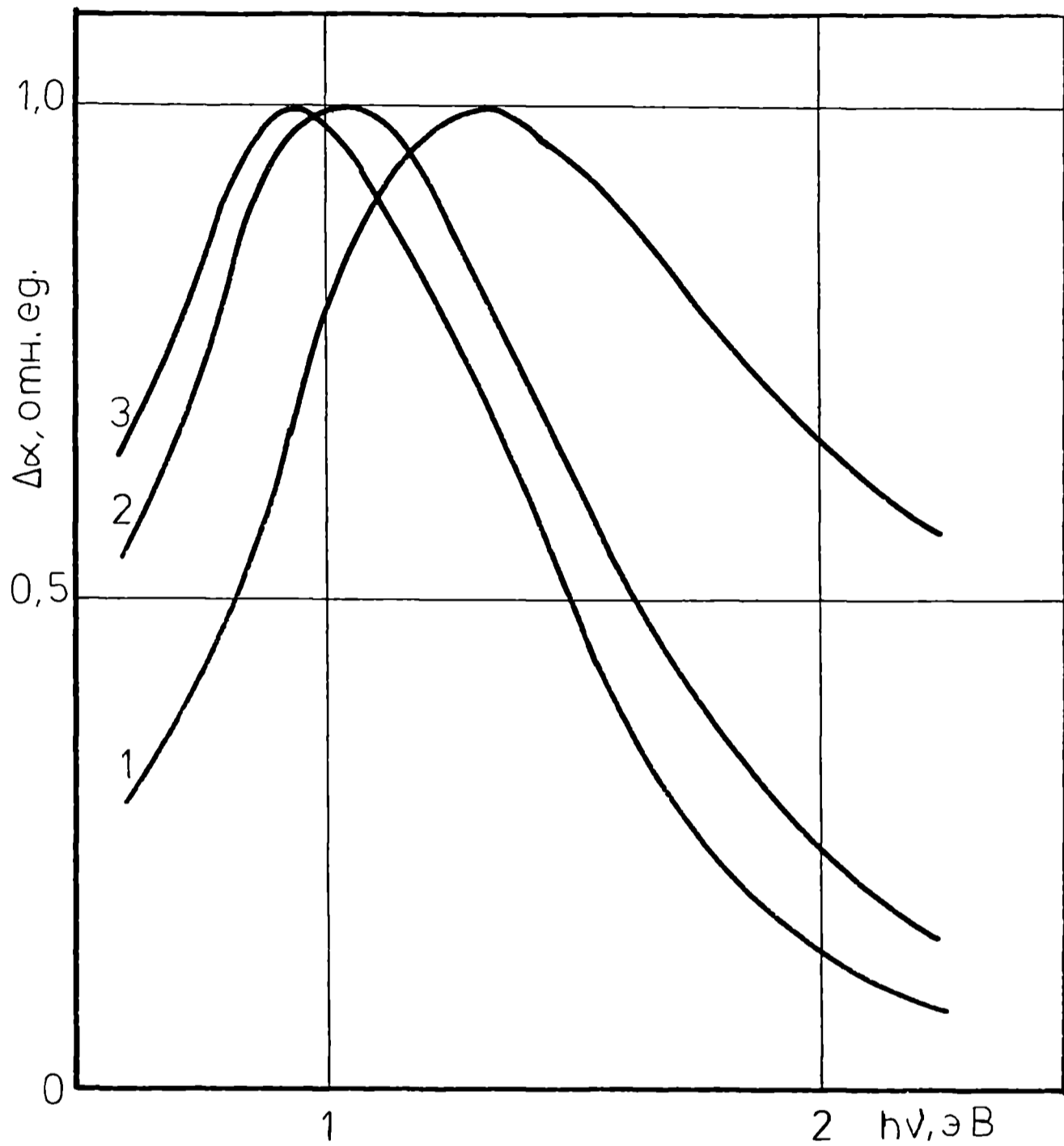
Увеличение напряжения разряда во время получения пленок WO_3 методом катодного распыления также приводит к упорядочению их структуры. Об этом свидетельствует сдвиг КФП в сторону меньших энергий (рис. 3.21), а также наблюдение сдвига максимума полосы наведенного поглощения в сторону меньших энергий (рис. 3.27).

При химическом окрашивании эпитаксиального кристалла WO_3 в спектре (рис. 3.28), как и в случае пленок, полученных при высоких $T_{\text{п}}$ или закристаллизованных на воздухе, появляется полоса около 0,9 эВ на фоне возрастающего в сторону меньших энергий поглощения. Точнее здесь говорить не о максимуме, а о насыщении поглощения около 0,9 эВ.

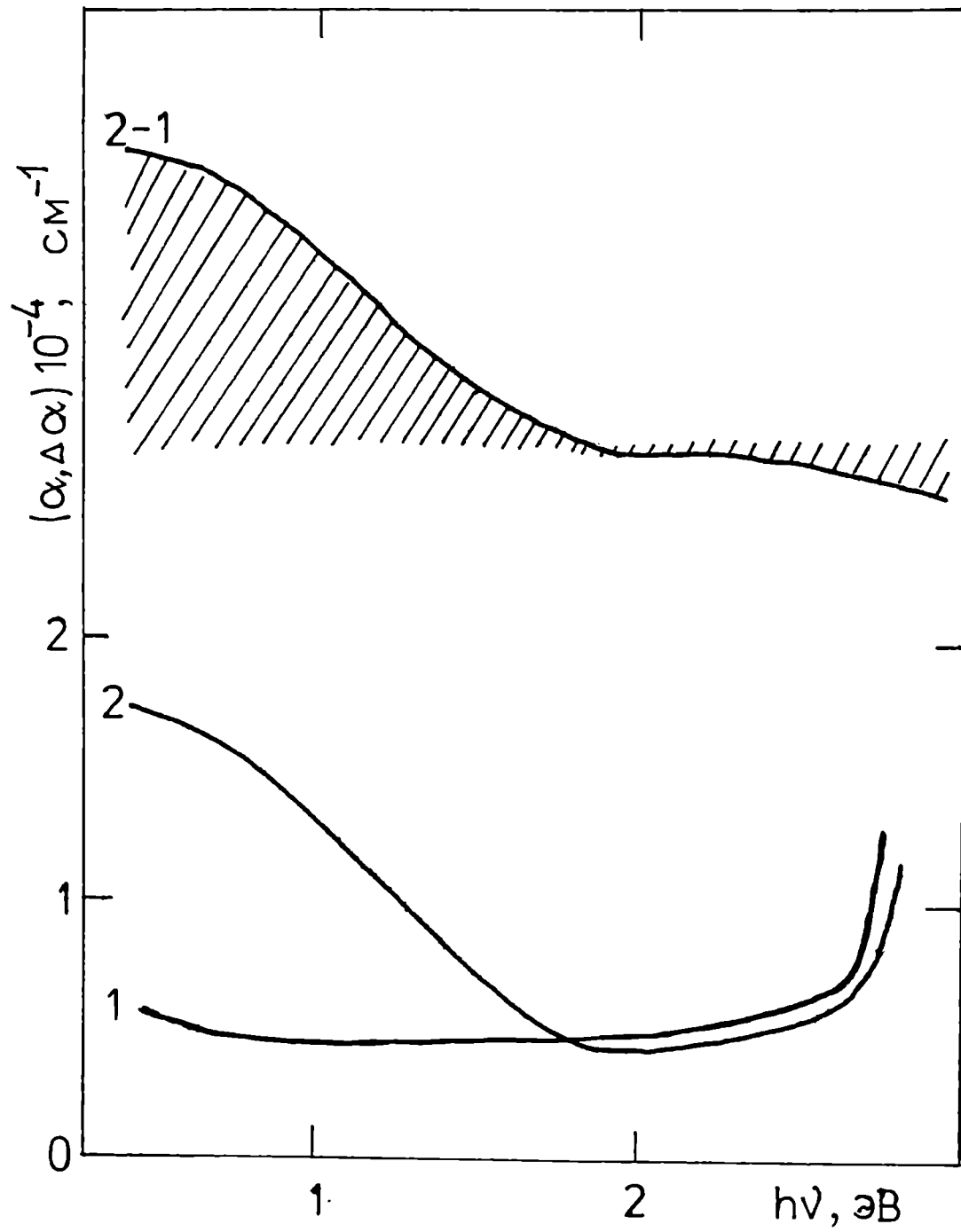
Следует отметить, что в результате окрашивания разными способами появляются также изменения в спектрах в области КФП: при окрашивании аморфного и кристаллического WO_3 КФП сдвигается в сторону больших энергий фотонов (рис. 3.29).

3.3.2. Влияние термообработки на оптические спектры

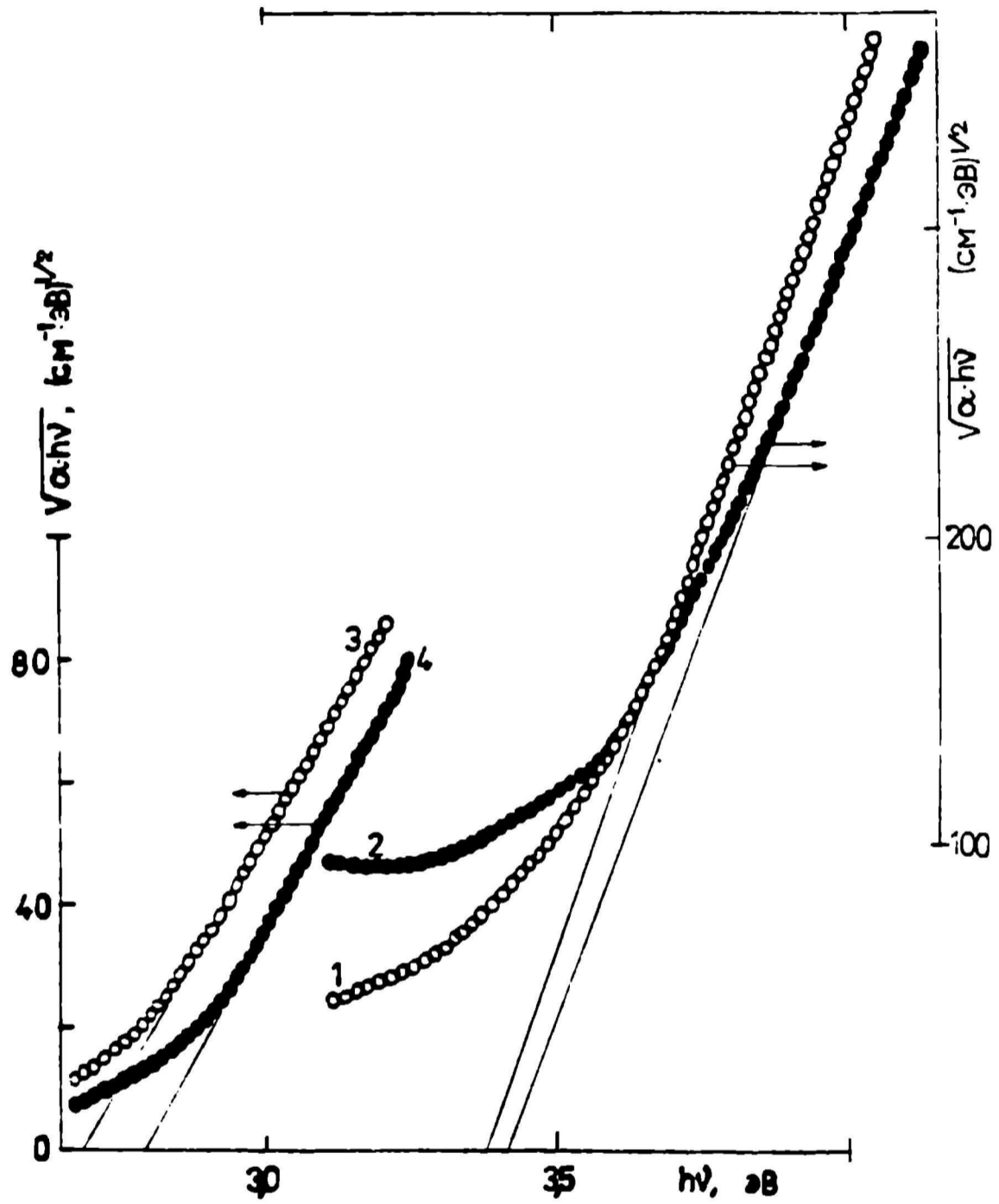
Свежеполученные аморфные пленки синего цвета в результате термообработки на воздухе при температурах ниже 700 К просветляются. При более высоких температурах наблюдается заметное смещение КФП в сторону меньших энергий, что вызвано кристаллизацией. Термообработка в вакууме слабо окрашенных аморфных пленок приводит к увеличению интенсивности полосы в районе 0,5–2,5 эВ (рис. 3.30). Во время начальной стадии термообработки поглощение возрастает в виде полосы с максимумом при 1,1–1,3 эВ, а в дальнейшем – в виде полосы с максимумом около



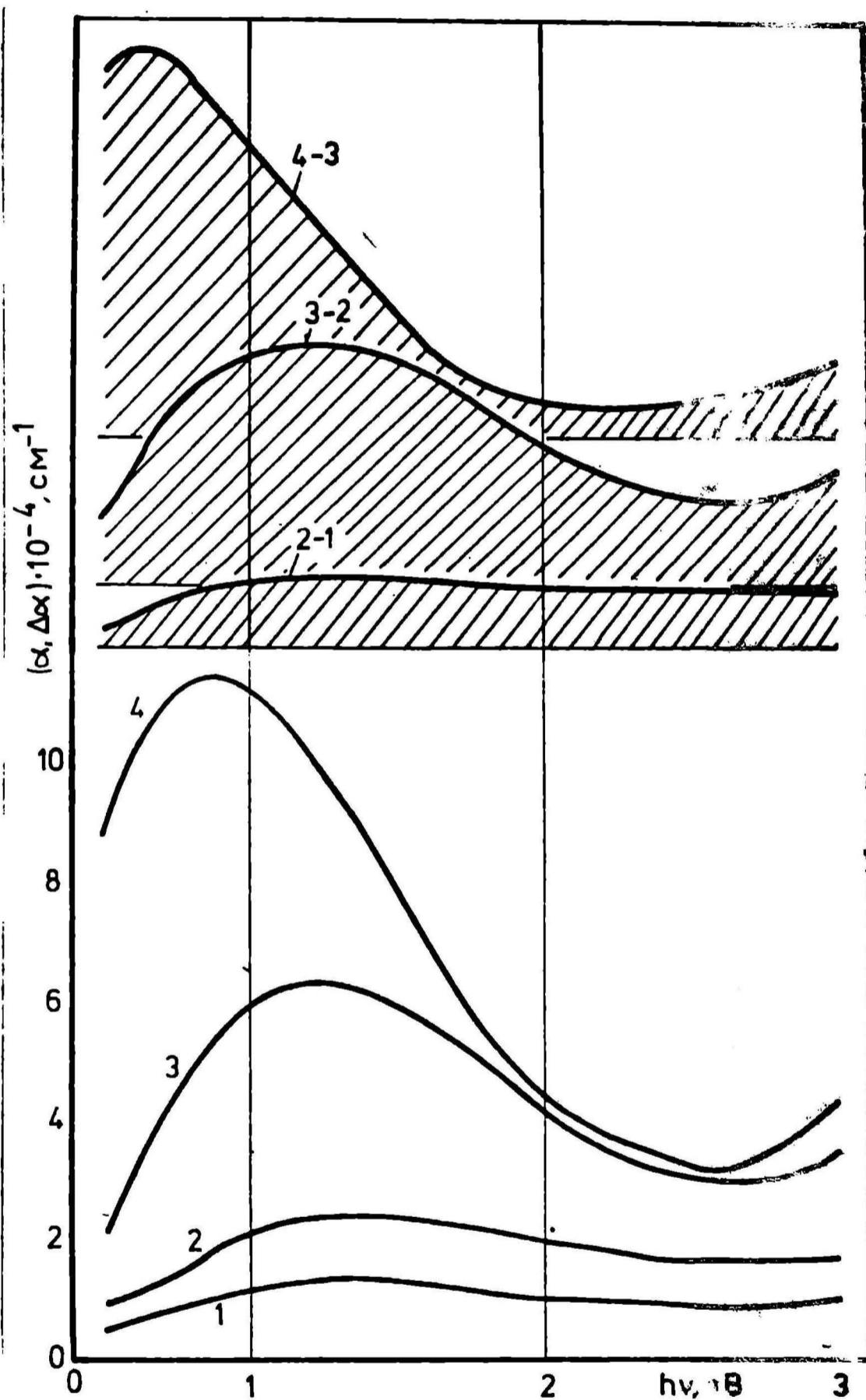
Р и с. 3.27. Нормированные полосы поглощения электрохимически окрашенных пленок WO_3 , полученных катодным распылением при разных величинах напряжения разряда: 1,0 кВ (1); 2,0 кВ (2); 3,0 кВ (3).



Р и с. 3.28. Спектры поглощения неокрашенного (1) и окрашенного химическим путем (2) кристалла WO_3 (α -фаза); 2-1 - разница спектров.



Р и с. 3.29. КФП аморфной пленки WO_3 (1,2) и кристалла WO_3 (3,4) перед (1,3) и после (2,4) окрашивания химическим путем.



Р и с. 3.30. Спектры поглощения аморфной пленки WO_3 перед (1) и после ее отжига в вакууме 10^{-2} Па в течение 10 минут (2), 20 минут (3) и 1 час (4) при 700 К.

0,8–0,9 эВ. Это свидетельствует о том, что продолжительная термообработка в вакууме приводит к упорядочению структуры пленок.

При отжиге на воздухе аморфных пленок триоксида вольфрама изменения в спектрах поглощения связаны с окислением восстановленных форм вольфрама и упорядочением структуры в результате кристаллизации. С этой точки зрения интересно рассмотреть изменения в спектрах нестехиометрических оксидов вольфрама (например, β -фазы оксида вольфрама) при термообработке на воздухе, где можно ожидать появления только одного из факторов – окисления. Спектр поглощения кристалла характеризуется двумя полосами при 0,6 и 1,4 эВ (рис. 3.31). При повышении температуры термообработки исчезают полосы при 0,6 и 1,4 эВ, а также возрастающее поглощение при энергиях фотонов меньше 1,0 эВ. После отжига при 750 К в спектре поглощения (кривая 5, рис. 3.31) выявляется индивидуальная полоса с максимумом около 0,8 эВ, характерная для упорядоченных пленок триоксида вольфрама. Известно, что дефицит кислорода в кристалле WO_{3-y} приводит к образованию структур сдвига (см. п.1.1). Отжиг на воздухе нестехиометрических кристаллов может привести к повышению стехиометрии, т.е. к ликвидации в первую очередь структур сдвига, характерных для нестехиометрических оксидов. Залечивание плоскостей сдвига при термическом отжиге, очевидно, не происходит полностью и в структуре кристалла остаются частично разупорядоченные области, аналогичные наблюдаемым в поликристаллическом WO_3 .

3.4. Выводы

I. Анализ результатов ИК спектров и спектров КР разноупорядоченных пленок WO_3 позволяет заключить, что аморфные

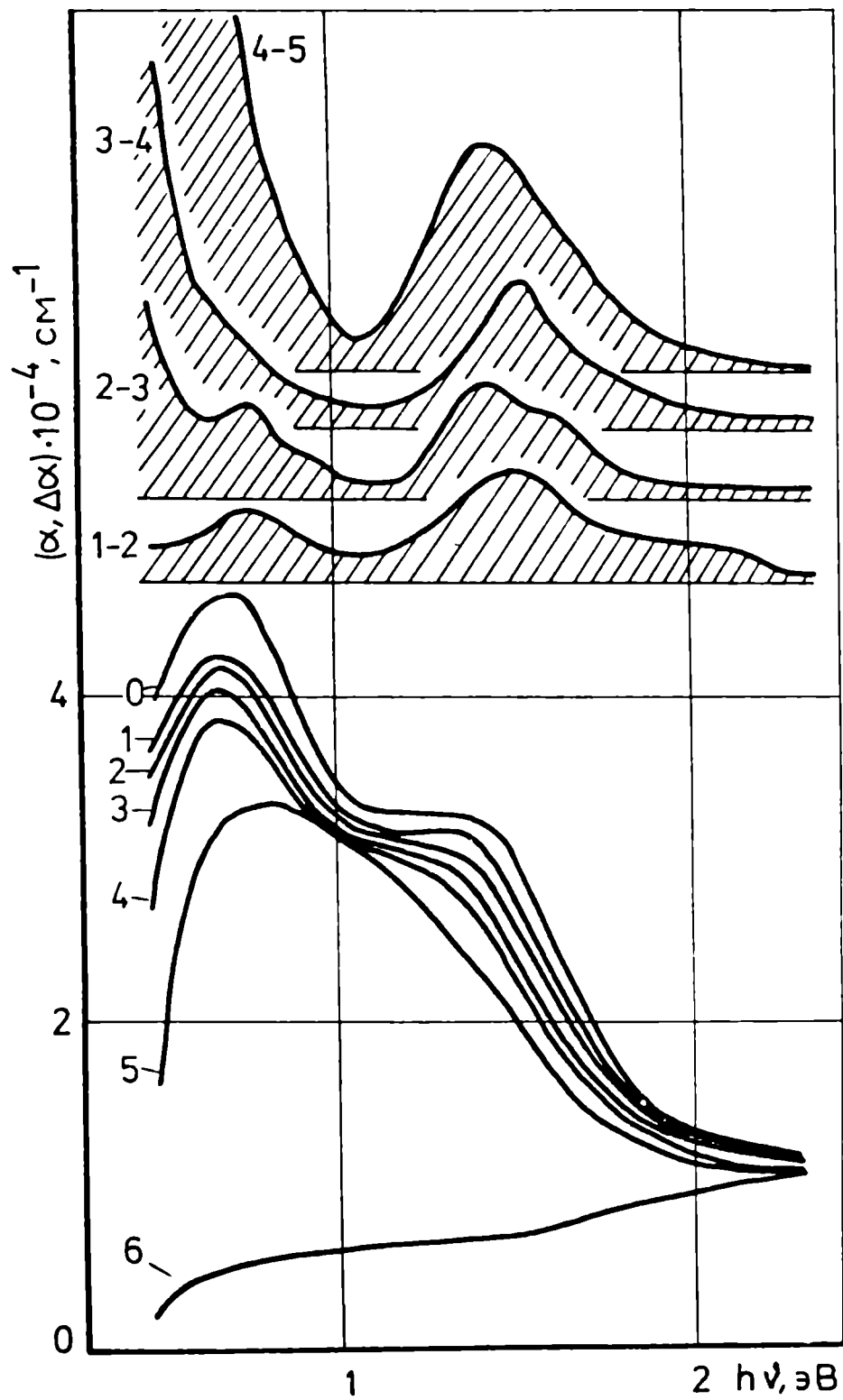


Рис. 3.31. Спектры поглощения кристалла WO_{3-y} (β -фаза) при разных температурах в атмосфере воздуха (кроме кривой 0, когда кристалл находился в вакууме): 80 К (0); 300 К (1); 400 К (2); 500 К (3); 600 К (4); 750 К (5).

пленки триоксида вольфрама построены из сетки гидратированных молекулярных кластеров, образованных из деформированных WO_6 -октаэдров, часть из которых имеет концевые атомы кислорода. Присутствие молекул воды и немостиковых кислородов ответственны за образованию пустот разного размера (пор) в объеме пленки, активных к адсорбции воды из окружающей атмосферы. Упорядочение структуры аморфных пленок осуществляется путем потеря воды и образования сетки из WO_6 -октаэдров, которые лишены концевыми атомами кислорода и симметризованы (выравнены длины связей $W-O-W$).

2. Исследования оптических свойств разно упорядоченных и разно обработанных пленок триоксида вольфрама показывают, что: а) аморфные и кристаллические пленки WO_3 являются светорассеивающими благодаря их кластерного или микрокристаллического строения и гетерогенного состава; рассеиванием определено уменьшение наклона экспоненциального участка КФП при упорядочении структуры пленки;

б) КФП при 2,7 эВ кристаллического WO_3 обусловлен прямыми разрешенными переходами (зависимость типа $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_0)^2$), а при 3,7 и 4,1 эВ - прямыми разрешенными переходами (зависимость типа $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_0)^2$);

в) начальный участок КФП аморфных пленок WO_3 выше 3,1 эВ описывается экспоненциальной зависимостью; участок КФП при энергиях фотонов выше 3,5 эВ описывается выражением $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_0)^2$, характерным для многих аморфных полупроводников, притом высокие значения коэффициента поглощения в этом участке (до $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) обусловлены прямым переходом, квадратичная зависимость которого проявляется из-за наличия особенностей плотности состояний ("хвостов" локализованных состояний) на краях валентной зоны и зоны проводимости; в

области выше 4,1 эВ для аморфных пленок WO_3 как и в случае кристалла WO_3 , найден прямой разрешенный переход;

г) отсутствие непрямых переходов при 2,7 эВ в аморфных пленках WO_3 объясняется локализацией $0\ 2p\pi^+$ состояний из-за сильной деформации WO_6 октаэдров (присутствием связей $W-O_k$) по сравнению с кристаллом WO_3 , в котором благодаря сопряженным и мало-деформированным WO_6 -октаэдрам непрямые переходы при 2,7 эВ осуществляются из зоны $0\ 2p\pi^+$ -состояний шириной 1 эВ;

д) энергетическое положение КФП является характеристикой структуры пленок WO_3 - для аморфных пленок КФП расположен в районе энергий 3,4 эВ, когда для упорядоченных в виде непрямых переходов - в районе 2,5-2,9 эВ;

ж) в результате получения пленок WO_3 в разных условиях как и окрашивания их разными способами (электрохимически, химически, облучением ионизирующей радиацией, термообработкой в восстанавливающей атмосфере) в области спектра поглощения пленок перед КФП возникает полоса поглощения, полуширина которой, и местоположение максимума определены структурой пленки: для кристаллической - возрастающее поглощение в сторону меньших энергий света, для поликристаллических - полоса при 0,8 эВ на фоне возрастающего поглощения в сторону меньших энергий света, для аморфных - выраженная асимметричная полоса в районе энергий 1,2-1,6 эВ;

з) сдвиг КФП и максимума полосы собственного поглощения в ближнем ИК-районе света в сторону меньших энергий свидетельствуют, что повышение температуры подложки, понижение давления остаточных газов, а также повышение температуры испарителя во время осаждения пленок WO_3 приводят к упорядочению их структуры.

АТОМНО-ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ОБРАЗУЮЩИХСЯ В НЕМ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

4.1. Классификация центров окраски в W-O соединениях

В триоксиде вольфрама каждый атом вольфрама окружен шестью атомами кислорода и, следовательно, в ионном приближении формальное зарядовое состояние ионов вольфрама равно $6+$. В случае идеального кубического WO_3 каждый WO_6 -октаэдр соединен кислородными вершинами (т.е. связями W-O-W) с соседним октаэдром. Аксиальная симметрия и большой радиус волновых функций $5d$ -электронов вольфрама ($0,7 \text{ \AA} - [118]$) обеспечивает образование низшей пустой зоны проводимости WO_3 в основном из атомарных $5d t_{2g}$ -орбиталей вольфрама [121], а верхней части валентной зоны - в основном из неподеленных пар $2p \pi^+$ -электронов кислорода [121]. Эти особенности электронного строения приводят к тому, что появление в WO_3 заряженных дефектных состояний будет в первую очередь влиять на пустые $5d$ -состояния атомов вольфрама. Электрон-акцепторный характер вольфрам-кислородных соединений [54,97], является ответственным за то, что в этих соединениях не обнаружены отрицательно заряженные дефекты [16,28-32,68,81,100-103,134-136,156,159,162]. Так, например, атомы щелочных металлов или водорода, располагающиеся в межузлиях решетки WO_3 при образовании вольфрамовых бронз, всегда ионизированы [16,28]. Внесенный этими атомами отрицательный заряд распределяется на $5d$ -состояниях ионов вольфрама. Восстановление вольфрам-кислородных кластеров (сочленений WO_n -полиэдров) возможно также без присоединения ионов M^+ : это свойственно гетерополианионам переменной валентности [134,136]. Во всех рассмотренных случаях изменение зарядового состояния иона вольфрама (появление электронов на

5d-уровнях) связано с появлением поглощения перед КФП и окраской вольфрам-кислородных соединений. В зависимости от строения соединения или типа дефекта эти электроны могут быть локализованными, частично локализованными или делокализованными.

Локализация электрона на одном атоме вольфрама обнаружена в комплексных соединениях вольфрама и в стеклах, содержащих WO_3 [68, 120, 123, 127, 128, 191-195]. Оптическое поглощение перед КФП в этом случае характеризуется внутрицентровыми d-d переходами между расщепленными 5d-состояниями вольфрама.

Частичная делокализация с переходами электрона между локализованными состояниями соответствует поляронному механизму поглощения [138, 140, 187, 188] или межвалентному переносу, который широко используется для описания оптических свойств комплексных соединений переходных металлов [134, 136, 137, 142, 189, 190], в том числе и вольфрама.

Делокализованные 5d-электроны найдены в монокристаллических WO_3 и H_xWO_3 [28, 31, 81, 186]. Им свойственно резонансное поглощение света на зонных носителях заряда, рассеянных на ионизированных примесях или колебаниях решетки.

Из структурной точки зрения локализация электронов возможна лишь в сильно деформированных WO_6 -октаэдрах (в большинстве случаев - изолированных в инородной матрице), частичная локализация осуществляется в нескольких сопряженных деформированных WO_6 -октаэдрах (кластера WO_6 -октаэдров в комплексных соединениях вольфрама, расширенные дефекты в кристаллах WO_3 и др.), а делокализованные зонные носители обнаруживаются только в кристаллах WO_3 с хорошей зоной проводимости.

Следовательно, в вольфрам-кислородных соединениях можно ожидать проявления следующих механизмов поглощения:

I) поглощения на носителях заряда в 5d-зоне проводимости;

2) поглощения с переносом заряда между локализованными $5d$ -состояниями в соседних WO_n -полиэдрах;

3) поглощения с переходами между локализованными состояниями в одном WO_n -полиэдре.

4.2. Механизмы поглощения и центры окраски в тонких пленках триоксида вольфрама

Исходя из полученных в п. 4.1. представлений о возможных механизмах поглощения света в кислородных соединениях вольфрама, необходимо рассмотреть возможности их реализации в тонких пленках триоксида вольфрама с разной упорядоченностью структуры.

Основной характеристикой центров окраски, появляющихся в тонких пленках WO_3 при их получении или под воздействием различных внешних факторов (электрический ток, термообработка, ионизирующее излучение) является интенсивная асимметричная полоса поглощения в ближнем ИК районе спектра (см. главу 3). Для установления механизма поглощения необходимо провести более детальный анализ теоретических представлений о каждом из рассмотренных выше механизмов и сопоставление их с полученными нами экспериментальными спектрами поглощения и данными о строении пленок.

4.2.1. Внутрицентровые $d-d$ -переходы

Ион W^{5+} парамагнитен (электронная конфигурация $5d^1$) [68, 118, 119], поэтому появление сигнала ЭПР от этих ионов можно считать необходимым условием появления в оптических спектрах полос, соответствующих внутрицентровым $d-d$ -переходам. Такой сигнал обнаружен в спектрах ЭПР электроокрашенных пленок WO_3 [144, 197], восстановленных гетерополианионов воль-

фрама [134] и вольфрамфосфатных стекол [68, 191, 194, 195]. Анализ спектров ЭПР показал [68, 198], что ионы W^{5+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении аксиальной симметрии (октаэдр сжат вдоль тетрагональной оси). Так, например, в вольфрамфосфатных стеклах с малым содержанием WO_3 (< 1 мол. %) эти ионы находятся в изолированных (не связанных между собой кислородными вершинами) WO_6 -октаэдрах. В спектре поглощения изолированных ионов W^{5+} наблюдаются две полосы с максимумами при 1,7 и 3,8 эВ [68, 193-195]. Эти полосы обусловлены $d-d$ -переходами типа $d_{xy} - d_{xz}$, d_{yz} и $d_{xy} - d_{x^2 - y^2}$ с силой осциллятора порядка $2 \cdot 10^{-4}$ [68, 191-195].

Известно, что $d-d$ -переходы запрещены по симметрии как переходы с неизменяющимся орбитальным квантовым числом. Однако этот запрет обычно снимается из-за понижения симметрии окружения иона W^{5+} (отсутствие центра симметрии в WO_6 -октаэдре) или из-за спин-орбитального взаимодействия [118, 119]. В этом случае происходит расщепление $5d$ -состояний вольфрама и частичная их гибридизация с $6p$ -состояниями [199]. Интенсивность перехода приблизительно пропорциональна степени гибридизации:

$$\alpha_{d-d} \sim W_{dp} \alpha_{d-p}, \quad (4.1)$$

где α_{d-d} - коэффициент поглощения, связанного с $d-d$ -переходами; W_{dp} - степень $d-p$ гибридизации; α_{d-p} - коэффициент поглощения перехода $d-p$. В линейном приближении [199]:

$$W_{dp} \sim \int \Psi_d W \Psi_p d\tau, \quad (4.2)$$

где Ψ_d и Ψ_p - волновые функции $5d$ и $6p$ -состояний соответственно; W - возмущение, возникающее из-за нецентросимметрического расположения лигандов. Коэффициент поглощения соответственно равен [199]

$$\alpha_{d-p} = \frac{4\pi^2 N h\nu}{3hc^2} |M_{d-d}(h\nu)|^2 = \frac{4\pi N}{3hc} h\nu \cdot f_{d-d}, \quad (4.3)$$

где N – концентрация центров в единице объема; c – скорость света в вакууме; $h\nu$ – энергия фотонов; $|M_{d-d}|$ – модуль дипольного момента $d-d$ -перехода; \mathcal{F}_{d-d} – функция формы полосы, которая пропорциональна силе осциллятора (вероятности перехода):

$$\mathcal{F}_{d-d} \sim f_{d-d} = \frac{2m h\nu}{3\hbar^2 e^2}, \quad (4.4)$$

где m – орбитальное квантовое число. Поскольку в результате

$d-p$ –гибридации переход разрешен как чисто электронный, то в адиабатическом приближении и с учетом приближения Франка-Кондона получаем [199]:

$$\mathcal{F}_{d-d} = \frac{|M_{d-d}^0|^2}{Q_0 \sqrt{2\pi} K kT} \cdot \exp\left[-\frac{(h\nu_0 - h\nu)^2}{2K Q_0^2 kT}\right], \quad (4.5)$$

где M_{d-d}^0 – равновесное значение дипольного момента при расстоянии между центрами адиабатических потенциалов состояний Q_0 и константой связи K ; k – константа Больцмана; T – температура; $h\nu_0$ – энергетическое положение максимума полосы поглощения. Как видно из выражения (4.5) в рассматриваемом приближении полоса имеет форму гауссианы. Следует также отметить, что после интегрирования по $h\nu$ выражение (4.5) становится независимым от температуры. Интенсивность рассмотренных выше $d-d$ переходов высокая – порядка 10^{-2} [199].

Другая возможность появления $d-d$ –переходов связана со снятием запрета перехода из-за перемешивания четных и нечетных состояний. Такая ситуация возможна в случае, если ион W^{5+} находится в центре симметрии кислородного полиэдра и состояния перемешиваются с помощью определенных колебаний атомов полиэдра. Предполагая, что в снятии запрета участвует только одно нечетное колебание, и что в возмущении функции основного состояния с заметным весом участвует только один дополнительный электронный уровень, можно вывести следующую зависимость для коэффициента поглощения [199]:

$$\alpha \sim A \left(N_p + \frac{1}{2} \right) \exp \left[- \frac{(h\nu - h\nu_0 + \hbar\omega_0)^2}{\hbar\omega_0 2kT} \right], \quad (4.6)$$

где $N_p = 1 / [\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1]$ - средняя заселенность уровня нечетного колебания с частотой ω_0 ; A - величина, медленно меняющаяся в зависимости от температуры (в особенности при $\hbar\omega_0 > kT$). Из зависимости (4.6) видно, что нечетные колебания существенно влияют как на положение максимума полосы, так и на ее интенсивность, при этом интенсивность полосы должна увеличиваться с ростом заселенности N_p , т.е. с ростом температуры. Однако интенсивность рассматриваемых $d-d$ -переходов, как правило, невелика (сила осциллятора порядка $10^{-4}-10^{-5}$).

Согласно данным о строении (п. 3.1) в тонких пленках WO_3 отсутствуют изолированные WO_6 -октаэдры. Однако в аморфных пленках WO_3 часть октаэдров сильно деформирована и имеет симметрию квадратной пирамиды без центра симметрии. Отличительной чертой таких октаэдров является наличие короткой связи $W-O_k$. Интересно отметить, что такое же окружение ионов W^{5+} обнаружено и в вольфрамфосфатных стеклах [68, 193-195]. Эти факты, а также наличие в спектрах ЭПР окрашенных пленок сигнала от парамагнитных центров W^{5+} указывают на возможность идентификации полосы в спектре оптического поглощения (см. рис. 3.25) с $d-d$ переходами в ионах W^{5+} . В принципе экспериментальные спектры поглощения в некотором приближении могут быть описаны выражениями типа (4.5) и (4.6), предполагая, что экспериментально наблюдаемую полосу образует целый набор гауссиан, характеризующих $d-d$ -переходы в ионах W^{5+} . Положения максимумов и интенсивность гауссиан будут определяться дисперсией длин связей и углов в WO_6 -октаэдрах, а также температурным уширением. Однако против такого предположения свидетельствует важный аргумент - сила осциллятора переходов. Нами получено,

что оптические переходы, ответственные за появление широкой асимметричной полосы, имеют силу осциллятора порядка $0,1-0,2$ [196], что на порядок выше наиболее высоких значений силы осциллятора для $d-d$ -переходов (10^{-2}), обнаруживаемых в других соединениях ионов W^{5+} (см. табл. I.4). Следовательно, если внутрицентровые $d-d$ -переходы и осуществляются в окрашенных аморфных пленках WO_3 , то их практически невозможно идентифицировать в оптических спектрах на фоне другого, более интенсивного поглощения. Поскольку упорядочение пленок ведет к симметризации WO_6 -октаэдров (исчезновению связей $W-O_k$ и увеличению перекрытия между $5d$ -состояниями вольфрама), то ожидать появления внутрицентровых $d-d$ -переходов в случае кристаллических пленок WO_3 явно маловероятно.

4.2.2. Переходы с переносом заряда

Большие значения силы осциллятора характерны для разрешенных электрических дипольных переходов (например, переходы $5d-6p$ для свободного иона вольфрама или переходы с переносом заряда от лигандов к центральному иону вольфрама в WO_6 -октаэдре). Однако, судя по спектрам разных вольфрам-кислородных соединений (см. п. I.2.I), такие переходы в изолированных вольфрам-кислородных октаэдрах с ионами W^{6+} или W^{5+} могут быть только при энергиях выше 3,5 эВ. В аморфных пленках WO_3 , согласно данным ЭИР [144], присутствуют как ионы W^{5+} , так и ионы W^{6+} . Эти ионы находятся во взаимосвязанных вольфрам-кислородных полиэдрах. Существует теория, объясняющая появление интенсивных полос поглощения в спектрах соединений, содержащих ионы одного элемента в разных зарядовых состояниях, межвалентными переходами с переносом заряда (МППЗ) [137, 189, 190]. Отсутствие интенсивных полос в спектре соеди-

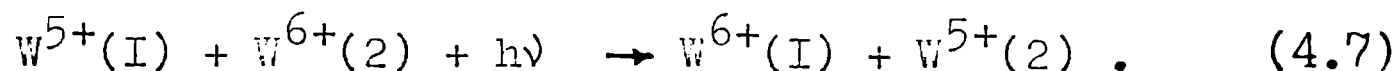
нений, содержащих изолированные ионы W^{5+} или W^{6+} , и наличие их в спектре пленок WO_3 , содержащих разнозарядные ионы вольфрама в кластерах WO_6 -октаэдров, показывает, что их появление обусловлено коллективным эффектом и поглощение, возможно, может быть связано с МПЗ. Исходя из этого, восстановленные ионы вольфрама в кластерах WO_6 -октаэдров названы нами центрами межвалентных переходов. При создании модели атомной и электронной структуры центров межвалентных переходов мы должны учитывать ряд фактов, касающихся условий их образования и свойств:

- 1) дефицит кислорода;
- 2) гидрирование (восстановление в присутствии атома водорода);
- 3) наличие взаимосвязанных WO_6 -октаэдров;
- 4) локализация электронов на 5d-уровнях ионов вольфрама;
- 5) присутствие сигнала ЭПР;
- 6) наличие интенсивных полос поглощения в районе 0,5–2,5 эВ;
- 7) сходство полос в спектрах термически, электрохимически, химически и облучением ионизирующей радиации окрашенных пленок;
- 8) участие в электропроводимости с характерным уменьшением термической энергии активации при увеличении степени окрашивания пленок или при увеличении дефицита кислорода;
- 9) относительно небольшие изменения положения максимума оптической полосы поглощения при увеличении интенсивности окраски и существенное уменьшение термической энергии активации (от 1,0 до 0,12 эВ [162, 163, 200, 203]).

Проанализируем перечисленные выше факты в рамках теории МПЗ или теории поляронов малого радиуса (ПМР), которые используются при анализе электронных свойств пленок WO_3 [142],

[164, 165]. Следует отметить, что теория ПМР, как и теория МПЗ разработана на основе упрощенной двухузельной модели, используя адиабатическое, высокотемпературное приближение и принцип Франка-Кондона [137, 139]. Отправной точкой теории МПЗ является молекулярный аспект строения вещества (жидкости) [137], а теория ПМР создана для объяснения электронных свойств исключительно твердых оксидов переходных металлов (щелочногалогидных кристаллов) [139]. Единственное различие в этих теориях связано с причиной локализации заряда: Андерсоновская локализация в случае теории МПЗ и локализация в результате поляризации кислородного окружения вольфрама в теории ПМР.

В предположении, что восстановление ионов вольфрама разными способами приводит к образованию ионов W^{5+} , оптический переход может быть представлен в виде реакции



Более наглядно это показано на диаграмме потенциальной энергии в конфигурационных координатах (рис. 1.18). Максимум поглощения находится при энергии $E_{\text{опт}}$, которая связана с термической энергией переноса (E_T) выражением

$$E_T = \frac{(E_{\text{опт}})^2}{4(E_{\text{опт}} - E_{I2})} , \quad (4.8)$$

где E_{I2} - разность энергий между начальными и конечными состояниями (рис. 1.18). Помимо частоты $\nu_{\text{макс}} = E_{\text{опт}}/h$, в спектре поглощения будут представлены все частоты, соответствующие вертикальным переходам из всех возможных начальных конфигураций в интервале kT над основным состоянием. Это приведет к уширению полос. Другим фактором, приводящим к уширению, является разброс энергий E_{I2} в неупорядоченных структурах.

Силу осциллятора оптического перехода можно найти из зависи-

$$f = 0,09 (E_{\text{опт}}) \cdot |M|^2, \quad (4.9)$$

где $|M| = \zeta \cdot r$ - дипольный момент перехода; ζ - величина, характеризующая перекрытие волновых функций электронов состояний (1) и (2); r - расстояние между ионами. Параметр ζ^2 в таком случае характеризует степень делокализации электрона. Оценим эту величину, исходя из полученных нами экспериментальных значений $f = 0,1$; $E_{\text{опт}} = 1,3$ эВ. Учитывая, что оптический переход может осуществляться на 4-6 соседних ионов W^{6+} , получаем, что степень делокализации равна 0,008-0,014. Следовательно, электрон, участвующий в МПЗ, на 98-99 % локализован на одном узле. Этот вывод хорошо согласуется с результатами ЭПР, где получен сигнал от парамагнитных центров W^{5+} [144, 197].

В высокотемпературном приближении форма полосы поглощения описывается выражением [202]

$$\alpha = C \cdot (h\nu)^{-1} \left(\frac{\pi \hbar^2}{16 E_T kT} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{(\hbar\nu - 4E_T + E_{I2})^2}{16 E_T kT} \right] \quad (4.10)$$

где C - константа, не зависящая от температуры. Из выражения (4.10) видно, что форма полосы близка к гауссиане с полушириной

$$W_{1/2} = \frac{E_{\text{опт}} - E_{I2}}{16 \ln 2 kT} \quad (4.11)$$

Максимальное значение полуширины при 300 К может быть получено, если $E_{I2} = 0$. Подставляя $E_{\text{опт}} = 1,3$ эВ; $E_{I2} = 0$; $T = 300$ К в (4.11), получаем полуширину равной 0,6 эВ, что явно не соответствует полуширине экспериментальных полос поглощения (см., например, рис. 3.25), которая порядка 1,2 эВ. Как видно из выражений (4.8)-(4.11), выведенные в рамках двухузельной модели основные параметры полос поглощения (положение максимума, сила осциллятора оптического перехода, полуширина полосы) и термическая энергия перехода взаимосвязаны. Полагая, что $E_{I2} = 0$, из выражения (4.8) получаем, что

$E_T = 0,33$ эВ, что является вполне реальной величиной для окрашенных пленок. Экспериментально получено, что при увеличении интенсивности окраски $E_{\text{опт}}$ практически не меняется, но E_T при этом достигает значений порядка $0,1$ эВ. В таком случае из (4.8) (при том же условии, что $E_{I2} = 0$) получаем $E_{\text{опт}} = 0,4$ эВ, что явно не соответствует эксперименту. Для получения соответствия с экспериментом мы должны допустить, что $E_{I2} < 0$, что неверно, учитывая факт, что локализованные электроны сначала будут заполнять самые глубокие потенциальные ямы. Следовательно, теоретические представления о МППЗ или ПМР качественно позволяют объяснить ряд экспериментальных результатов (локализация электрона преимущественно на одном ионе вольфрама, высокую силу осциллятора оптических переходов, участие электрона в оптическом поглощении и электропереносе), а количественное сопоставление экспериментальных результатов с параметрами теории невозможно. Одной из причин может быть отсутствие связи между $E_{\text{опт}}$ и E_T , определяемой из электрических измерений на постоянном токе. Очевидно, оптический перенос электрона на соседний атом вольфрама может быть рассмотрен в рамках двухузельной модели теории МППЗ или ПМР, а при рассмотрении электропереноса необходимо учитывать особенности кластерного строения всего материала аморфной пленки WO_3 (особенности плотности состояний и топологию потенциала). Наличие полосы локализованных состояний в запрещенной щели под дном зоны проводимости предполагает теория поглощения света в неупорядоченных системах с сильной электрон-фононной связью [203]. Это вполне реально в случае аморфных пленок WO_3 , если учесть наличие в них большого количества сильно деформированных WO_6 -октаэдров со связью $W-O_k$, а также развитую внутреннюю поверхность. Предполага-

ется гауссовское распределение этих состояний по энергии [203]. Используя далее те же представления двухузельной модели получено, что в оптических спектрах поглощения можно ожидать появления асимметричной полосы, которая по частям описывается тремя гауссианами:

$$1) \quad \alpha \sim \exp \left[-\frac{\mu^2}{\sigma^2} - \frac{(\hbar\nu - 4E_T)^2}{16E_T kT} \right]$$

до $\hbar\nu < 4E_T \left(1 - \frac{2\mu kT}{\sigma^2}\right)$;

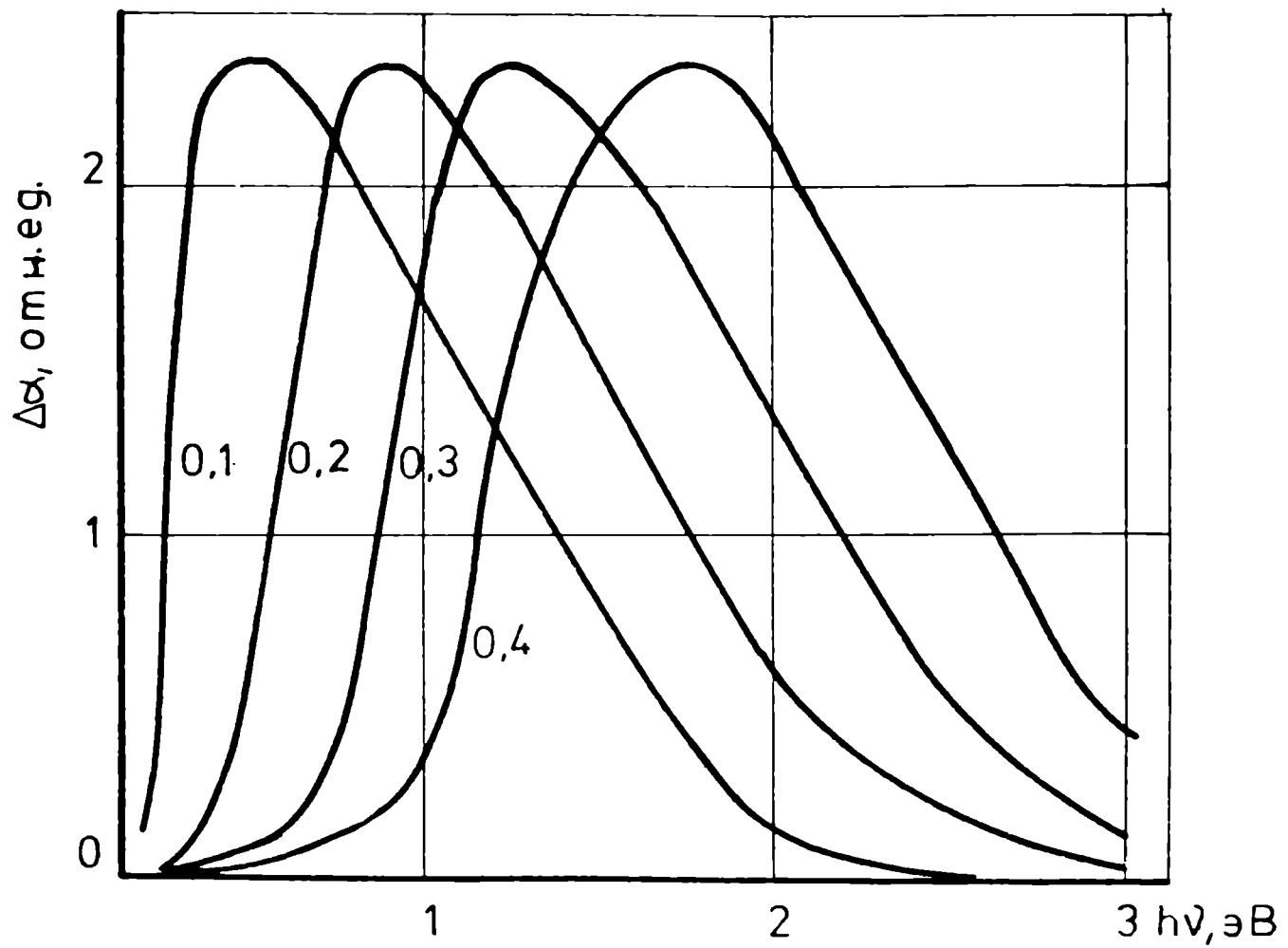
$$2) \quad \alpha \sim \exp \left[-\frac{\mu^2}{\sigma^2} - \frac{(\hbar\nu - 4E_T - \mu)^2}{16E_T kT + 2\sigma^2} \right] \quad (4.12)$$

в области $4E_T \left(1 - \frac{2\mu kT}{\sigma^2}\right) < \hbar\nu < 4E_T \left(1 + \frac{2\mu kT}{\sigma^2}\right) + 2\mu$;

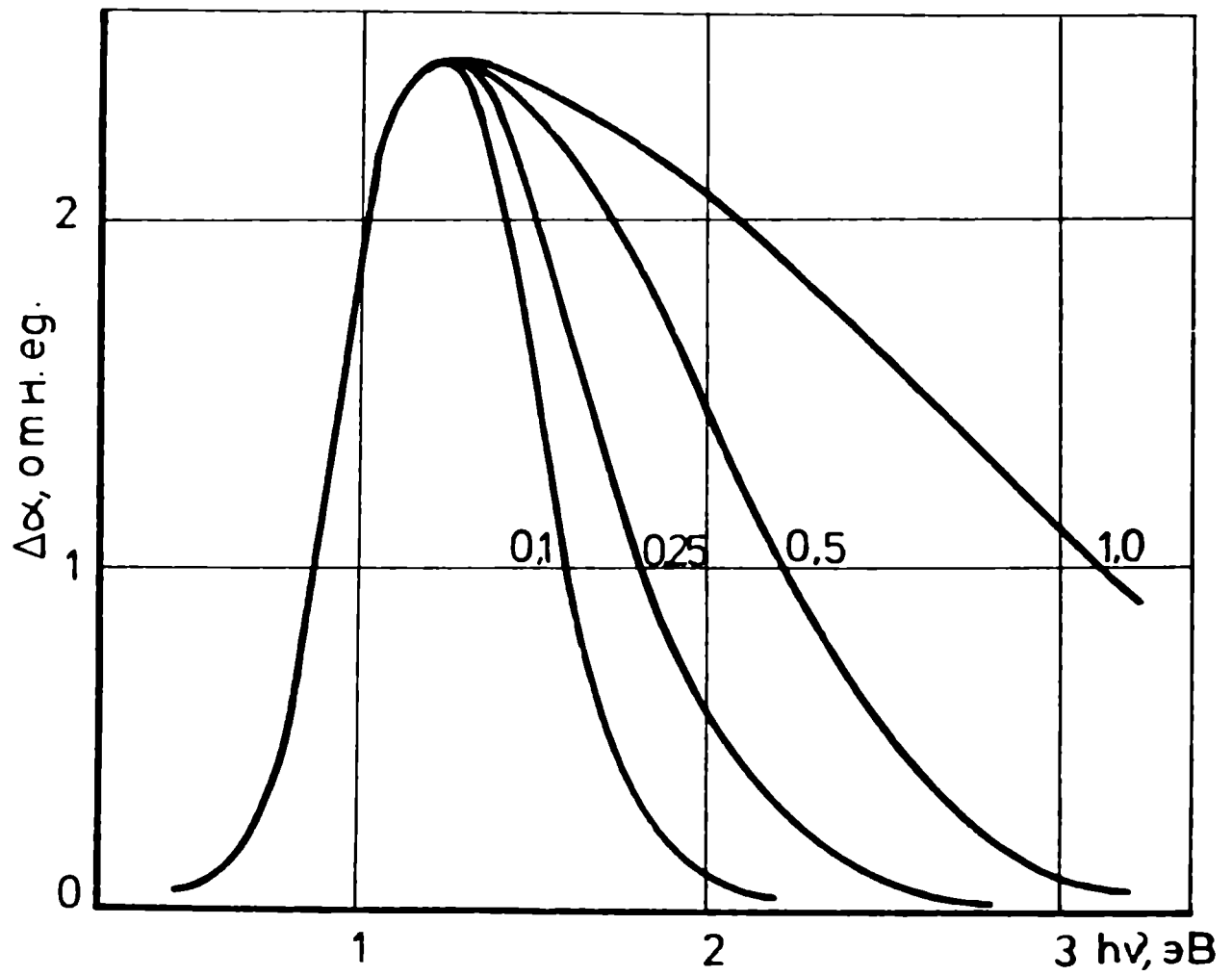
$$3) \quad \alpha \sim \exp \left[-\frac{(\hbar\nu - 4E_T)^2}{16E_T kT + 4\sigma^2} \right]$$

при $\hbar\nu > 4E_T \left(1 + \frac{2\mu kT}{\sigma^2}\right) + 2\mu$;

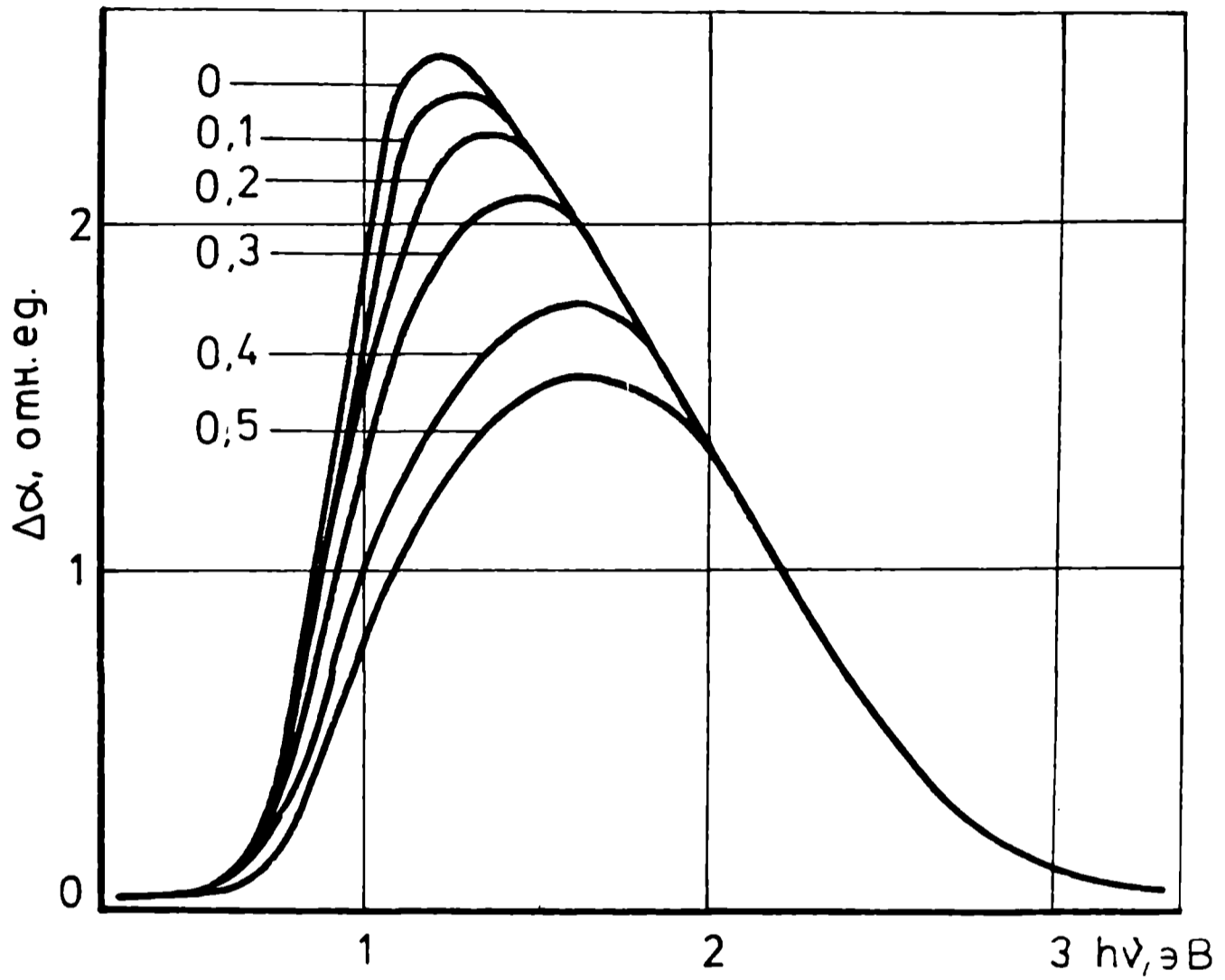
где μ - расстояние уровня Ферми до максимума полосы локализованных состояний; σ - полуширина полосы локализованных состояний. Нами проведено моделирование формы полосы оптического поглощения при использовании разных наборов параметров E_T , μ , σ и T (см. рис. 4.1 - 4.4). Как видно, уменьшение E_T приводит к смещению максимума полосы в сторону меньших энергий (рис. 4.1); увеличение ширины полосы локализованных состояний - к увеличению асимметричности в высокоэнергетической части полосы поглощения (рис. 4.2); приближение уровня Ферми к максимуму плотности локализованных состояний ведет к росту интенсивности и смещению максимума полосы поглощения в сторону меньших энергий (рис. 4.3); понижение температуры - к увеличению интенсивности полосы и уменьшению поглощения в низкоэнергетической части спектра (рис. 4.4) (предполагалось, что температурная зависимость интенсивности в (4.12) может



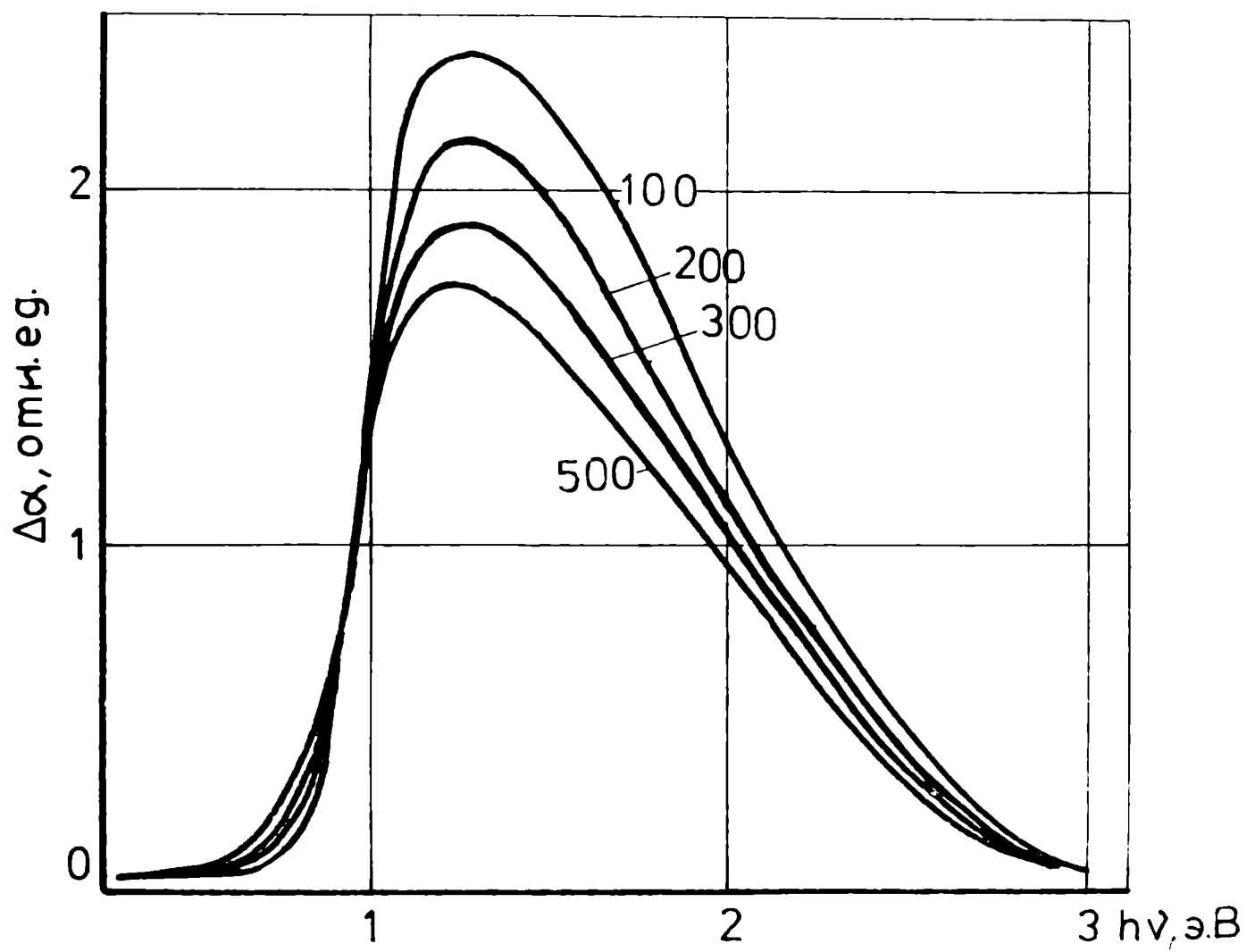
Р и с. 4.1. Расчетные полосы поглощения при значениях теоретических параметров: $\delta \sim 0,35$ эВ, $\mu = 0,1$ эВ, $T = 300$ К и разных E_T (значения в эВ на рис. у кривых).



Р и с. 4.2. Расчетные полосы поглощения при значениях теоретических параметров: $E_T = 0,3$ эВ, $\mu = 0,1$ эВ, $T = 300$ К и разных σ (значения в эВ на рис. у кривых).



Р и с. 4.3. Расчетные полосы поглощения при значениях теоретических параметров: $E_T = 0,3$ эВ, $\sigma = 0,35$ эВ, $T = 300$ К и разных μ (значения в эВ на рис. у кривых).

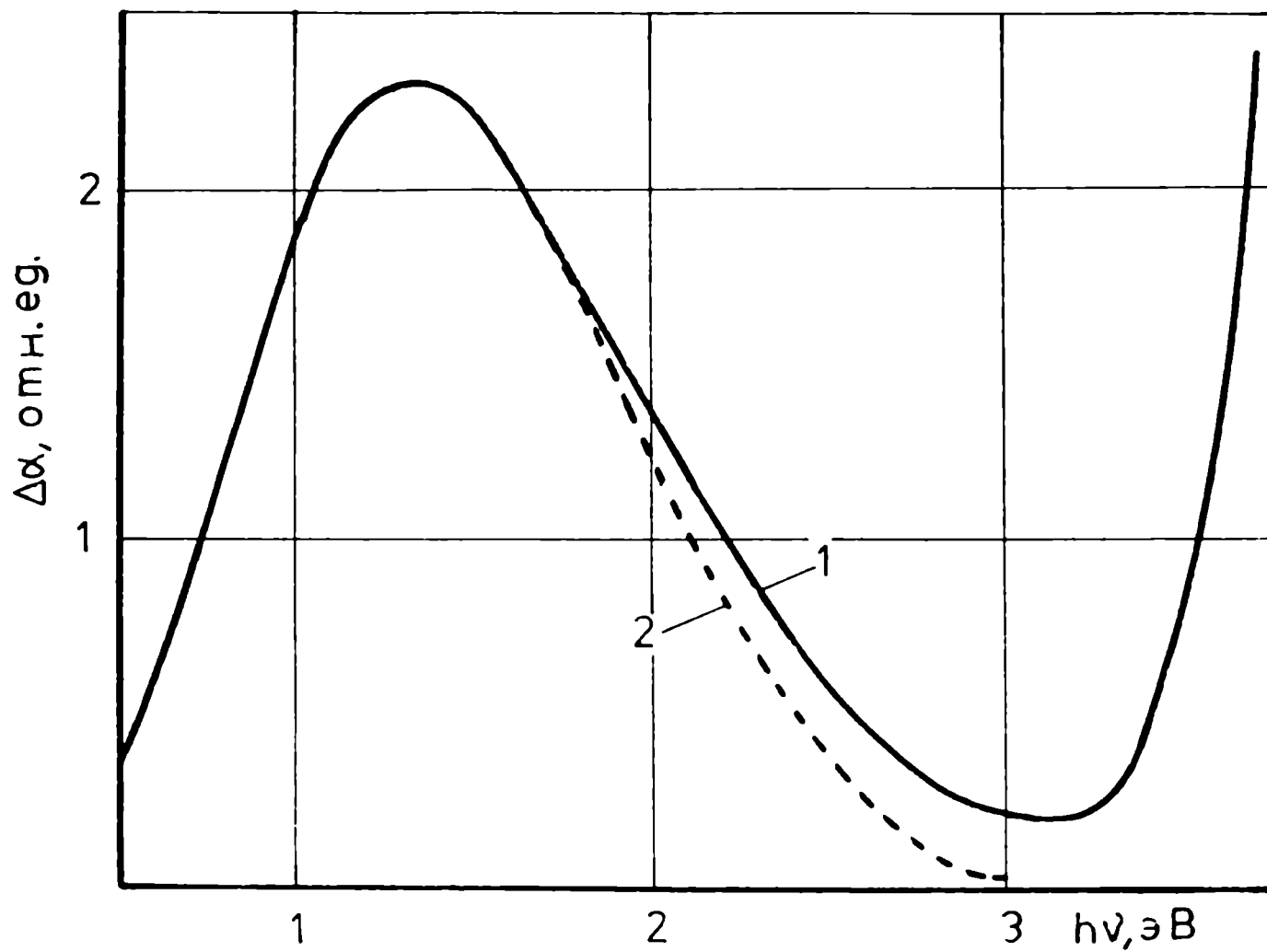


Р и с. 4.4. Расчетные полосы поглощения при значениях теоретических параметров: $E_T = 0,3$ эВ, $\sigma = 0,35$ эВ, $\mu = 0,1$ эВ и разных T (значения в К на рис. у кривых).

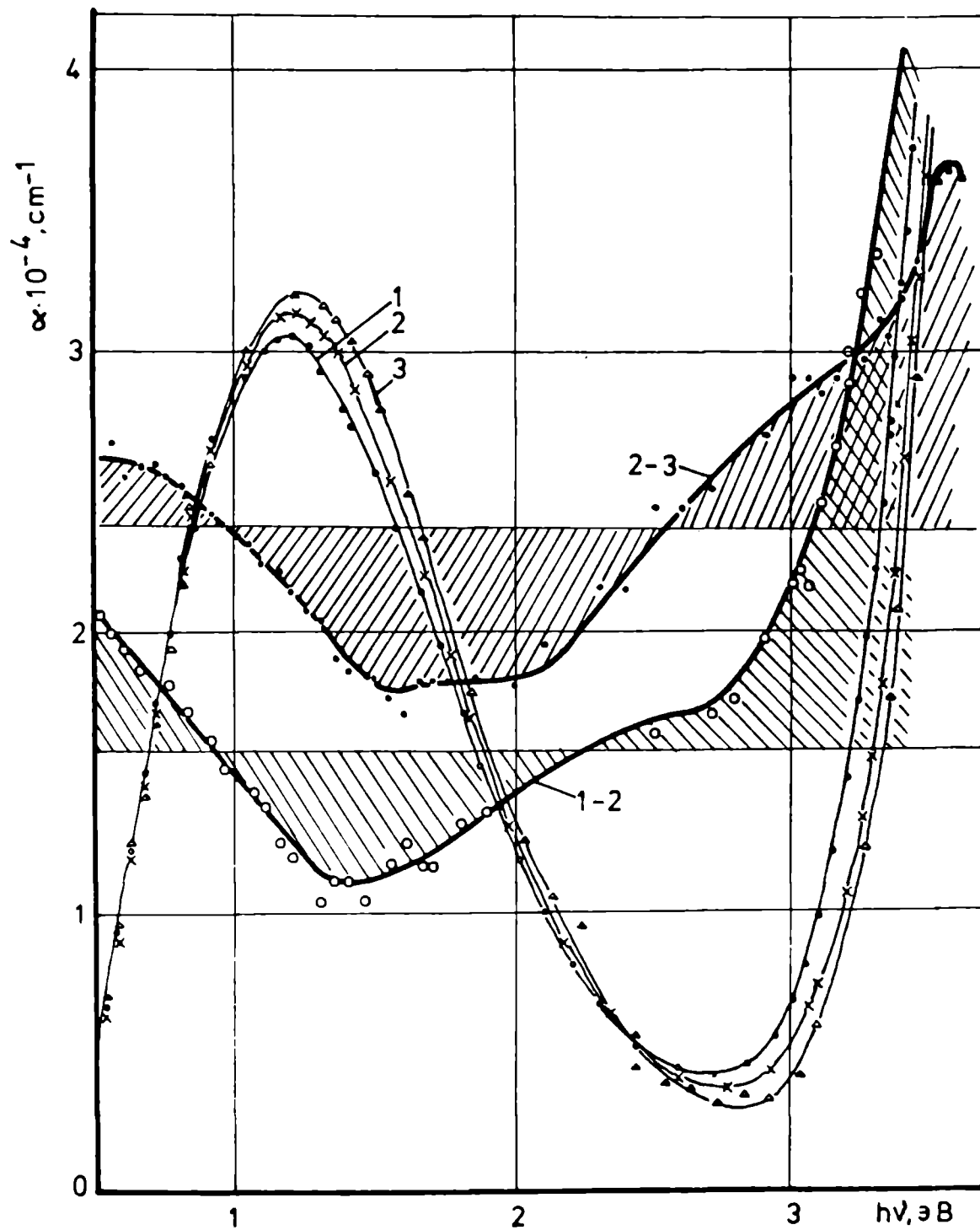
быть введена множителем $(kT)^{-1/2}$ – как и в выражении (4.10), полученном в двухузельной модели). На рис. 4.5 показано, что экспериментальная кривая поглощения аморфной пленки WO_3 хорошо согласуется с рассчитанной на основе выражений (4.12) при значениях параметров $E_T = 0,29$ эВ; $\sigma = 0,35$ эВ; $\mu = 0,1$ эВ и $T = 300$ К. Некоторые различия между экспериментом и расчетом в высокоэнергетической части могут быть обусловлены вкладом рассеяния в ослаблении проходящего света.

Таким образом показано, что при дополнении двухузельной модели представлением о плотности состояний аморфных пленок WO_3 , экспериментальную кривую поглощения по частям можно описать аналитически. Предвиденный теорией [203] ход температурной зависимости поглощения (рис. 4.4) соответствует наблюдаемому экспериментально при исследовании аморфных и поликристаллических пленок (на рис. 4.6 приведен спектр температурной зависимости аморфной окрашенной пленки WO_3 ; такие же результаты получены измерением температурной зависимости синих поликристаллических пленок), а также полученному при исследовании термомодулированного поглощения аморфных пленок WO_3 (рис. 4.7). Кроме того, эта модель предсказывает сдвиг максимума полосы поглощения в сторону меньших энергий при уменьшении E_T (рис. 4.1). Это соответствует экспериментально полученному сдвигу максимума полосы в сторону меньших энергий (рис. 3.26) и уменьшению E_T [163,200,204] при упорядочении структуры пленок.

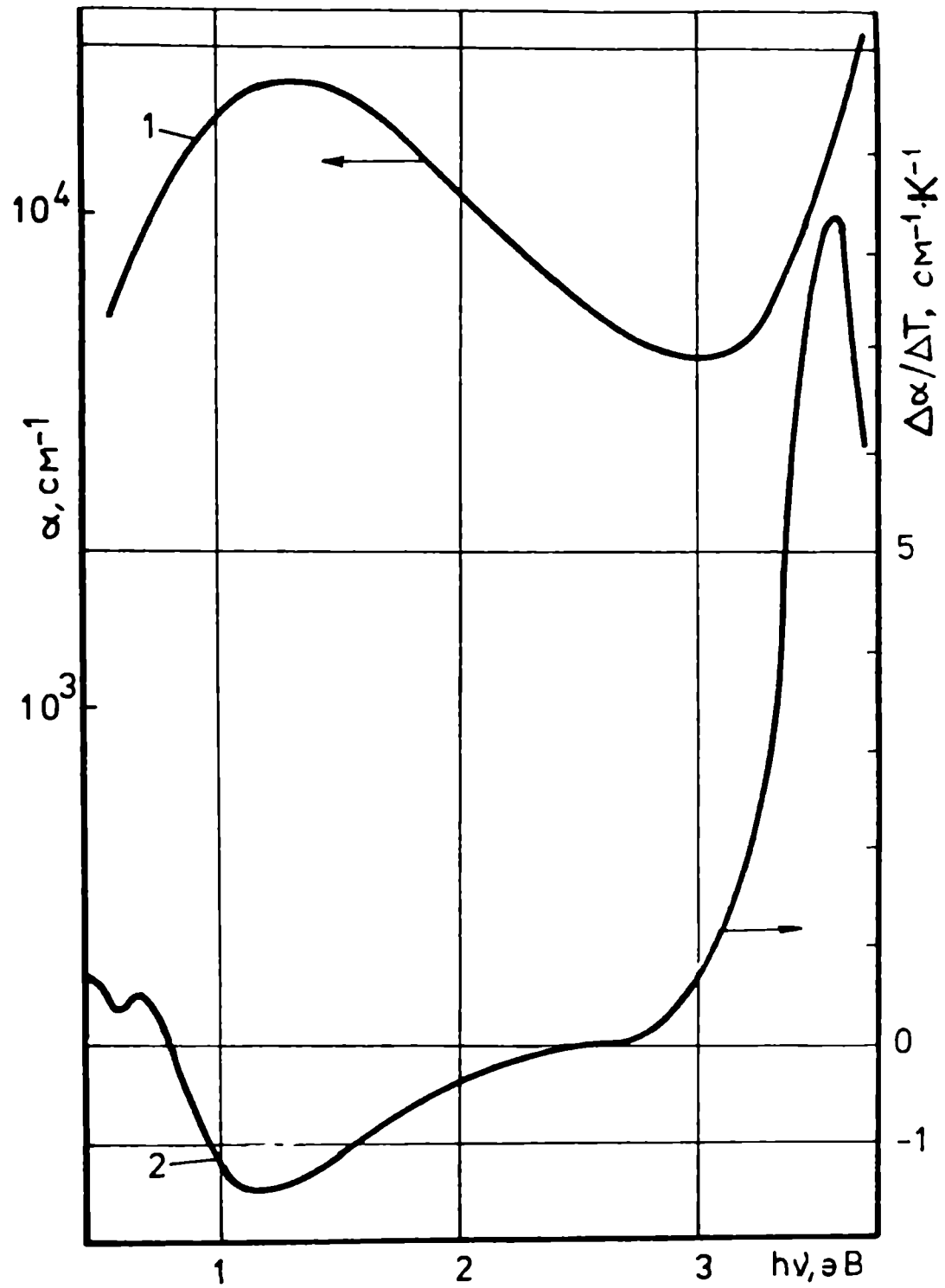
Сходство температурного хода спектров поглощения аморфных и кристаллических пленок свидетельствует о том, что в обоих случаях мы имеем дело с одним и тем же механизмом поглощения, а именно с МПЗ. Наличие двух разных полос (при 0,8 и 1,3 эВ) в спектре кристаллических и аморфных пленок соответственно,



Р и с. 4.5. Экспериментальный спектр поглощения (1) электрохимически окрашенной аморфной пленки триоксида вольфрама ($T_{\text{п}}=300$ К) и расчетный спектр (2) по зависимости (4.12) со следующим значениям параметров: $E_{\text{т}} = 0,29$ эВ; $\sigma = 0,35$ эВ; $\mu = 0,1$ эВ; $T = 300$ К.

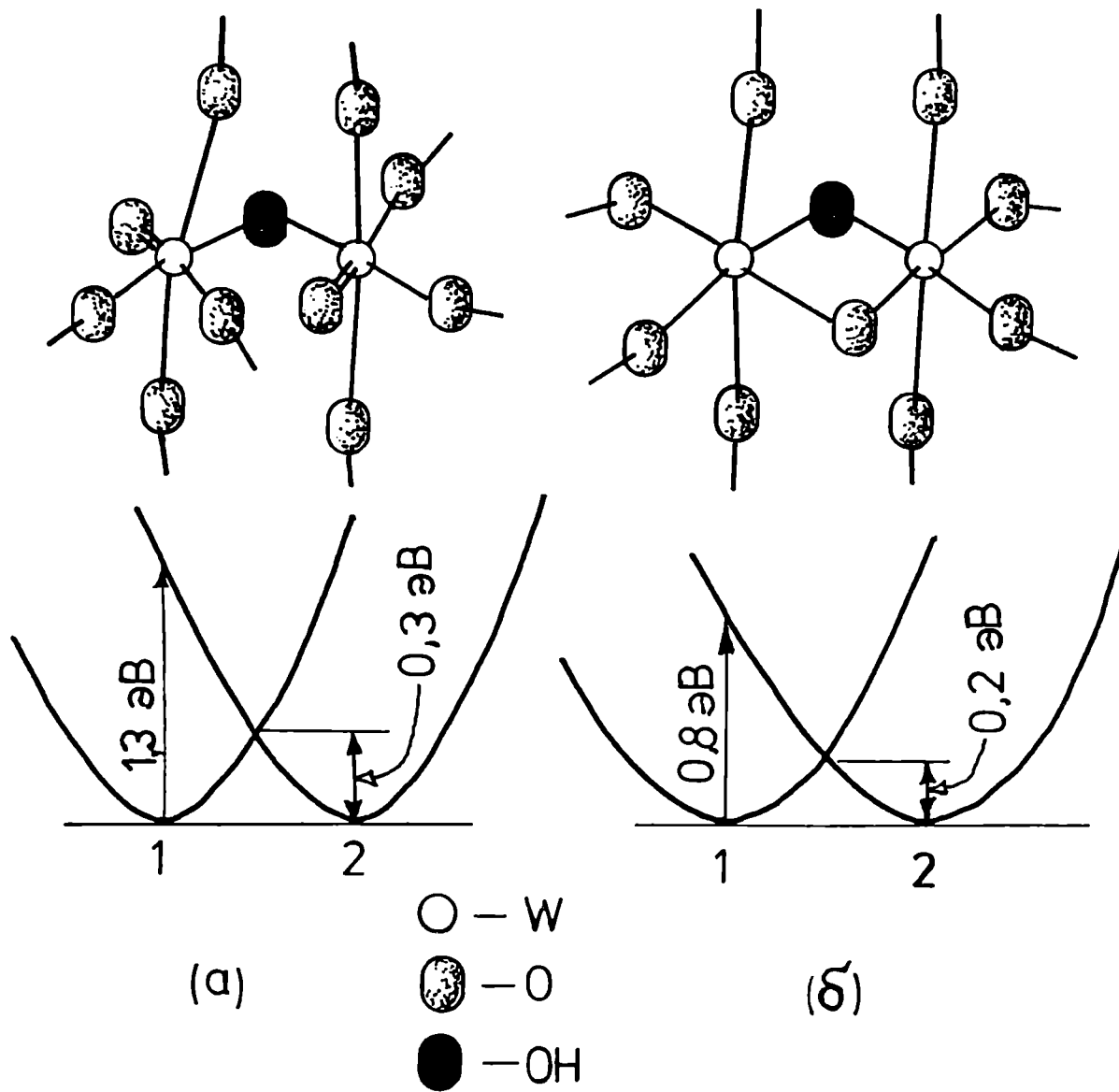


Р и с. 4.6. Спектры поглощения аморфной электрохимически окрашенной пленки триоксида вольфрама ($T_{\text{П}}=500 \text{ K}$) при разных температурах: 296 К (1); 180 К (2); 80 К (3) и разницы между ними.



Р и с. 4.7. Спектр поглощения (1) и термомодулированного поглощения (2) аморфной электрохимически окрашенной пленки триоксида вольфрама.

описываемых одним и тем же механизмом поглощения и отсутствие прямой корреляции между результатами оптических и электрических измерений свидетельствуют о том, что локализация электронов не является следствием поляронного эффекта, а наличия статической деформации WO_6 -октаэдров, которая в случае аморфной и поликристаллической пленок обуславливает характерные для этих состояний глубины потенциальных ям. Следовательно, сдвиг максимума в сторону меньших энергий и уменьшение E_T при упорядочении аморфных пленок связан с изменением глубины потенциальных ям в конфигурационных координатах (рис. 4.8). Для наглядности на рис. 4.8 и в выражениях (4.10) и (4.12) принято, что $E_{I2} = 0$. В реальной ситуации E_{I2} может отличаться от нуля как в аморфном, так и поликристаллическом материале и иметь также какую-то дисперсию. Однако это не влияет на качественные выводы модели. На рис. 4.8 показаны два типа центров МППЗ: в кластерах аморфной пленки WO_3 (WO_6 -октаэдры сильно деформированы и содержат связь $W-O_k$) и на поверхности кристаллитов поликристаллической пленки или в упорядоченных местах больших по размеру кластерах аморфной пленки (более симметричные WO_6 октаэдры и поверхностные связи $W\langle O \rangle W$). Существование связей $W\langle O \rangle W$ на поверхности оксидов энергетически выгодно [205,206]. Кроме того, поверхностный кислород в таких связях обычно гидратирован и может быть представлен в виде гидроксила с ослабленной связью O-H [205,206] и п. 3.1).



Р и с. 4.8. Модель центров МПЗ:

- а) для аморфной пленки триоксида вольфрама;
 б) для поликристаллической пленки и для упорядоченных областей в аморфной пленки триоксида вольфрама.

4.2.3. Поглощение на носителях заряда в зоне проводимости

Как было показано в п. 3.2.2 и 3.3, в спектре свежеполученных и окрашенных разными способами упорядоченных пленок WO_3 появляется возрастающее в сторону меньших энергий поглощение в ближнем ИК районе спектра. Такое же поглощение характерно для кристаллического WO_3 при небольшом отклонении от стехиометрии. В случае кристалла это поглощение рядом автором [28, 31, 81, 186] объясняется поглощением на свободных носителях заряда. Для подтверждения такого предположения, как правило, используется сопоставление экспериментальной кривой поглощения с зависимостью типа $\alpha \sim \lambda^m$, где λ - длина волны света, а $1,5 \leq m \leq 3,5$ [207, 208]. Нами получено, что возрастающее поглощение в ближнем ИК районе спектра лучше всего описывается зависимостью $\alpha \sim \lambda^3$.

Как известно, [207], взаимодействие света с веществом описывается реальной и мнимой частями комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_2 = n \cdot k \quad ; \quad \epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad , \quad (4.13)$$

где $k = \alpha \cdot \lambda / 4\pi$ - коэффициент экстинкции; n - коэффициент преломления света. В классической теории Друде для них получаются выражения, описывающие резонансное поглощение света на зонных носителях заряда

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\frac{2\pi\tau c}{\lambda} \cdot \left(\frac{2\pi c^2}{\lambda^2} + \frac{1}{\tau^2}\right)} \quad ; \quad \epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\left(\frac{2\pi c^2}{\lambda^2} + \frac{1}{\tau^2}\right)} \quad , \quad (4.14)$$

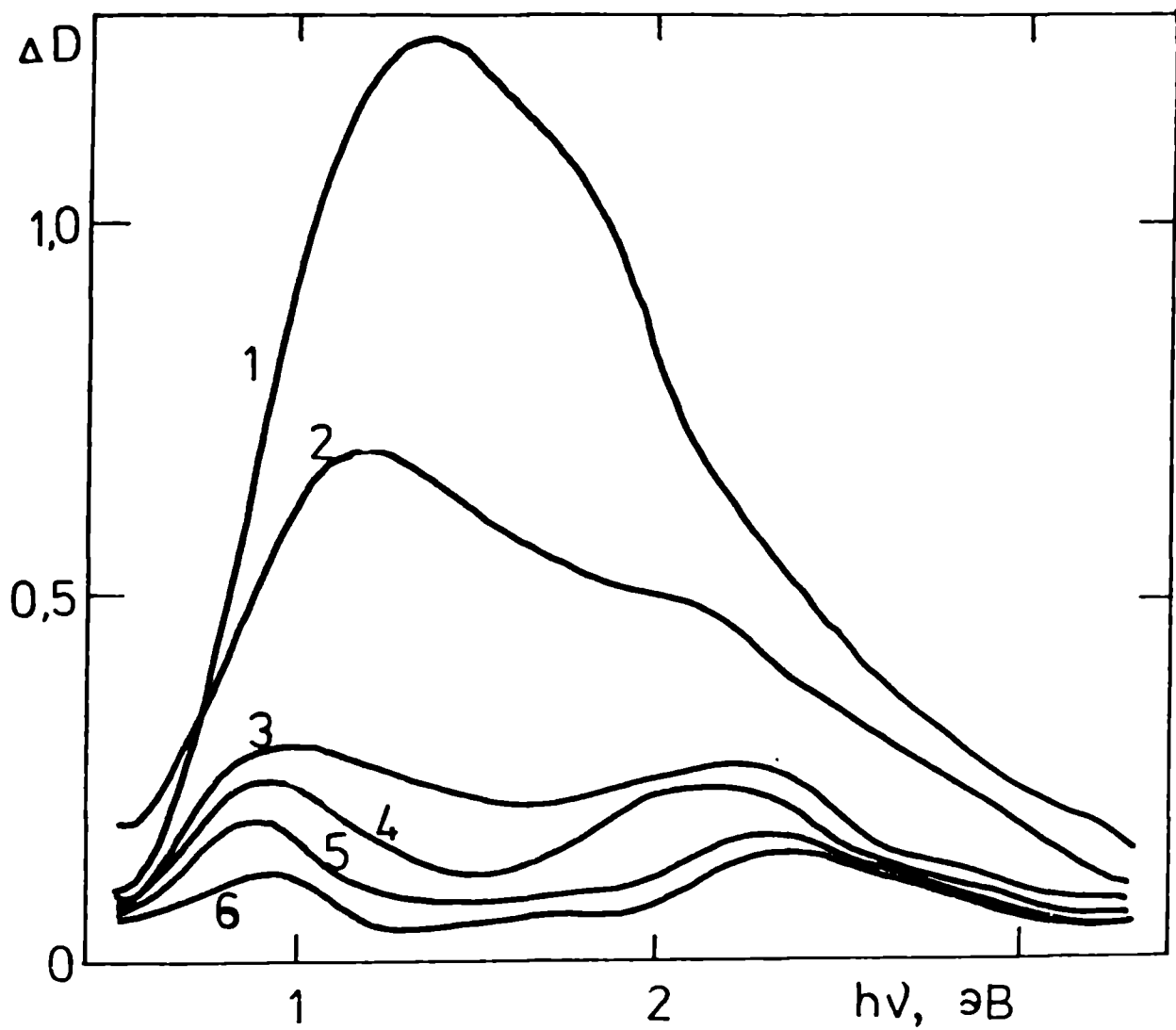
где ω_p - частота плазменного резонанса; τ - время релаксации. Эти величины связаны с эффективной массой m^* и подвижностью μ носителей

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^*} \quad ; \quad \tau = \frac{m^* \cdot \mu}{e} \quad (4.15)$$

где N – концентрация носителей в зоне проводимости; c – скорость света в вакууме; e – заряд электрона. Используя выражения (4.13)–(4.15) получаем классическую зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего света, т.е. $\alpha \sim \lambda^2$. Более подробный теоретический анализ показывает, что присутствие каких-либо механизмов рассеяния зонных носителей приводят к разным степенным зависимостям [207]. Так, при рассеянии на акустических фононах появляется зависимость типа $\alpha \sim \lambda^{1,5}$; при рассеянии на оптических фононах – $\alpha \sim \lambda^{2,5}$; а при рассеянии на ионизированных примесях – $\alpha \sim \lambda^{3,5}$ [207]. Наблюдаемое в нашем случае промежуточное значение $\alpha \sim \lambda^3$ может быть объяснено влиянием разных механизмов рассеяния одновременно (на оптических фононах и ионизированных примесях). Это вполне обоснованно, учитывая сильную электрон-фононную связь в триоксиде вольфрама и наличие дефицита кислорода (см. п. 1.1).

4.2.4. Поверхностные и объемные центры

При исследовании кинетики накопления центров окраски в аморфных пленках WO_3 (рис. 4.9) обнаружено, что в первый момент электроокрашивания появляется широкая асимметричная полоса поглощения с максимумом около 1,3 эВ. В дальнейшем растет поглощение в основном в районах 0,8–1,0 и 1,5–2,5 эВ. Наличие полосы с максимумом в районе 1,2–1,6 эВ характерно для аморфных пленок WO_3 , а полосы с максимумами в районе 0,8–1,0 эВ обычно появляются при окрашивании поликристаллических пленок WO_3 . Эти результаты показывают, что поглощение в этих районах характерно для менее и более упорядоченных пленок триоксида вольфрама. Появление аналогичных полос в спектре поглощения аморфной пленки WO_3 (рис. 4.9) показы-



Р и с. 4.9. Изменения оптической плотности электрохромного элемента на основе аморфной пленки триоксида вольфрама ($T_{\Pi} = 500$ К) во время электрохимического окрашивания на 1 по 6 секундах (кривые 1 – 6 соответственно).

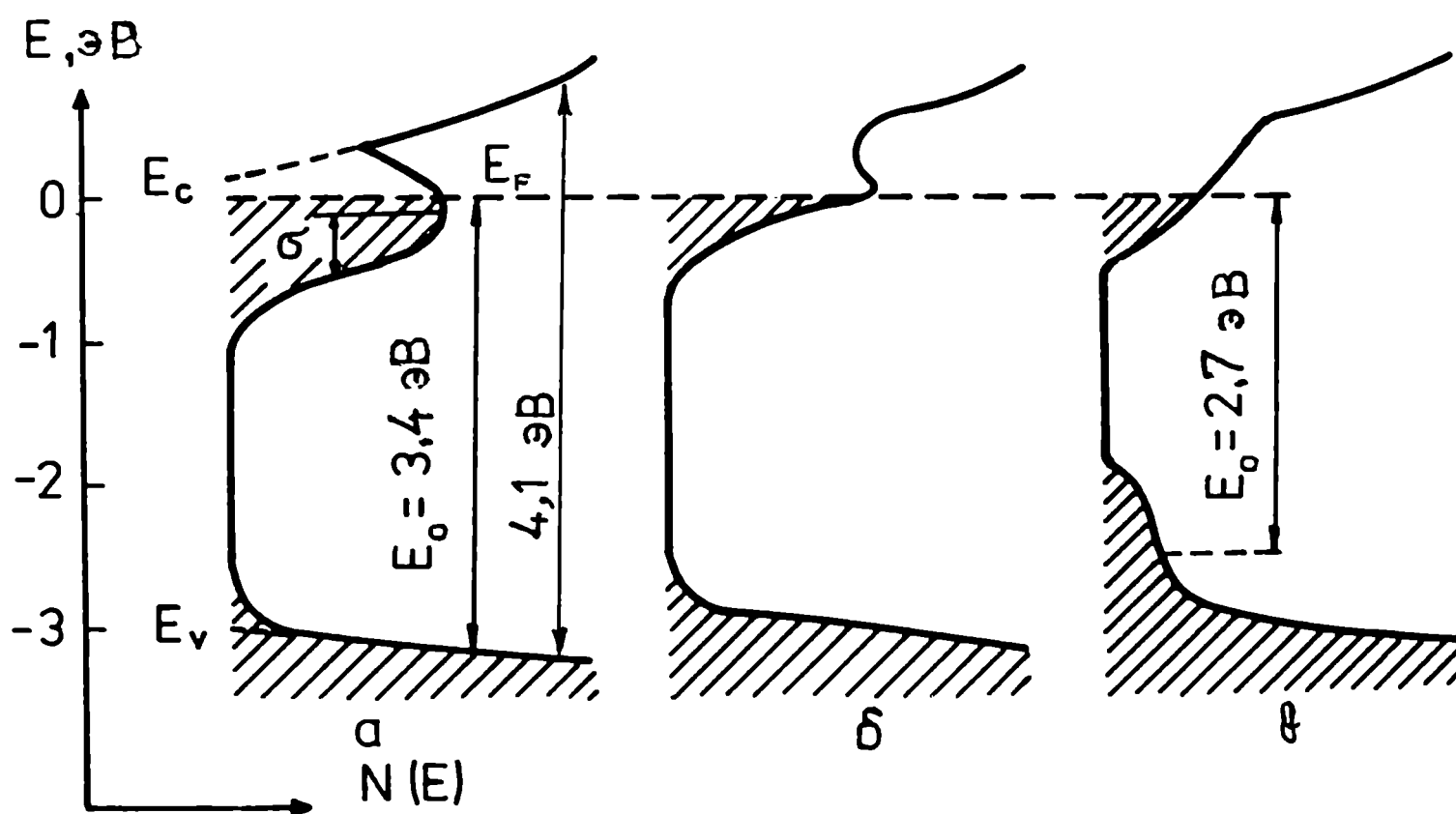
ваает, что в структуре аморфной пленки существуют менее и более упорядоченные области, а временной сдвиг их появления свидетельствует о том, что такими местами в структуре аморфной пленки могут быть поверхность (гидратированные кластеры WO_6 -октаэдров) и объем (сетка из связанных вершинами WO_6 -октаэдров) микрообластей. Следовательно, показанные на рис. 4.9 кривые отображают процесс накопления поверхностных и объемных центров окраски. Аналогичный процесс в случае более упорядоченных пленок WO_3 (рис. 3.26) приводит к возникновению в спектре поглощения слабо выраженной полосы с максимумом в районе 0,6–1,0 эВ на фоне возрастающего в сторону меньших энергий поглощения. Этот вывод подтверждается результатами исследования строения пленок, полученных при разных температурах (см. п. 3.1). При низких значениях T_{Π} полученные пленки имеют кластерное строение и в оптических спектрах доминирует поглощение, обусловленное поверхностными центрами. Повышение T_{Π} приводит к упорядочению структуры пленок и соответственно в спектрах поглощения доминируют особенности, характерные объемными центрами. Естественно предполагать, что процесс окрашивания начинается на поверхности микрообластей в объеме пленки и в дальнейшем перемещается в глубь объема микрообластей, т.е. в начале образуются поверхностные центры, а потом – объемные. Это доказывает наблюдаемый временной сдвиг появления поверхностных и объемных центров (рис. 4.9), а также кинетические исследования накопления центров окраски в твердотельных электрохромных системах на основе пленок WO_3 (см. дальше – п. 5.2). В конце следует отметить, что за поглощение в районе 1,5–2,5 эВ, появляющийся в последующих моментах окрашивания пленки WO_3 (рис. 4.9), могут быть ответственны многоэлектронные центры (сравните с многоэлектронно-восстановленными спектрами полианионов вольфрама – п. 1.2.1.2).

4.3. Модель плотности электронных состояний

На основе исследования структурных и оптических свойств пленок WO_3 с разной упорядоченностью (см. главу 3) можно построить модель плотности состояний, учитывающую основные экспериментальные результаты. Перечислим эти результаты, связывая их с особенностями в плотности состояний.

Неупорядоченность аморфных пленок WO_3 приводит к образованию "хвосты" локализованных состояний на верхнем краю валентной зоны (рис. 4.10, а). Сильная деформация WO_6 -октаэдров (из-за присутствия короткой связи $W-O_k$) способствует локализацию низших состояний 5d-зоны проводимости. Следовательно, благодаря огромному числу таких состояний (1/3-2/3 от всех октаэдров - см. п. 3.1), следует ожидать появления отдельной зоны локализованных состояний в запрещенной щели (под дном зоны проводимости). Окрашивание аморфной пленки любым способом не меняет ее структуру и ведет к постепенному заполнению зоны локализованных состояний электронами. Оптические переходы перед краем фундаментального поглощения в таком случае будут сопровождаться переносом электронов от заполненных состояний на соседние пустые состояния (внутризонное поглощение). Если заполнение состояний осуществляется выше максимума плотности состояний (ситуация на рис. 4.10, а), то с увеличением заполнения (степени окрашивания) максимум полосы поглощения будут перемещаться в сторону больших энергий (см. уравнение (4.12) и рис. 3.23), а если ниже - наоборот (сравните рис. 4.4 и рис. 1 в [192]).

Начало КФП в аморфной пленке WO_3 в районе энергий 3,1-3,4 эВ описывается экспоненциальной зависимостью и образовано переходами от локализованными состояниями в валентной зоне на локализованные состояния под зоной проводимости [109, 209].



Р и с. 4.10. Модель плотности электронных состояний разно упорядоченного окрашенного триоксида вольфрама: а - аморфная пленка; б - поликристаллическая пленка; в - кристалл.

Выше экспоненциального участка КФП наблюдаемый квадратичный край в районе энергий 3,4–3,7 эВ объясняется переходами с делокализованными состояниями валентной зоны на локализованные состояния под зоной проводимости. Следующий переход при 4,1 эВ является общим как для аморфной пленке WO_3 так и для кристалла WO_3 и характеризует расстояние между первым максимумом в валентной зоне и делокализованными состояниями в зоне проводимости (рис. 4.10, а, б, в).

Упорядочение структуры аморфной пленки WO_3 с последующим исчезновением коротких $W-O_k$ связей и симметризацией WO_6 -октаэдров ведет к сужению зоны локализованных состояний под зоной проводимости, к уменьшению локализованных состояний на верхнем краю валентной зоны и к появлению в этой области делокализованных состояний, образованных перекрытием $2p\pi^+$ -орбиталей кислородных лигандов (рис. 4.10, б). Последние определяет наблюдаемый КФП в кристалл WO_3 при 2,7 эВ (рис. 4.10, в).

Сдвиг КФП в сторону больших энергий при окрашивании аморфных и кристаллических пленок WO_3 в настоящей модели объясняется действием кулоновского отталкивания введенных электронов (количество их порядка 10^{20} см^{-3}), что вызывает увеличение средних энергетических расстояний между соответствующими точками плотности состояний.

4.4. Выводы

1. По механизму поглощения света центры окраски наведенного и собственного поглощения в WO_3 делится в 1) локализованные внутрицентровые; 2) локализованные межвалентные; 3) делокализованные, а с точки зрения строения тонких пленок WO_3 - на поверхностные и объемные.

2. Центрами окраски в WO_3 характерно следующее атомарно-электронное строение: 1) локализованные внутрицентровые переходы осуществляются в сильно деформированных WO_6 -октаэдрах с одной короткой связью $W-O_k$; 2) локализованные межвалентные переходы осуществляются с переносом заряда между двумя соседними деформированными WO_6 -октаэдрами (эти центры являются поверхностными и в зависимости от структуры пленки WO_3 (аморфной или кристаллической) обладают двумя устойчивыми состояниями: в виде пары сильно деформированных октаэдров с немостиковыми связями и в виде пары частично-симметричных октаэдров для аморфных и кристаллических пленок соответственно); 3) делокализованные зонные носители заряда с характерным поглощением наблюдаются в кристаллах WO_3 , для реализации этого механизма поглощения света необходима хорошая зона проводимости.

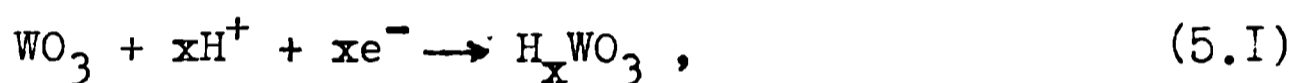
3. Связывание оптических характеристик тонких пленок WO_3 с их строением позволяет выдвинуть модель плотности электронных состояний WO_3 , согласно которой наблюдаемый при упорядочении аморфной структуры сдвиг в сторону меньших энергий максимума полосы наведенного поглощения и КФП связан соответственно с увеличением перекрытия между $5d t_{2g}$ -орбиталями соседних атомов вольфрама (уменьшение энергии термической активации) и с появлением перекрытия между $2p \pi^+$ -орбиталями кислорода (образование не прямых переходов).

Г Л А В А 5

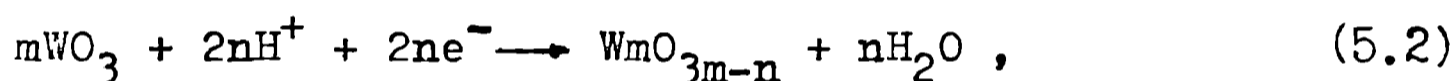
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ЦЕНТРОВ
ОКРАСКИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА5.1. Реакции окрашивания и процесс образования
электрохромных центров окраски

Для объяснения процесса электроокрашивания тонких пленок триоксида вольфрама предложены разные механизмы. Окрашивание WO_3 связывают с образованием:

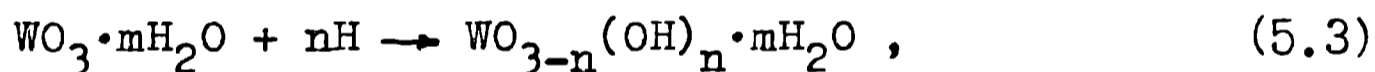
1) водородовольфрамовой бронзы (ВВБ) [142, 211, 212]:



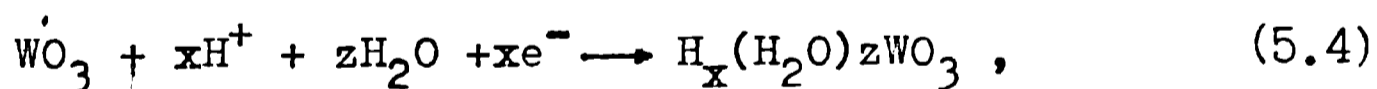
2) нестехиометрического оксида вольфрама [166, 167]:



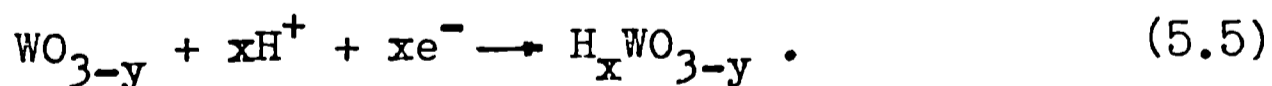
3) нестехиометрического гидрата оксида вольфрама [96, 213]:



4) подобного бронзам гидрата триоксида вольфрама [182]:



5) ВВБ нестехиометрического оксида [141]:

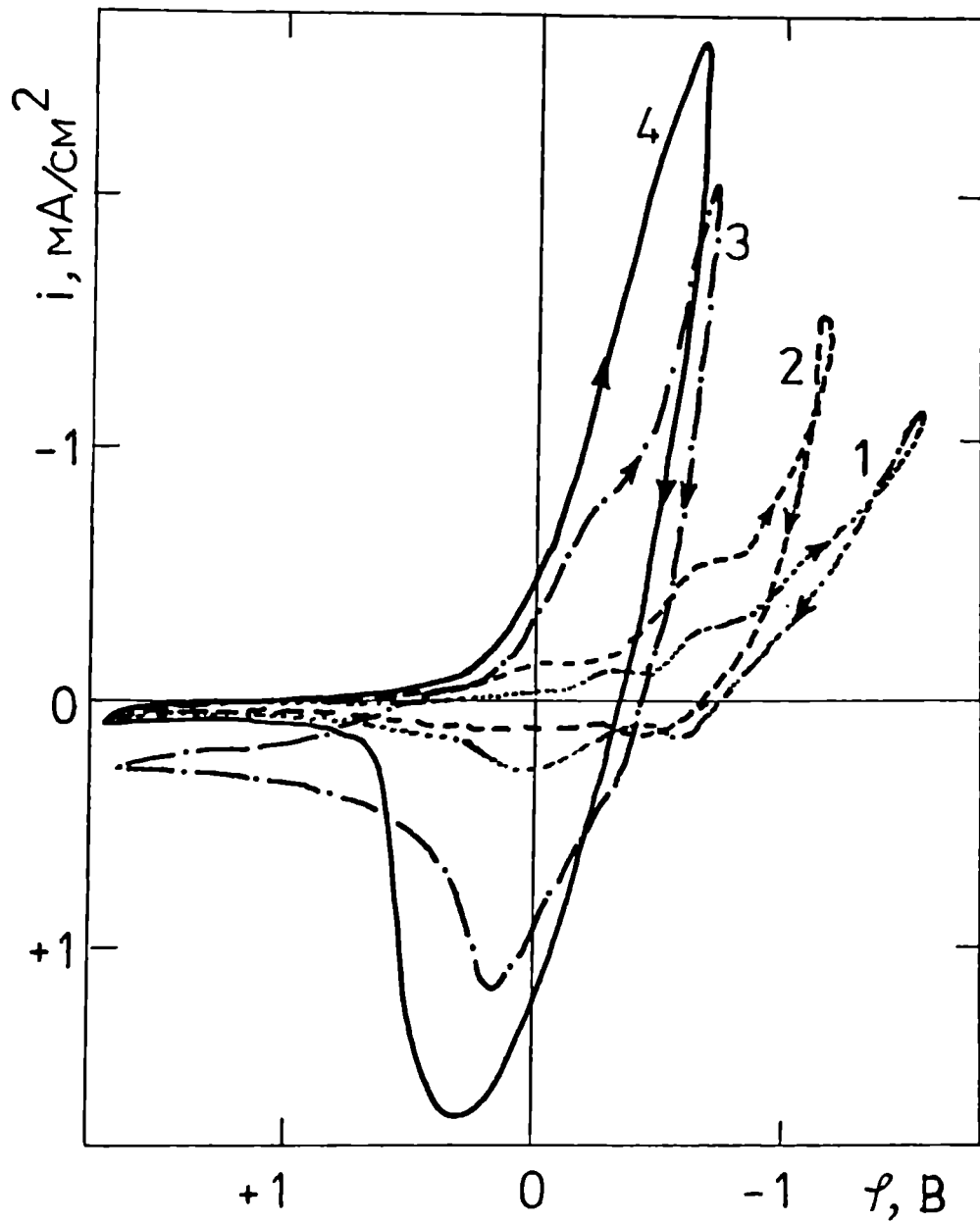


Традиционные методы исследования (оптические, электрические, резонансные, структурные [96, 141, 142, 166, 182, 211-213]) не дали убедительных доказательств в пользу той или другой реакции, результатом которой в любом случае является окрашенное в синий цвет соединение. Но синяя окраска электроокрашенных пленок не является чем-то необычным. Известен целый ряд вольфрам-кислородных соедине-

ний, характеризующихся интенсивной синей окраской, например, "вольфрамовая синь" [55], восстановленные анионы поливольфрамов [134, 136, 214], вольфрамовые бронзы щелочных металлов M_xWO_3 ($0 < x \leq 0,2-0,3$) [28]. Уже ранее было обнаружено свойство триоксида вольфрама приобретать синюю окраску в реакциях с атомарным водородом [167, 215, 216]. Базируясь на результатах проведенных нами экспериментов и обширном литературном материале, в этой главе нами предпринята попытка ответить на вопрос о более вероятном механизме электроокрашивания пленок WO_3 и особенностях этого процесса в твердотельной электрохромной системе (ЭХС).

5.1.1. Восстановление оксидов вольфрама

При катодном восстановлении стехиометрических и нестехиометрических кристаллов оксида вольфрама на потенциодинамических кривых (рис. 5.1, кривые 1 и 2 соответственно) наблюдаются максимумы в районе значений потенциала от $-0,2$ до $-0,6$ В (здесь и далее в п. 5.1.1 значения потенциала приведены относительно насыщенного каломельного электрода). Рентгеноструктурные исследования [217] показывают, что при величинах катодных потенциалов $-0,02 - -0,03$ В на поверхности кристаллов образуется орторомбическая бронза $H_{0,11}WO_3$ синего цвета, а при более высоких значениях потенциала – тетрагональная ($H_{0,33}WO_3$) и даже кубическая ($H_{0,5}WO_3$) бронзы. Этим обусловлено появление указанных выше максимумов на потенциодинамической кривой. Во время обратного катодного и анодного процессов на рассматриваемых потенциодинамических кривых появляются максимумы при $-0,15$ и $+0,1$ В, соответствующие окислению образовавшейся в катодном процессе ВВБ, т.е. электрохимическая реакция образования ВВБ в кристаллах является обратимой. Можно отметить некоторую особенность нестехиометрических оксидов WO_{3-y} : найдено



Р и с. 5.1. Потенциодинамические кривые кристалла WO_3 (1), нестехиометрического кристалла WO_{3-y} (2), кристаллической пленки WO_3 (3) и аморфной пленки WO_3 (4).

[218], что во время первого катодно-анодного цикла поверхность кристалла вначале окисляется, а затем при катодном процессе идет процесс образования ВВБ.

Потенциодинамическая кривая поликристаллической пленки WO_3 (рис.5.1, кривая 3) при катодной поляризации характеризуется пологим максимумом в районе 0 - -0,3 В, который, как и в случае монокристаллов, связан с образованием ВВБ на поверхности кристалликов. В анодном процессе (максимум тока при +0,15 В) ВВБ окисляется. Большие токи по сравнению с монокристаллом при одних и тех же значениях потенциала обусловлены большей общей поверхностью кристалликов. Катодный процесс начинается образованием ВВБ на поверхности кристалликов, этому способствует также облегченная диффузия водорода по межзеренным границам [81,219]. В дальнейшем водород диффундирует в объем кристалликов и образует ВВБ. На поверхности ВВБ более нестабильна (по сравнению с объемной), поэтому начало анодной поляризации характеризуется быстрым увеличением тока обратной полярности.

Сходство потенциодинамической кривой аморфной (рис.5.1, кривая 4) и поликристаллической (рис.5.1, кривая 3) пленок указывает на то, что электрохимическое восстановление аморфной тонкой пленки WO_3 также связано с образованием ВВБ. Сходство с поликристаллом обусловлено особенностями строения аморфных пленок. Наличие пор в объеме пленок обеспечивает развитую эффективную поверхность, которая намного больше геометрической. Это обеспечивает протекание токов большой плотности. Адсорбированная в порах вода обеспечивает высокий коэффициент диффузии протонов [181]. Этими факторами обеспечивается образование ВВБ вначале на поверхности, а затем - в объеме материала, который, как и поликристалл, построен из связанных вершинами WO_6 -октаэдров. Учитывая нестехиометрию и гетерогенное строение аморфных пленок WO_3 (см.п.3.1), можно заключить,

что реакции 5.3-5.5 отражают разные аспекты строения этих пленок, а образовавшийся продукт является аналогом ВВБ.

Следовательно, электрохимические исследования указывают на то, что продуктом электрохимического восстановления тонких пленок WO_3 является ВВБ, а не нестехиометрический оксид вольфрама. Против последней альтернативы говорят также следующие соображения. Образование нестехиометрического оксида маловероятно, поскольку получение синих оксидов с дефицитом кислорода возможно лишь в жестких восстановительных условиях: в атмосфере водорода при температурах выше 700 К [218]. В присутствии металлической платины триоксид вольфрама взаимодействует с водородом даже при 300 К, но в этом случае продуктом реакции является ВВБ [219]. Образование низших оксидов (реакция 5.2) в обычных условиях термодинамически невыгодна - теплота образования WO_{3-y} от WO_3 порядка -130 ккал/мол, а теплота образования H_xWO_3 - -6 ккал/мол [25-27].

Проведенный выше анализ показывает, что при электрохимическом восстановлении тонких пленок триоксида вольфрама наиболее вероятно образование водородовольфрамовой бронзы H_xWO_3 , а не нестехиометрических оксидов вольфрама.

5.1.2. Процесс окрашивания-обесцвечивания пленок WO_3 в твердотельной электрохромной системе (ЭХС)

В основу электрохромного эффекта в тонких пленках WO_3 положена обратимая электрохимическая реакция образования ВВБ. Учитывая электрохимическую природу эффекта, процессы окрашивания-обесцвечивания, осуществляемые сменой полярности управляющего напряжения в твердотельной электрохромной системе (ЭХС) на основе пленок WO_3 ($In_2O_3/WO_3/SiO_x/Au$) могут быть рассмотрены с этой точки зрения.

Перед этим вкратце рассмотрим свойства составляющих ЭХС:

1) слой In_2O_3 - полупроводник n-типа, имеет светопропускание до 90%, удельную поверхностную проводимость $10-100 \text{ С/см}^2$ и поликристаллическое строение;

2) пленка WO_3 - аморфная, пористая, содержит влагу, имеет протонную проводимость в пределах $10^{-6}-10^{-8} \text{ С/см}$ и электронную - $10^{-3}-10^{-8} \text{ С/см}$ (см. [220,221]);

3) пленка SiO_x - аморфная, пористая, содержит влагу (состав $\text{SiO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [222,223]), имеет высокую ионную и низкую электронную проводимость;

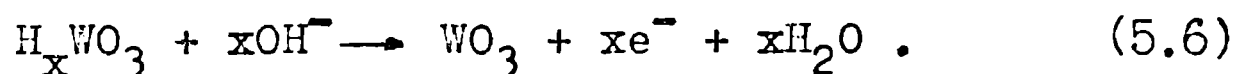
4) пленка Au - имеет токопроводящие свойства при толщинах 100 \AA , светопропускание 35%, лимитирует светопропускание всей ЭХС.

Относительно высокая электронная проводимость тонкой пленки WO_3 обеспечивает омический контакт между этой пленкой и слоем In_2O_3 [166,168]. Поэтому пленка WO_3 на In_2O_3 является одним электродом (электрохромным) ЭХС. Вторым электродом (противоэлектродом) служит пленка Au. С точки зрения электрохимии ток в такой цепи будет определяться свойствами обоих электродов. Состояние электрохромного электрода можно контролировать как оптически, так и электрически, а состояние противоэлектрода - только электрически. Поэтому для установления механизма функционирования твердотельной ЭХС необходимо проводить одновременные оптические и электрические исследования.

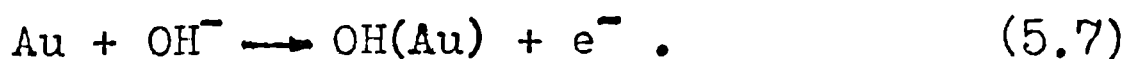
5.1.2.1. Потенциодинамические характеристики ЭХС

Форма вольтсветопропускных характеристик (ВПХ) и вольтамперных характеристик (ВАХ) (рис.5.2, кривые 1 и 2) свидетельствует о сложных электродных реакциях во время процессов окрашивания (прямой положительный ход ВПХ и ВАХ) и обесцвечивания (обратный положительный и прямой отрицательный ход ВПХ и ВАХ) ЭХС. Для выявления реакций, ответственных за появление максимумов на ВАХ ЭХС, проведены исследования ВАХ обоих электродов в протонном электролите (кривые А и Б на рис.5.2) [169,171].

Индикатором протекания реакции на электрохромном электроде $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ является обратимое изменение светопропускания ЭХС (кривая 1). Потенциодинамическая кривая электрода $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$, как уже было показано в п.5.1.1, отражает процесс образования (положительные токи на кривой А) и окисления (отрицательные токи) ВВБ. Окислению ВВБ согласно реакции (5.6) соответствует максимум тока ϵ при $-0,6$ В



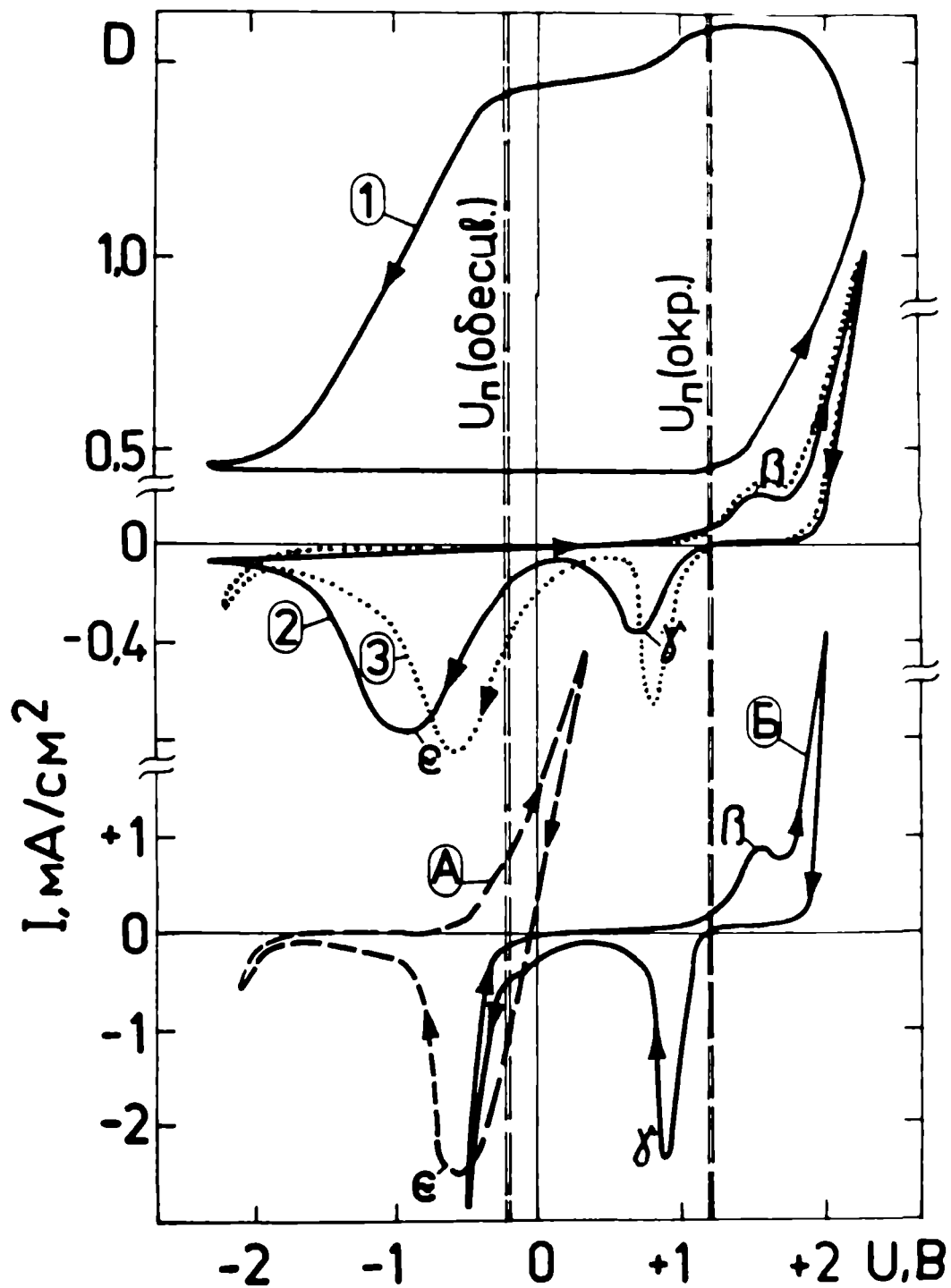
Для электрода Au (кривая Б на рис.5.2) начало положительного направления напряжения характеризуется нулевым током при изменении напряжения до $+0,8$ В. Это так называемая пассивационная область, во время которой на электроде Au образуется гидроксидный покров [171,224] :



В дальнейшем при $+1,0$ В ток возрастает. Это соответствует образованию гидроксидов золота [171] согласно реакции

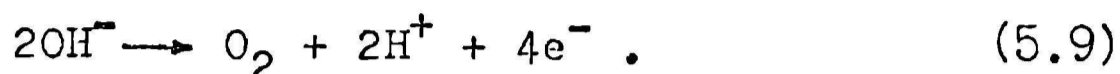


Образовавшиеся гидроксиды блокируют поверхность электрода Au, по-

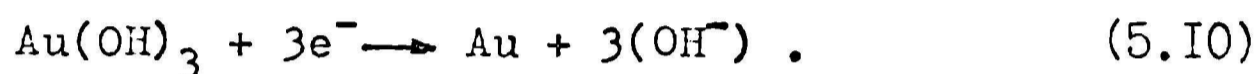


Р и с. 5.2. ВПХ (1) и ВАХ (2) твердотельной ЭХС, системы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SiO}_x/\text{Au}$, потенциодинамические кривые электродов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ и Au (5). Полярность напряжения соответствует электроду Au (кроме кривой А).

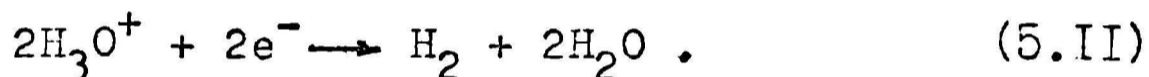
этому выше 1,2 В ток в цепи уменьшается и на потенциодинамической кривой появляется максимум тока β . При значениях напряжения выше 1,8 В начинается крутой прирост тока в цепи, который сопровождается выделением пузырьков газа (кислорода) на поверхности электрода Au [171]:



В обратном ходе положительного напряжения при +0,9 В появляется отрицательный максимум тока γ , который характеризует реакцию восстановления гидроксидов золота на поверхности электрода Au [171]:



После пассивирующей области (+0,7 ÷ -0,2 В) наблюдается крутой рост отрицательного тока, что сопровождается выделением водорода на электроде Au [171]:



Из рис.5.2 видно, что ВАХ ЭХС $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/0,1\text{n}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Au}$ (кривая 3) может быть получена суммированием потенциодинамических кривых обоих электродов: WO_3 на In_2O_3 (кривая А) и Au (кривая Б). Следовательно ВАХ этой системы отражает процессы, протекающие на обоих электродах в протонном электролите. Сходство ВАХ твердотельной ЭХС $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SiO}_x/\text{Au}$ (кривая 2) и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/0,1\text{n}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Au}$ (кривая 3) показывает, что особенности ВАХ твердотельной системы также обусловлены процессами соответствующих электродов в протонном электролите. Следовательно, пленка SiO_x в твердотельной ЭХС играет роль протонного твердого электролита. Исходя из этих представлений проанализируем процесс окрашивания-обесцвечивания твердотельной ЭХС.

При малых значениях окрашивающего напряжения отсутствие тока через ЭХС определяется пассивацией электрода Au (см.рис.5.2). При напряжениях выше порогового ($U_{\text{П}}$), соответствующего потенциалу

реакции образования гидроксидов золота, начинается реакция воды с электродом Au (разрядка ионов OH^-) и реакция протонов и электронов на электрохромном электроде. Об этом свидетельствует уменьшение светопропускания (кривая I) ЭХС. Дальнейший рост напряжения приводит к сильному возрастанию тока через ЭХС и интенсивному окрашиванию пленки WO_3 . Согласно реакции (5.9), это связано с выделением кислорода и с образованием протонов и электронов, участвующих в реакции окрашивания (5.1). Некоторое обесцвечивание ЭХС при обратном ходе окрашивающего напряжения связано с восстановлением гидроксидов золота согласно реакции (5.10). Этот процесс останавливается из-за ограниченных ресурсов исходных компонент реакции (5.10). Район $+0,4 - +0,1$ В, характеризующийся отсутствием тока, определен отсутствием каких-либо реакций на электроде Au. Дальнейшее обесцвечивание ЭХС начинается, когда напряжение достигает значения, при котором начинается выделение водорода на электроде Au (реакция 5.11). Образование максимума тока ϵ и последующее уменьшение тока через ЭХС определены свойствами электрохромного электрода: после обесцвечивания увеличивается сопротивление пленки WO_3 и ток начинает расти лишь при напряжениях выше 2,0 эВ, когда начинается реакция выделения кислорода на электрохромном электроде (реакция типа 5.9).

Следует отметить, что выделение кислорода и водорода при окрашивании-обесцвечивании твердотельной ЭХС приводит к потере воды, но в течение первых 10^4 циклов окрашивания-обесцвечивания это практически не влияет на скорости процессов, поскольку существует динамическое равновесие между адсорбированной в системе водой и окружающей атмосферой [171,225].

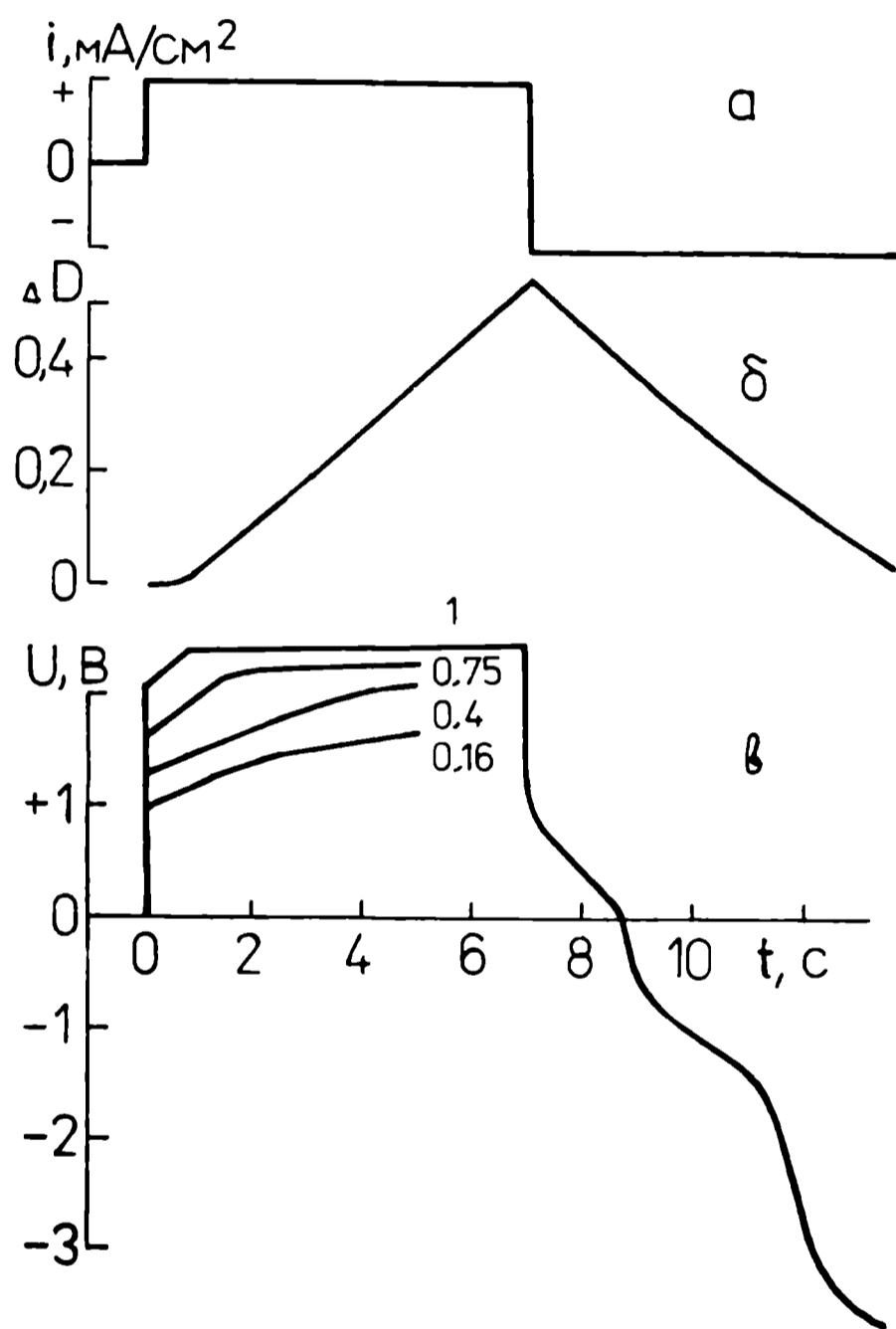
Из проведенного выше анализа процессов окрашивания-обесцвечивания следует, что такие важные функциональные параметры ЭХС как пороговые напряжения окрашивания и обесцвечивания определяются

электродными свойствами золота в протонном электролите, т.е. образованием гидроксидного покрова и его восстановлением (см. рис. 5.2). Вместе с этим золото играет принципиально важную роль в твердотельной ЭХС: реакции на электроде Au обеспечивают исходными компонентами (протонами и электронами) электрохромную реакцию.

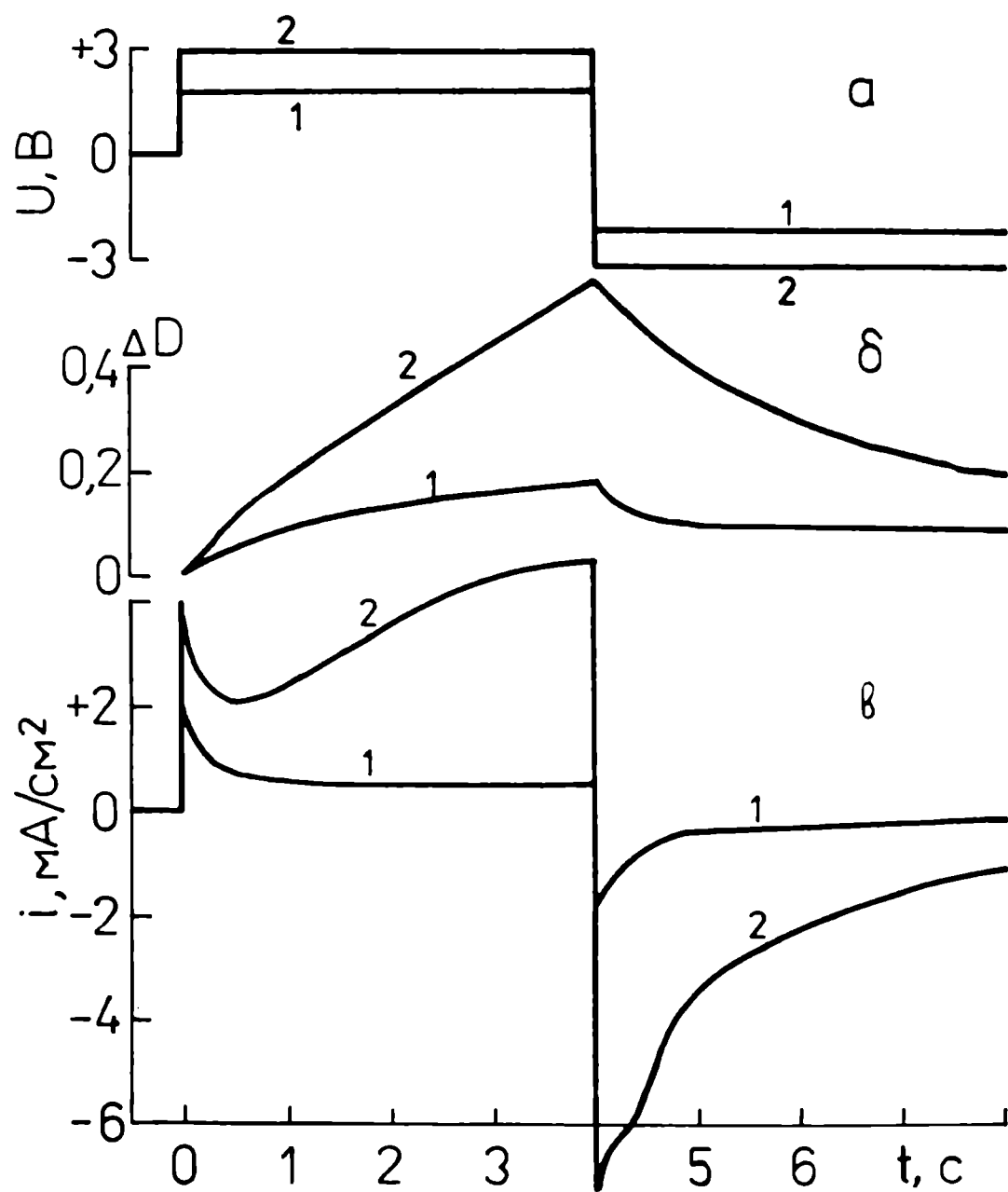
5.1.2.2. Переходные характеристики ЭХС

Управление ЭХС в режиме тока вызывает изменение её оптической плотности пропорционально времени, т.е. инжектированному заряду (рис. 5.3, б). Время установления постоянного напряжения зависит от амплитуды приложенного импульса тока (рис. 5.3, в) и определяется в начале реакцией (5.7) с последующим присоединением реакций (5.8), (5.9) и (5.1) [171]. Характерной особенностью реакции (5.7) является линейная зависимость возрастания падения напряжения на границе раздела SiO_x/Au со временем (кривые начального возрастания потенциала при разных плотностях управляющих импульсов тока - рис. 5.3, в). Из значения потенциала реакции (5.7) ($E_{\text{П}} \approx 0,3 \text{ В}$) и уравнения $E_{\text{П}} = 0,58 - 0,59 \cdot \text{pH}$ [226] можно оценить кислотность протонного твердого электролита SiO_x . Получено значение $\text{pH} \approx 1,5$, характерное для кислых (протонных) электролитов. Приложение импульса тока противоположной полярности выявляет три области стабилизации потенциала: около $+0,7$, $-1,0$ и $-3,0 \text{ В}$ (рис. 5.3, в). Эти значения потенциала коррелируют со значениями потенциалов начала реакций (5.10), (5.11)+(5.6) и (5.9) соответственно [171, 227].

На переходных характеристиках ЭХС при управлении в режиме напряжения (рис. 5.4) описываются двумя аналитическими выражениями. При амплитудах импульса напряжения до 2 В выполняется зависимость $i \sim t^{-1/2}$, а при амплитудах до 3 В - $i \sim t^{-1/2} + t^{1/2}$. Спад тока после



Р и с. 5.3. Временные характеристики ЭХС в режиме управления током: а - приложенный импульс тока; б - изменение наведенной оптической плотности; в - изменение напряжения (цифры у кривых обозначают амплитуды разных импульсов тока в mA/cm^2).

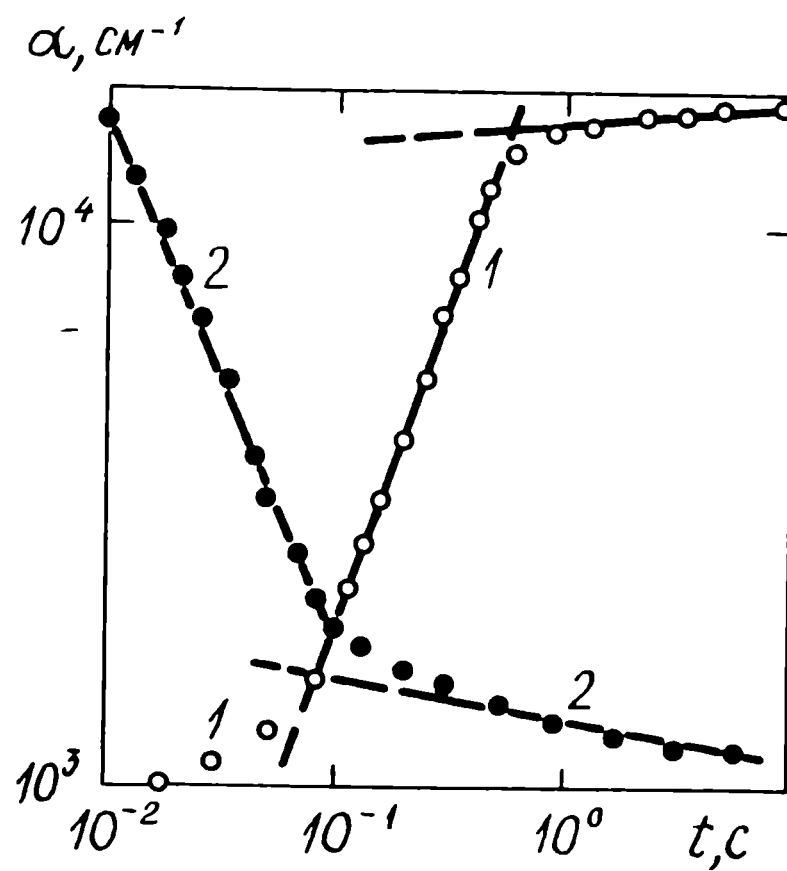


Р и с. 5.4. Временные характеристики ЭХС в режиме управления напряжением: а - приложенный импульс напряжения; б - изменение наведенной оптической плотности; в - изменение тока в цепи ЭХС (1 - величина импульса напряжения 2 В; 2 - величина импульса напряжения 3 В).

начального выброса при наличии постоянного напряжения ($i \sim t^{-1/2}$) характерен для процессов, скорость которых лимитирована диффузией носителей заряда [228]. В нашем случае ими являются реакции образования и окисления ВВБ (реакции 5.1 и 5.6 соответственно). Возрастание тока по закону $i \sim t^{1/2}$, начинающееся после предыдущего спада, можно объяснить переходом к реакции выделения кислорода на электрохромном электроде (5.II), которая протекает одновременно с электрохромной реакцией (5.I). Однако реакция (5.II), в отличие от электрохромной реакции (5.I), приводит к неэффективному использованию инжектированного заряда (не образует наведенные центры окраски).

5.2. Две стадии процесса окрашивания

На зависимостях индуцированного поглощения ЭХС от времени окрашивания и обесцвечивания (рис.5.5) можно выделить две стадии: быструю и медленную. Поскольку поглощение пропорционально концентрации центров окраски (выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера для соединений переходных металлов доказана [118]), то можно утверждать, что приведенные на рис.5.5 зависимости отражают изменения концентрации центров окраски. Поскольку продуктом реакции окрашивания является ВВБ, лимитирующей стадией процессов окрашивания и обесцвечивания может быть диффузия протонов. Исходя из этого проанализируем полученные зависимости. Предполагая, что в твердотельной ЭХС окрашивание имеет фронт (наличие четко выраженного фронта характерно для планарных электрохромных элементов системы $Me-WO_3-Me$ [229]), можно оценить коэффициент диффузии протонов во время быстрой стадии. Для разных пленок (отличающихся значениями T_{II}) получено значение коэффициента диффузии в пределах



Р и с. 5.5. Временные зависимости индуцированного поглощения ЭХС при окрашивании (1) и при обесцвечивании (2).

$10^{-6}-10^{-9}$ см²/с [181]. Этот результат коррелирует с данными, полученными в работе [230] для быстрой стадии восстановления порошка WO_3 водородом в присутствии платины и влаги, т.е. $D=7,6 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Для оценки коэффициента диффузии протонов медленной стадии можно воспользоваться приближенным решением уравнения диффузии для одномерного случая [231]:

$$D \approx \frac{L^2}{\pi t} \quad (5.12)$$

Время можно оценить по выходу временной зависимости оптической плотности на насыщение (точка, где начинаются отклонения от прямой). Размер микрообластей со строением, подобным кристаллическому WO_3 по оценкам, проведенным в п.3.1, составляет 40–200 Å. Используя эти значения, получаем коэффициент диффузии в пределах $10^{-12}-10^{-14}$ см²/с. Эти значения согласуются со значениями коэффициента диффузии в монокристаллах WO_3 и порошкообразном WO_3 ($10^{-11}-10^{-12}$ см²/с), полученными методом протонного магнитного резонанса [26,232].

Как было показано в главе 3, при окрашивании тонких пленок триоксида вольфрама образуются поверхностные и объемные центры окраски. На основе этих результатов можно сделать заключение, что появление быстрой и медленной стадии в процессах окрашивания-обесцвечивания связано с образованием (или исчезновением) поверхностных и объемных центров соответственно, и что приведенные на рис.5.5 кривые отражают изменение концентрации этих центров. Проведенные выше оценки коэффициента диффузии протонов подтверждают представление о том, что быстрая стадия связана с диффузией протонов по каналам адсорбированной в аморфной пленке WO_3 воды и образованием центров окраски на поверхности пор, а медленная – с диффузией протонов в объем материала WO_3 и образованием объемных центров окраски.

5.3. Взаимосвязь оптических и электрических параметров электрохромной реакции с эффективностью электроокрашивания

Как было показано в п.5.1.2, управление ЭХС возможно как напряжением, так и током. Но и в этом и другом случае причиной обратимого электроокрашивания системы является протекание тока, а следствием – изменение оптической плотности (ΔD) или коэффициента поглощения тонкой пленки WO_3 . Исходя из представления о механизме электроокрашивания как результата инжекции электронов и протонов, более общая причинно-следственная связь существует между инжектированным зарядом (ΔQ) и наведенной оптической плотностью.

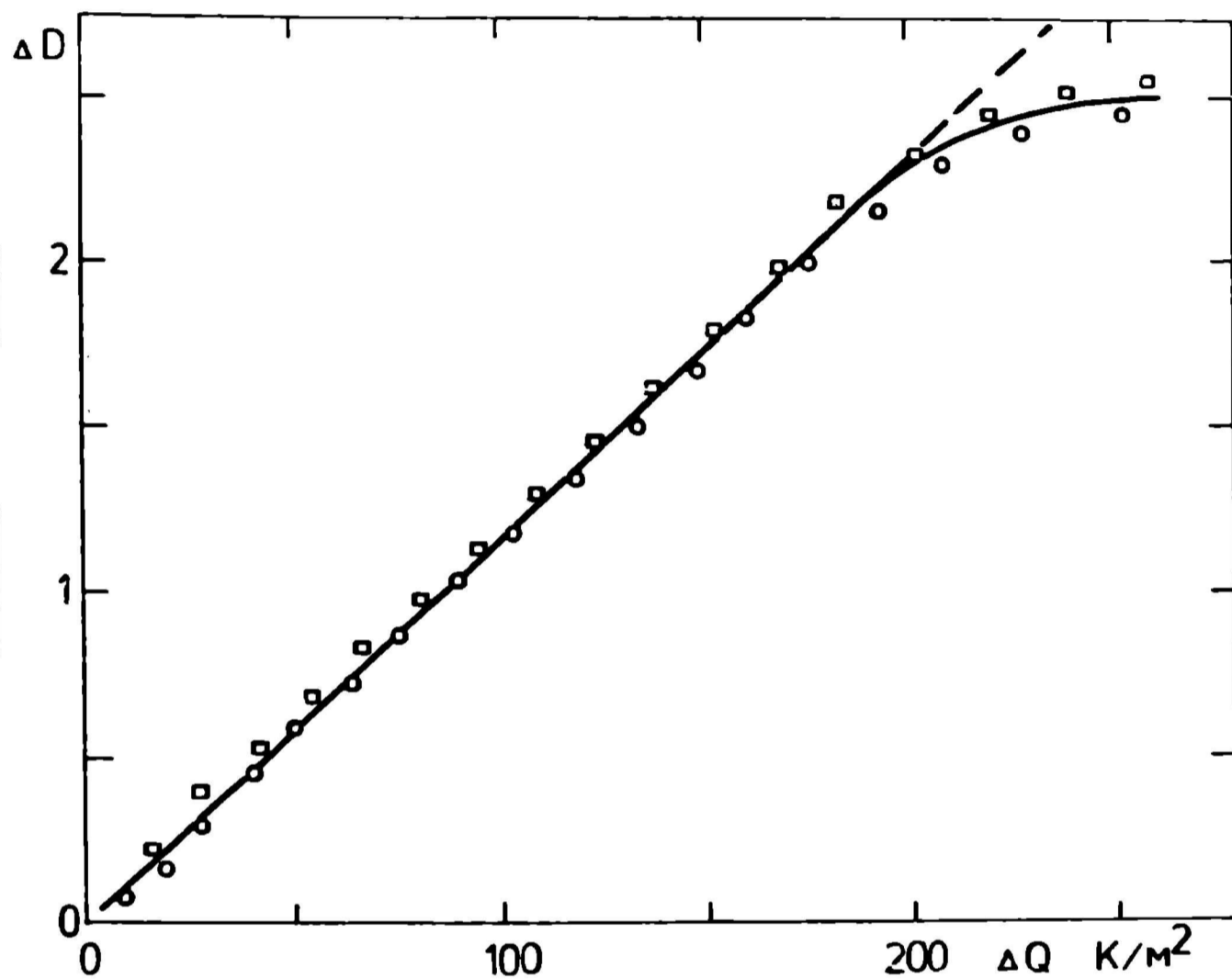
Именно эта взаимосвязь используется для сопоставления эффективности разных электрохромных материалов.

При исследовании твердотельных ЭХС на основе тонких пленок WO_3 обнаружено, что наведенное поглощение пропорционально инжектированному заряду (рис.5.6) согласно реакции (5.1):

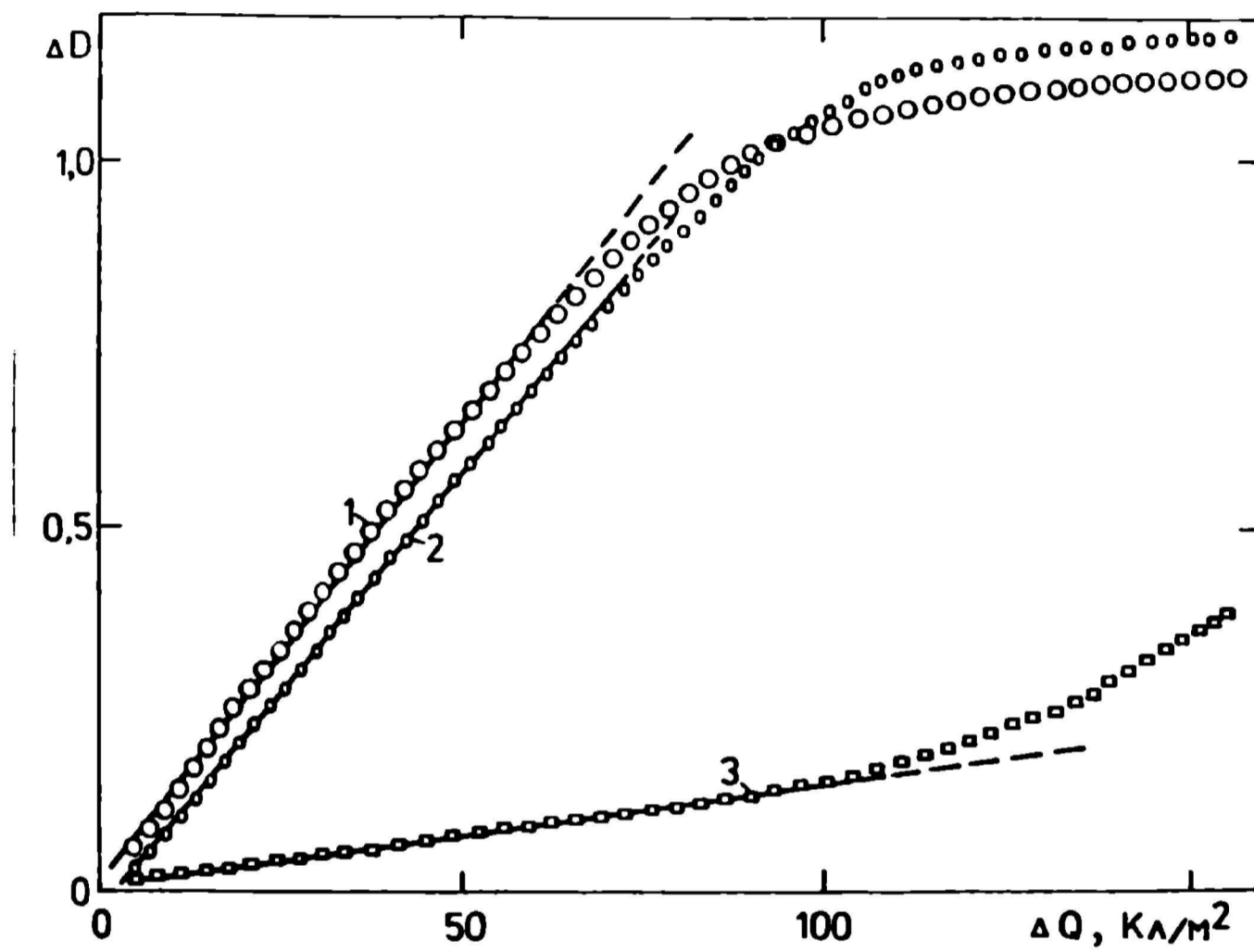
$$\Delta D = \eta \Delta Q, \quad (5.13)$$

где $\Delta Q = \int i dt$ – инжектированный заряд на единицу площади, а η – электрохромная эффективность. Совпадение кривых $\Delta D(\Delta Q)$, полученных при окрашивании и обесцвечивании (см.рис.5.6), показывает, что реакция (5.1) является полностью обратимой. Отклонение зависимости $\Delta D(\Delta Q)$ от прямой при $\Delta Q > 20 \text{ Кл/м}^2$ свидетельствует о том, что инжектированный заряд не образует центры окраски, а участвует в других реакциях, например, в газовыделении на электрохромном электроде (5.11).

Одинаковый наклон кривых 1 и 2 на рис.5.7 показывает, что управление ЭХС импульсами напряжения и тока характеризуются практически одинаковой электрохромной эффективностью, однако наведенная оптическая плотность при одних и тех же величинах инжектиро-



Р и с. 5.6. Зависимость оптической плотности ΔD в максимуме полосы наведенного поглощения от величины инжескированного заряда ΔQ при медленной развертке окрашивающего и обесцвечивающего напряжения (10 мВ/с).



Р и с. 5.7. Зависимость наведенной оптической плотности от величины заряда, прошедшего через ЭХС на основе аморфной (1,2) и поликристаллической (3) пленок WO_3 при окрашивании напряжением 3 В (1,3) и током $3,8 \text{ A/м}^2$ (2).

ванного заряда выше при управлении напряжением. Это связано с тем, что при управлении импульсами тока в начальный момент времени к электродам ЭХС прикладывается высокое напряжение, которое достаточно для протекания реакций газовой выделения (5.9) и (5.11).

При условии, что инжектированный заряд ΔQ полностью преобразуется в наведенные центры окраски, можно рассчитать концентрацию этих центров в единице объема (N):

$$N = \frac{\Delta Q}{e \cdot d} \quad , \quad (5.14)$$

где d – толщина окрашенной пленки, e – заряд электрона. Учитывая, что коэффициент поглощения α с оптической плотностью связаны выражением $\alpha = D/lge \cdot d$, зависимость (5.13) можно переписать в виде

$$\eta = \frac{\Delta D}{\Delta Q} = \frac{\Delta \alpha}{N} \frac{lge}{e} \quad , \quad (5.15)$$

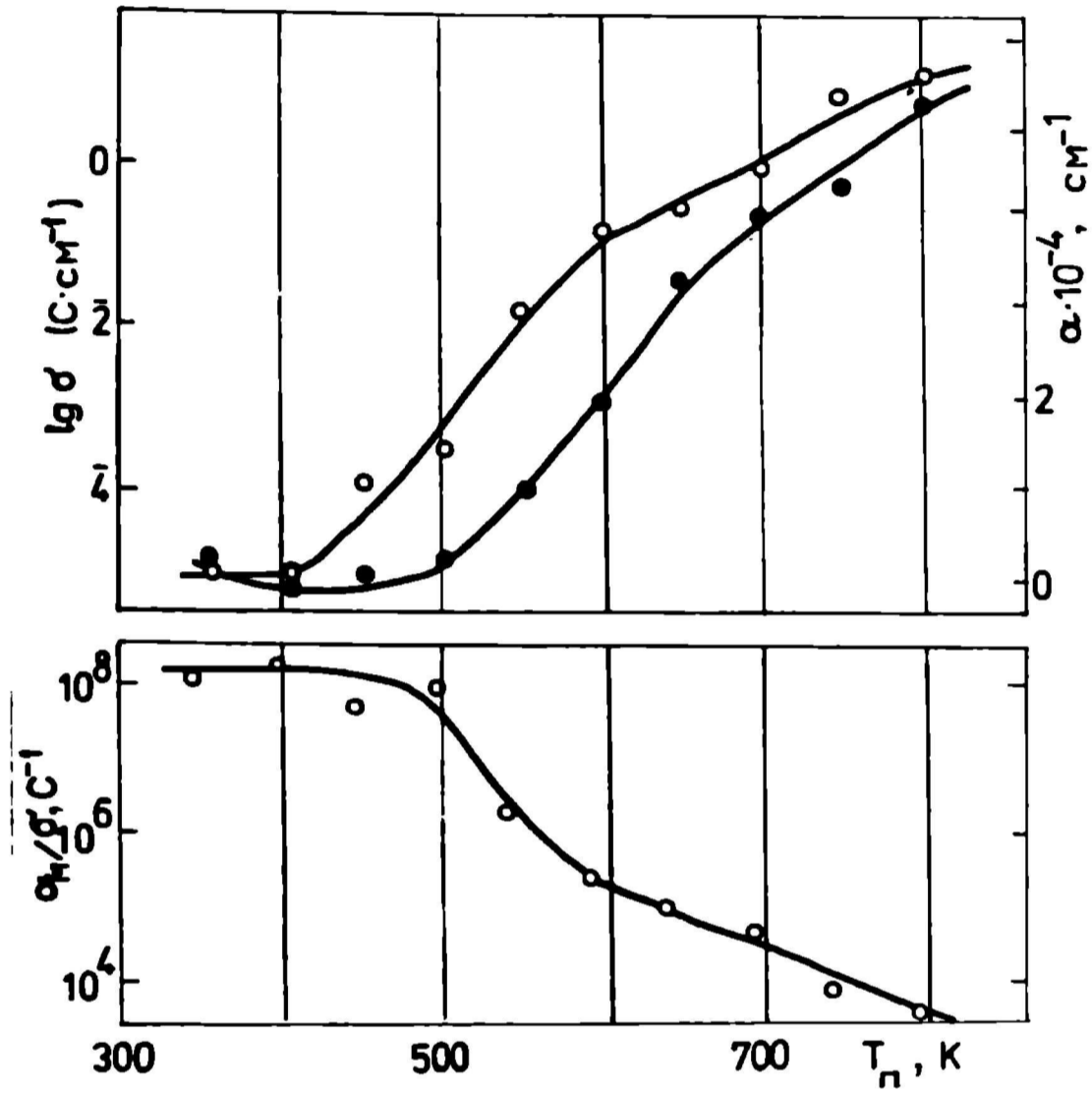
где отношение $\Delta \alpha/N$ характеризует сечение центра окраски γ :

$$\eta = \gamma \cdot \frac{lge}{e} \quad . \quad (5.16)$$

Для изменения оптической плотности аморфной пленки WO_3 на единицу необходима инжекция заряда порядка 100 Кл/м^2 (см. рис. 5.7). Исходя из этих значений, получаем сечение центра окраски $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 10^2 \text{ см}^2 / \text{Кл} \cdot lge \approx 0,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 0,5 \text{ \AA}^2$. Это соответствует площади круга с радиусом порядка радиусу $5d$ -волновой функции иона W^{5+} в WO_6 -октаэдре и согласуется с представлением о локализации инжектированных электронов преимущественно на $5d$ -орбиталях вольфрама. Аналогичный расчет для поликристаллической пленки дает значение $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 0,18 \cdot 10^2 \text{ см}^2 / \text{Кл} \cdot lge \approx 0,9 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 = 0,09 \text{ \AA}^2$. Полученное значение свидетельствует о том, что в поликристаллической пленке лишь каждый пятый элементарный заряд, прошедший через цепь ЭХС, участвует в образовании центра окраски. Можно указать на две причины, вызывающие меньшую электрохромную эффектив-

ность поликристаллических пленок WO_3 : меньшая по сравнению с аморфными пленками WO_3 эффективная поверхность и большая электронная проводимость [163,220]. Уменьшение поверхности ведет к уменьшению тока при одних и тех же значениях катодного потенциала и, в результате этого, к меньшему инжектированному заряду в одинаковые промежутки времени. Увеличение электронной проводимости, в свою очередь, приводит к преобладанию реакции газовыделения (5.II) над электрохромной реакцией образования ВВВ (5.I) при катодной поляризации пленки WO_3 [216].

Повышение T_{Π} во время получения пленок приводит к упорядочению их структуры; вместе с этим растет электронная проводимость пленок и собственное поглощение в ближнем ИК районе спектра [204], однако их отношение после достижения некоторого критического значения T_{Π} уменьшается (рис.5.8). Аналогичным образом уменьшается количество встроений в пленках воды, увеличивается их плотность и уменьшается электрохромная эффективность (см. [162,163,216] и рис.3.7). Это означает, что исходные оптические и электрические характеристики тонких пленок WO_3 (отношение α_m/σ) могут служить для предсказания их электрохромной эффективности. Исходя из этого, для получения высокоэффективных электрохромных пленок WO_3 следует выбирать такие технологические режимы, при которых получаемые пленки не имели бы собственной окраски, а их электронная проводимость была бы низкой (по крайней мере сопоставимой с ионной составляющей [163]).



Р и с. 5.8. Зависимости электропроводности (а), оптического поглощения в максимуме полосы (б) и их соотношения (в) тонких пленок WO_3 от температуры подложки при их осаждении.

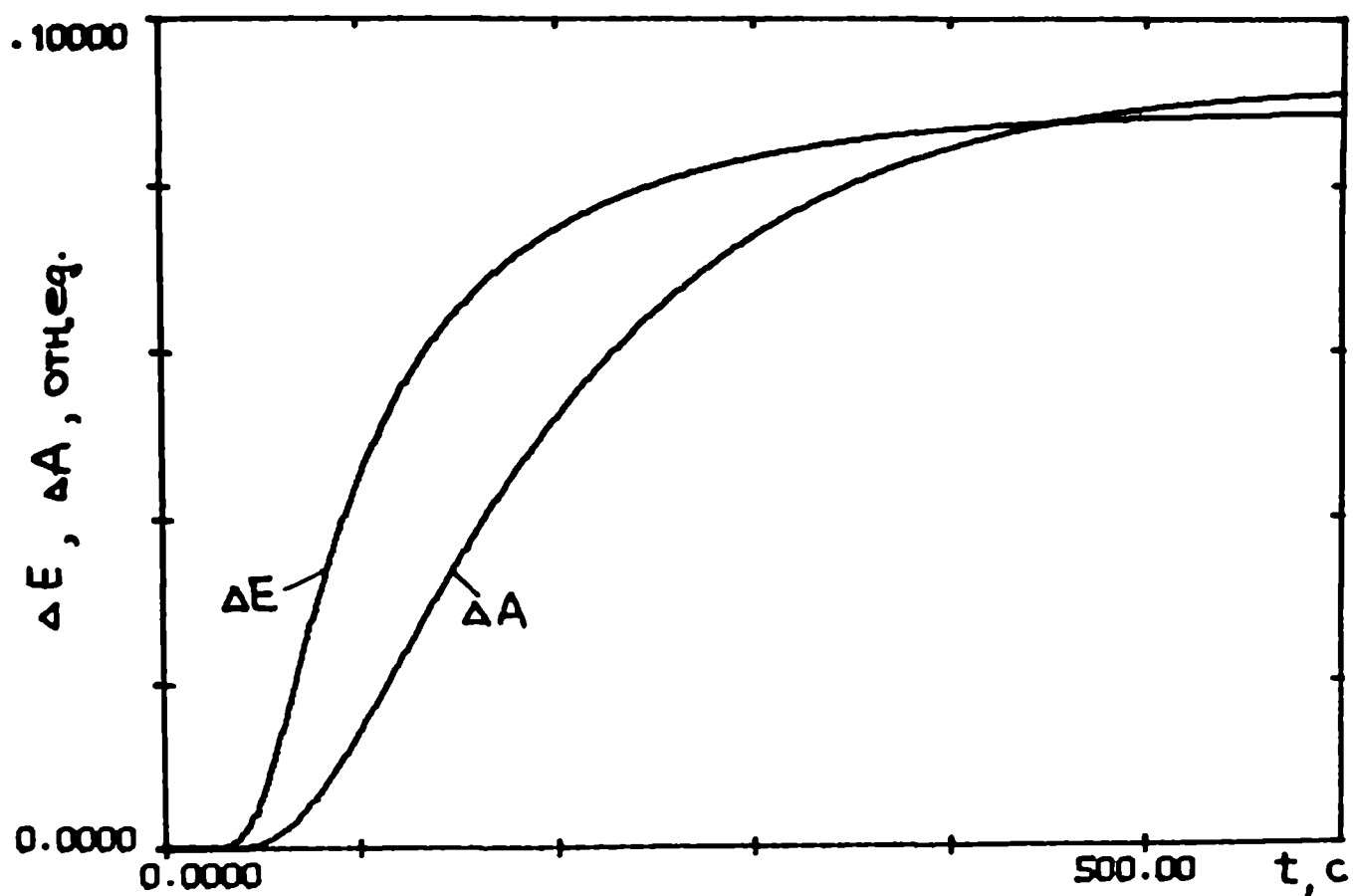
5.4. Использование хемихромной реакции в триоксиде вольфрама для контроля диффузионных свойств водорода в металлах

Свойство водорода внедряться в металлы или их сплавы используется в водородной энергетике при разработке накопителей водорода [186], а против этого явления ведет борьбу наука о коррозии [186]. В том и другом случае важной является проблема контроля присутствия водорода в металлах и определения параметров его диффузии. Решение этих с технической точки важных проблем тормозится из-за отсутствия удобных (не разрушающих) методов контроля. Так, единственным визуальным методом контроля присутствия водорода в металлах, из которых построены объемы с агрессивными средами, является ржавчина на внутренней поверхности объема. Однако для осуществления контроля требуется разборка конструкций.

Для исследования диффузионных свойств водорода нами предложен оптический (визуальный) метод контроля [233,234], основанный на образовании центров окраски в тонких пленках триоксида вольфрама в результате хемихромной реакции (реакция, сопровождающаяся изменением цвета реагирующих веществ) с атомарным водородом. Основным преимуществом этого метода является возможность контроля диффузионных свойств водорода без разборки конструкций (покрытие находится на наружной поверхности объема).

В качестве примера рассмотрим процесс диффузии водорода через палладиевую мембрану (200 мкм), с одной стороны частично покрытую пленкой триоксида вольфрама (детальное описание эксперимента см. в п.2.6).

Потенциал палладиевой мембраны зависит от концентрации водорода на регистрационной стороне мембраны $c(t)$ и, следовательно, меняется со временем (рис.5.9): после некоторого времени задержки



Р и с. 5.9. Нормированные зависимости потенциала на регистрационной стороне палладиевой мембраны ($\Delta\mathcal{U}$) и оптической плотности (ΔA) пленки WO_3 , нанесенной на регистрационную сторону мембраны, от времени после подачи импульса тока на генерационной стороне мембраны.

(t_b), определяемого диффузией водорода, начинает меняться, а затем достигает нового постоянного значения. При условии, что время генерации водорода t_0 значительно меньше времени диффузионного переноса водорода через мембрану, и что водород не уходит через регистрационную сторону мембраны, концентрация водорода на регистрационной стороне мембраны может быть определена в виде решения второго уравнения Фика [177]:

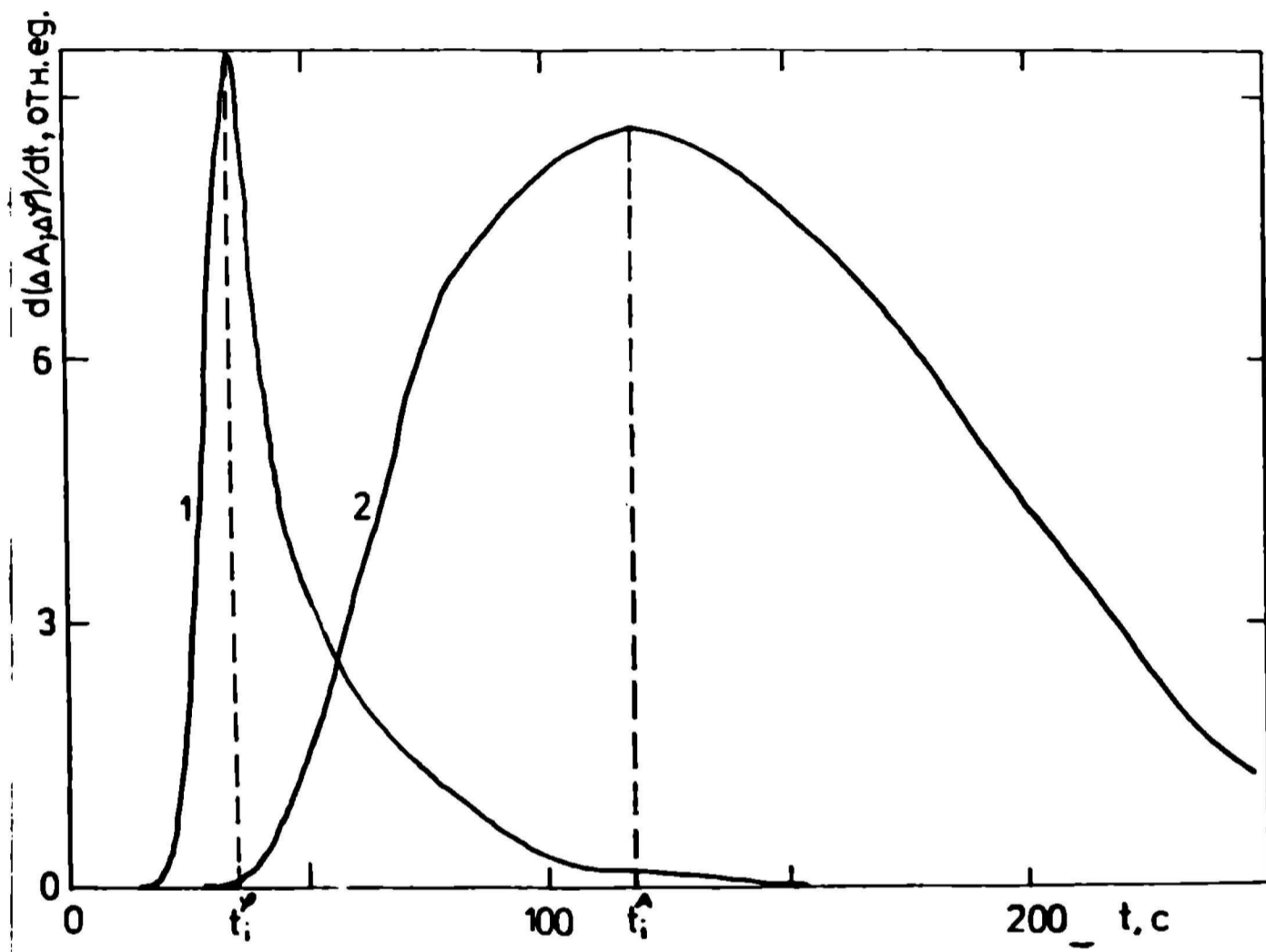
$$c(t) = c_0 + \Delta c(t) = c_0 + \frac{2Q}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \ell^2}{4Dt}\right] \right\}, \quad (5.17)$$

где c_0 - начальная концентрация водорода в палладиевой мембране, $Q = i_0 t_0 / F$ - количество выделяемого водорода, i_0 - амплитуда импульса тока, F - число Фарадея, D - коэффициент диффузии водорода в палладии, t - время, ℓ - толщина палладиевой мембраны. Используя (5.17), зависимость потенциала $\Delta \varphi$ от времени в соответствии с уравнением Нернста может быть записана в виде

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 + \frac{2Q}{c_0 \sqrt{\pi Dt}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \ell^2}{4Dt}\right) \right] \right\}, \quad (5.18)$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - температура. При малых изменениях концентрации водорода в палладии коэффициент диффузии можно оценить приближенно по времени запаздывания t_b , которое определяется по точке пересечения касательной к кривой $\Delta \varphi(t)$ в точке перегиба и оси абсцисс (см. рис. 5.9), а также по расположению точки перегиба (t_i) (т.е. по положению максимума первой производной кривой $\Delta \varphi(t)$ - см. рис. 5.10). Приближенно времена t_b и t_i можно получить из уравнения (5.18):

$$t_b \approx \frac{\ell^2}{16D} \quad ; \quad t_i \approx \frac{0,51 \ell^2}{6D} \quad . \quad (5.19)$$



Р и с. 5.10. Производные кривых $\Delta \varphi(t)$ и $\Delta A(t)$, используемые для определения времени t_i .

Зависимости типа (5.19) используются для приближенной оценки коэффициента диффузии водорода в палладии по кривой $\Delta\varphi(t)$.

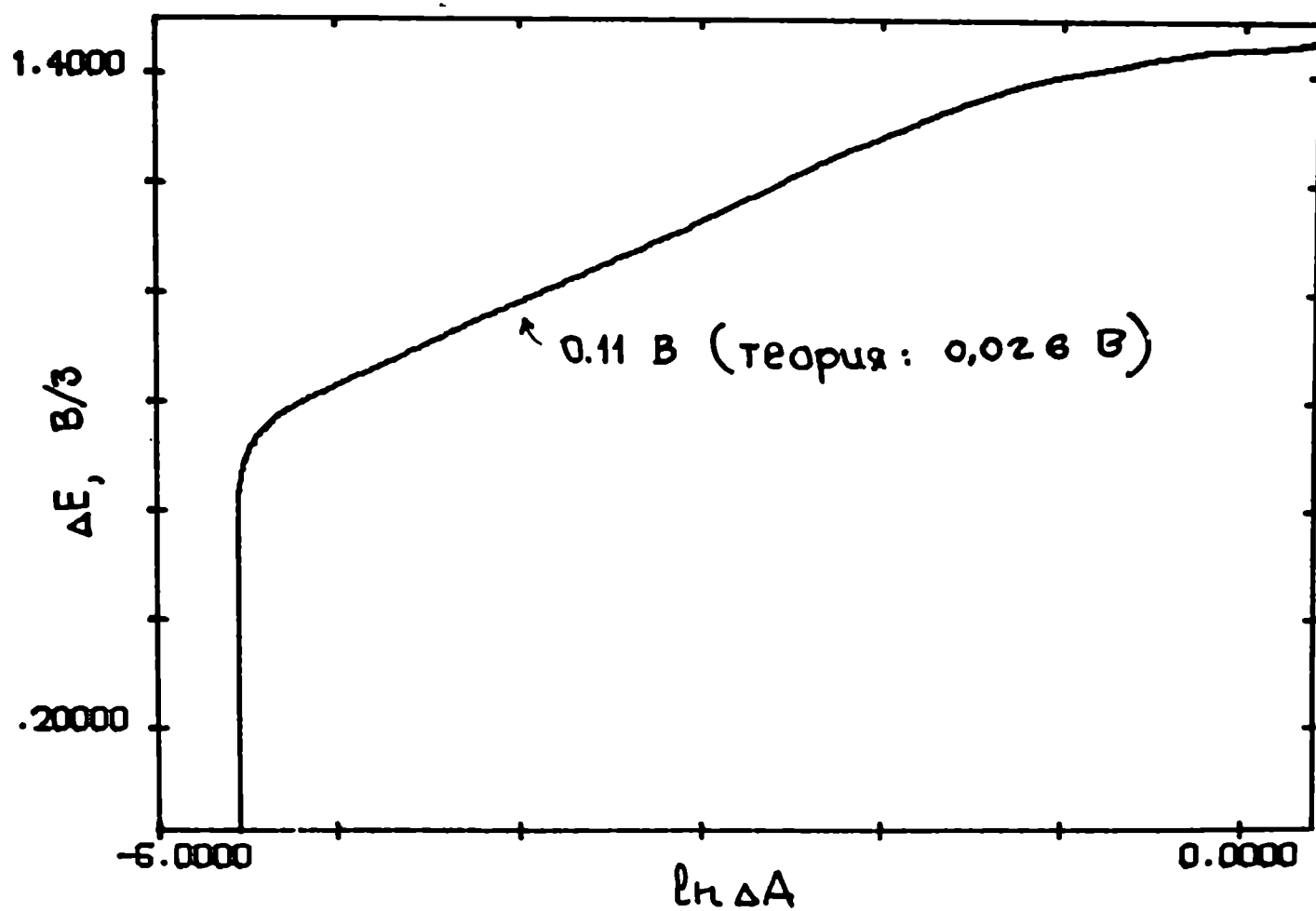
На зависимости оптической плотности пленки WO_3 , находящейся на регистрационной стороне мембраны, наблюдаются особенности (см. рис.5.9), аналогичные рассмотренным выше для потенциала: время задержки, нарастание, выход на насыщение. Очевидно, при определенных условиях зависимость оптической плотности от времени ($\Delta A(t)$) также можно использовать для изучения диффузионных свойств водорода в палладии, т.е. найти зависимости, аналогичные (5.18) и (5.19) и позволяющие определить начальную концентрацию и коэффициент диффузии водорода в палладии. Эти условия сводятся к выполнению закона Бугера-Ламберта-Бера относительно изменения поглощения в пленке WO_3 и к предположениям, что не существует потенциального барьера для перехода водорода из палладия в WO_3 и что скорость хемхромной реакции не лимитирует динамику изменения поглощения пленки WO_3 . Тогда временная зависимость поглощения будет определяться зависимостью концентрации водорода на поверхности раздела Pd/ WO_3 от времени:

$$\Delta A = \frac{4d\kappa Q}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \ell^2}{4Dt}\right] \right\}, \quad (5.20)$$

где κ - молярный коэффициент экстинкции окрашенного соединения H_xWO_3 , d - толщина пленки WO_3 . Из зависимостей (5.18) и (5.20) получаем

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln\left(1 + \frac{\Delta A}{\kappa c_0 d}\right). \quad (5.21)$$

В случае, если $\Delta A \gg \kappa c_0 d$, это уравнение описывает прямую в координатах $\Delta\varphi$, $\ln \Delta A$ (рис.5.11). По точке пересечения этой прямой с осью ординат можно определить начальную концентрацию водорода в палладии c_0 (получено, что $c_0 = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).



Р и с. 5. II. Зависимость потенциала $\Delta \mathcal{P}$ от логарифма оптической плотности ΔA , аппроксимируемая прямой при $\Delta \mathcal{P} \geq 0,4$ В (коэффициент корреляции прямой 0,971).

Из выражения (5.20) могут быть получены приближенные выражения для оценки характеристик времен, аналогичные полученным в случае потенциала

$$t_b \approx \frac{l^2}{19,8 \cdot D} ; \quad t_i \approx \frac{l^2}{10,9D} \quad (5.22)$$

Коэффициент диффузии водорода в палладии также можно определить, используя выражение (5.20) для конкретного момента времени или в виде усредненного по времени значения из наклона прямой в координатах $\ln(\Delta A \cdot t^{1/2})$, t^{-1} . Полученные значения коэффициента диффузии приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Значения коэффициента диффузии водорода в палладии, полученные оптическим методом

Метод расчета	D , см ² /с
Из наклона прямой в координатах $\ln(\Delta A \cdot t^{1/2})$, t^{-1}	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
Из t_b	$3,6 \cdot 10^{-7}$
Из t_i	$3,6 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы 5.1 видно, что полученные значения коэффициента диффузии водорода в палладии близки к значениям, полученным на основе выражения (5.19) для потенциала палладиевой мембраны $((3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с})$, а также совпадают со значением, полученным другими авторами [176].

5.5. Выводы к главе 5

1. Электрохимическая реакция восстановления триоксида вольфрама (в том числе и электрохромная реакция) является реакцией образования водородовольфрамовых бронз или её аналогов, а не реакцией образования нестехиометрического оксида вольфрама.

2. Электродные реакции в твердотельных электрохромных системах делятся на электрохромные реакции (на электрохромном электроде) и на реакции обеспечения реагентов электрохромной реакции (на противэлектроде). Независимо от протонного электролита (O_2 , I и раствор H_2SO_4 или гидратированная пленка SiO_x) окрашивание и обесцвечивание электрохромной системы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{электролит}/\text{Au}$ определяется одними и теми же реакциями электродов. Вид вольт-светопропускных и вольт-амперных характеристик, а также функциональные параметры (пороговые напряжения окрашивания и обесцвечивания, количество циклов окрашивания-обесцвечивания) твердотельной электрохромной системы на основе аморфных пленок триоксида вольфрама определяются электродными свойствами противэлектрода (Au).

3. Наличие двух стадий (быстрой и медленной) на кривых окрашивания-обесцвечивания электрохромных систем на основе тонких пленок триоксида вольфрама связано с накоплением (соответственно - исчезновением) центров окраски двух разных типов: поверхностных и объемных. Поверхностные центры (деформированные WO_6 -октаэдры с одним немостиковым атомом кислорода) ответственны за быструю, а объемные центры (квазисвободные носители заряда внутри монокристаллитов) - за медленную стадию.

4. Применение хемихромного покрытия на основе тонких пленок триоксида вольфрама на палладии позволяет определить начальную концентрацию и коэффициент диффузии водорода в палладии из временной зависимости оптической плотности покрытия.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

В заключении приводятся основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. Определены оптические характеристики тонких пленок триоксида вольфрама и выявлена возможность использования этих характеристик для предсказания строения (состава, структуры) пленок.

2. Предложена модель строения тонких пленок триоксида вольфрама для объяснения их оптических характеристик.

3. Предложено деление центров окраски в триоксиде вольфрама по механизму поглощения света на три типа, а по кинетике их накопления при электроокрашивании – на два типа в зависимости от строения пленок триоксида вольфрама.

4. Объяснено изменение края фундаментального поглощения при переходе от кристаллических к аморфным пленкам триоксида вольфрама.

5. Две стадии кинетики электроокрашивания тонких пленок триоксида вольфрама связаны с образованием поверхностных и объемных центров окраски, предложены модели этих центров.

6. Предложена модель функционирования электрохромных систем на основе тонких пленок триоксида вольфрама.

7. Разработан новый способ определения диффузионных свойств водорода в металлических мембранах с помощью хемического эффекта в тонких пленках триоксида вольфрама.

В ы в о д ы

1. Аморфные тонкие пленки триоксида вольфрама построены из сетки гидратированных кластеров, связанных между собой связями $M-O-W$. В основу кластеров положены деформированные

WO_6 -октаэдры, часть из которых имеет концевые атомы кислорода (на поверхности кластеров). Упорядочение структуры аморфных пленок связано с потерей воды, уплотнением сетки и симметризацией WO_6 -октаэдров (выравниванием длин связей $W-O$).

2. Центры окраски в триоксиде вольфрама по механизму поглощения света могут быть разделены на три типа: 1) локализованные внутрицентровые; 2) локализованные межвалентные; 3) делокализованные, а по их кинетике накопления при электроокрашивании тонких пленок – на поверхностные и объемные.

3. Наблюдаемый при упорядочении аморфной структуры пленки триоксида вольфрама сдвиг в сторону меньших энергий максимума наведенной полосы поглощения и края фундаментального поглощения связан соответственно с увеличением перекрытия между $5d t_{2g}$ -орбиталями вольфрама и с появлением перекрытия между $2p \pi^+$ -орбиталями кислорода в результате симметризации WO_6 -октаэдров и увеличении степени связывания кластеров.

4. На основе одновременного исследования оптических и токовых характеристик тонкопленочной электрохромной системы $In_2O_3/WO_3/SiO_x/Au$ показано, что а) наличие быстрой и медленной стадии окрашивания обусловлено образованием поверхностных и объемных центров соответственно; преобладание поверхностных центров определяет высокую эффективность электрохромного процесса в аморфных пленках с низкой степенью упорядоченности; б) функциональные параметры электрохромной системы (пороговые напряжения, количество циклов окрашивания-обесцвечивания) определяются электрохимическими реакциями на электроде Au – пассивацией и образованием гидроксидного покрова.

Изложенные результаты могут способствовать дальнейшему развитию электрохромизма как предмета нового направления науки – ионики твердого тела. Изученные закономерности образова-

ния центров окраски в тонких пленках триоксида вольфрама и установление их природы позволили разработать модель функционирования электрохромных систем на основе триоксида вольфрама и дать рекомендации по технологии получения пленок триоксида вольфрама с заданными свойствами для электрохромных приборов. Предложенный новый способ определения диффузионных свойств водорода в металлах с помощью хемхромного эффекта в тонких пленках триоксида вольфрама может быть использован в предприятиях химической промышленности, где проводятся работы с агрессивными средами, разрушающими металлы и сплавы коррозией. Из полученных в работе данных об определяющей роли электрода Au в функциональных характеристиках электрохромной системы на основе триоксида вольфрама, для дальнейшего улучшения параметров (снижения пороговых напряжений управления, увеличения количества циклов окрашивания-обесцвечивания) следует вести поиск и исследование новых материалов верхнего электрода (вместо Au), образующих соединения внедрения с водородом.

Полученные результаты выдвигают ряд перспективных направлений исследований, связанных как с углублением научных представлений об электрохромизме, так и с проверкой некоторых модельных представлений настоящей работы, в частности, теоретическое и экспериментальное (например, методом ЭПР) исследование проблемы локализации заряда, изучение переноса электронов и ионов в тонких пленках триоксида вольфрама с разной упорядоченностью структуры, более детальное изучение возможностей контроля их структуры прямыми структурными методами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. 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} ($1 > x > 0$) Reduced Tungsten Oxides.- Acta Techn.Acad.Sci Hungarica, 1974, vol.78, No 3/4, p.293-308.
4. Ueda R., Kobayashi J. Antiparallel Dipole Arrangement in Tungsten Trioxide.- Phys.Rev., 1953, vol.91, p.1565.
5. Perri J.A., Banks E., Port B. Study of Phase Transitions in WO_3 with a High Temperature X-Ray Diffractometer.- J.Appl. Phys., 1957, vol.28, No 11, p.1275-1276.
6. Farag M.S., Hanafi Z., Khilla M.A. The Colour Problem of Tungsten Trioxide: X-Ray Studies.- Z.Phys.Chemie, Neue Folge, 1971, Bd.76, S.265-272.
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. Палатник А.С., Обольяникова О.А., Набоко М.Н., Гладник Н.Т. О новых модификациях оксидов вольфрама.- Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1973, т.9, № 5, с.801-804.
9. Биелис И.Я. Фазовое равновесие при кристаллизации WO_3 из вольфрамфосфатных стекол.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.4, Рига, 1976, с.100-123.

10. Gerand B., Nowogrocki G., and Figlarz M. A New Tungsten Trioxide Hydrate, $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$: Preparation, Characterization, and Crystallographic Study.- *J.Sol.St.Chem.*, 1981, vol.38, p.312-320.
11. Mathias B.T. Ferro-Electric Properties of WO_3 .- *Phys.Rev.*, 1949, vol.76, p.430-431.
12. Tanisaki S. Phase Transition in Tungsten Trioxide.- *J.Phys. Soc.Japan*, 1959, vol.14, p.680-681.
13. Salje E., Visvanathan K. Physical Properties and Phase Transitions in WO_3 .- *Acta Cryst.*, 1975, vol.A31, p.356-359.
14. Salje E. Structure Phase Transitions in the System $\text{WO}_3\text{-NaWO}_3$.- *Ferroelectrics*, 1976, vol.12, p.215-217.
15. Salje E. Orthorombic Phase of WO_3 .- *Acta Cryst.*, 1977, vol. B33, p.574-577.
16. Hagemuller P. Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds.- *Compreh.Inorg.Chem.*, Oxford, Pergamon Press, 1973, vol.4, p.543-605.
17. Schwarzmann E., Glemser O. Zur Bindung des Wassers in den Hydraten des Wolframtrioxides.- *Z.Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1961, Bd.312, No 1/2, S.45-52.
18. Glemser O., Haushild U., Lutz G. Darstellung von Hydroxiden durch Anlagerung von Atomaren Wasserstoff an Oxide.- *Z.anorg. allg.Chem.*, 1952, Bd.269, S.93-98.
19. Glemser O., Weidelt J., Freund F. Genotipische Oxidhydrate des Wolframs. Zur Frage der Wolframblauverbindungen.- *Z.anorg. allg.Chem.*, 1964, Bd.332, S.299-313.
20. Amp R. Etude des Bronzes Tungstenes.- *Rev.Chim.Minerale*, 1968, t.5, p.801-808.
21. 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.
22. Figlarz M., Gerand B. Reactivity of a New Hexagonal Tungsten Trioxide in the Formation of Hexagonal Tungsten Bronzes.- Rep. No VI-18 of 9th Int.Symp. "Reactivity of Solids", Cracow, 1980, p.660-664.
 23. Schlasche B., Schöllhorn R. Hydrogen and Alkali Bronzes of Hexagonal Tungsten (VI) Oxide.- Rev.Chim.Minérale, 1982, t.19, No 4/5, p.534-544.
 24. 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.
 25. Viseman P.J., Dickens P.G. The Crystal Structure of Cubic Hydrogen Tungsten Bronze.- J.Solid State Chem., 1973, vol.6, p.374-377.
 26. Dickens P.G., Murphy D.J., Halstead T.K. Pulsed NMR Study of Proton Mobility in a Hydrogen Tungsten Bronze.- J.Solid State Chem., 1973, vol.6, p.370-373.
 27. Wright C.J. Inelastic Neutron Scattering Spectra of the Hydrogen Tungsten Bronze $H_{0,3}WO_3$.- J.Solid State Chem., 1977, vol.20, p.89-92.
 28. Dickens P.G., Whittingham M.S. The Tungsten Bronzes and Related Compounds.- Quart.Rev.Chem.Soc., London, 1968, vol.22, No 1, p.30-44.
 29. Flynn E.J. Light Scattering Studies of Soft External Lattice Modes in Metallic Na_xWO_3 .- Phys.Rev.(B), 1980, vol.21, No 3, p.1105-1123.
 30. 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.Solid State Chem., 1973, vol.8, p.242-252.
 31. Fujieda S. Optical Constants of the Sodium Tungsten Bronzes

- in the Visible Region.- Sci. of Light, 1969, vol.18, No 1, p.1-32.
32. Shanks H.R. Enhancement of the Superconducting Transition Temperature Near a Phase Instability in Na_xWO_3 .- Sol.St.Comm., 1974, vol.15, No 4, p.753-756.
33. 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.
34. Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967, 153 с.
35. 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.
36. Poeppelmejer K.R., Jacobson A.J., Longo J.M. The Structure of $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$; an Example of Face-Shared Octahedra with Tungsten (VI).- Mat.Res.Bull, 1980, vol.15, No 3, p.339-345.
37. Blasse G., Dirksen G.J. Photoluminescence of $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$: Confirmation of a Structural Principle.- J.Sol.State Chem., 1981, vol.36, No 1, p.124-126.
38. Blasse G., Van den Heuvel G.P.M. Vibrational and Electronic Spectroscopy and the Crystal Structure of Li_4WO_5 .- J.Inorg. Nucl.Chem., 1977, vol.39, No , p.548-549.
39. Lammers M.J.J., Blasse G. Luminescence 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. Status Solidi (a), 1981, vol.63, No 1, p.157-161.
40. 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.Status Solidi (a), 1980, vol.59, No 1, p.98-102.
41. Shannon R.D., Chenavas J., Joubert J.C. Bond Strength Considerations Applied to Cation Coordination in Normal and High

- Pressure Oxides.- J.Sol.St.Chem., 1975, vol.12, No 1, p.16-30.
42. Gelsing R.J.H., Stein H.N., Stevels J.M. Vitreous Alkali Tungstates.- Phys.Chem.Glasses, 1966, vol.7, No 6, p.185-190.
43. Wadsley A.D. Crystal Chemistry of Stoichiometric Compounds.- Rev. of Pure and Appl.Chem., 1955, vol.5, No 1, p.165-193.
44. Gado P., Magneli A. Shear Structure of the Wolfram Oxide $WO_{2,95}$.- Acta Chem.Scand., 1965, vol.19, p.1514-1515.
45. Allpress J.R., Tilley R.J.D., Sienko M.J. Examination of Substoichiometric WO_{3-x} Crystals by Electron Microscopy.- J. Solid State Chem., 1971, vol.3, No 3, p.440-451.
46. Sundberg M., Tilley R.J.D. Direct Observation of Crystallographic Shear Plane Growth in Some Tungsten Oxides.- Phys. Stat.Sol.(a), 1974, vol.22, p.677-684.
47. Ijima S. High-Resolution Electron Microscopy of Crystallographic Shear Structures in Tungsten Oxides.- J.Solid State Chem., 1975, vol.14, p.52-65.
48. Iguchi E. The Interaction between Non-parallel 102 Crystallographic Shear Planes in Slightly Reduced Tungsten Trioxides.- J.Phys.Chem.Solids, 1977, vol.38, p.1039-1045.
49. Pickering R., Tilley R.J.D. An Electron Microscope Study of Tungsten Oxides in the Composition Range $WO_{2,90}$ - $WO_{2,72}$.- J. Solid State Chem., 1976, vol.16, p.247-255.
50. Viswanathan K., Brandt K., Salje E. Crystal Structure and Charge Carrier Concentration of $W_{18}O_{49}$.- J.Solid State Chem., 1981, vol.36, No 1, p.45-51.
51. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Общие принципы строения изополи- и гетерополианионов и правила сопряжения металл-кислородных октаэдров в устойчивые апротонированные изополианионы.- ЖНХ, 1981, т.26, вып.12, с.3171-3180.
52. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Юрченко Э.Н. Кристаллическая

структура и роль молекул воды в смешанных фосформолибдованадиевых гетерополисоединениях 12-го ряда. I. Новый "псевдо-кеггиновский" тип структуры в гетерополикислотах.- ЖСХ, 1980, т.21, вып.1, с.III-130.

53. Jeannin X., Martin-Frere J. X-Ray Study of $(\text{NH}_4)_7 \text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: First Example of a Heteropolyanion Containing Protons and Arsenic (III).- *Inorg.Chem.*, 1979, vol.18, No 11, p.3010-3013.
54. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама.- Наука, М. 1976, 240 с.
55. Glemser O., Naumann C. Kristallisierte Wolfram blauverbindungen: Wasserstoff analoge der Wolframbronzen H_xWO_3 .- *Z.Anorg. Allg.Chem.*, 1951, Bd.265, Hft.3, S.288-302.
56. Johnson J.W., Wu C.L. The Anodic Dissolution of Tungsten.- *J. Electrochem.Soc.*, 1971, vol.118, No 12, p.1909-1912.
57. Кабанов В.Я., Спицын В.И. Исследование механизма образования водных высокомолекулярных вольфрамов методом инфракрасной спектроскопии.- Докл.АН СССР, 1963, т.148, № I, с.109-112.
58. Jander G., Kruerke U. Uber Parawolfram Säuren und Parawolframate.- *Z.anorg.allg.Chem.*, 1951, Bd.265, S.244-254.
59. Freedman M.L. The Tungstic Acids.- *J.Amer.Chem.Soc.*, 1959, vol.81, p.3834-3839.
60. Hanafi Z., Khilla M.A. The Colour Problem of Tungsten Trioxide: Infrared Measurements.- *Revue de Chimie Minerale*, 1973, T.10, p.451-456.
61. Gerand B., Nowogrócki G., Figlarz M. A New Tungsten Trioxide Hydrate $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$: Preparation, Characterization and Crystallographic Study.- *J.Sol.St.Chem.*, 1981, vol.38, No 2, p.312-320.
62. Doremieux-Morin C., De Menorval 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.
63. Ramāns G.M., Gabrusenoks J.V., Veispāls A.A. Structure of Tungstic Acids and Amorphous and Crystalline WO_3 Thin Films.- *Phys.stat.sol.(a)*, 1982, vol.74, No 1, p.K41-K44.
64. Brown G.M., Noe-Spirlet M.-R., Busing W.R., Cevy H.X. Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The True Structure of Keggin's 'Pentahydrate' from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data.- *Acta Cryst.*, 1977, vol.B33, No 9, p.1038-1046.
65. Serjeant P., Roy R. New Glassy and Polymorphic Oxide Phases Using Rapid Quenching Techniques.- *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1967, vol.50, No 10, p.500-503.
66. Kierkegaard P. Studies of Some Oxide Compounds of Phosphorus and Molybdenum or Wolfram.- *Arkiv Kemi*, 1962, vol.19, No 4, p.51-74.
67. Петровых Н.В. Стеклообразование в системах $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}_x$.- *Вопр. радиоэлектроники. Сер.IV, Технол.произв. и оборуд.*, 1963, № 4, с.3-II.
68. Лагздонс Ю.Л. Структурные дефекты и центры окраски в вольфрамфосфатных стеклах. Автореф.дис. на соиск. ученой степени канд.физ.-мат.наук. Рига, 1980. 16 с.
69. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л.Майссала и Р.Гленга, т.I, М., 1977, с.97-100; 662 с.
70. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.-Л., Наука, 1963, 607 с.
71. Meyer G., Oosterom J.F., De Roo I.L. The vapour Pressure of Tungsten Trioxide.- *Rec.Trav.Chim.*, 1959, vol.78, p.412-416.
72. Singleton J.H. Interaction of Oxygen with Hot Tungsten.- *J. Chem.Phys.*, 1966, vol.45, No 8, p.2819-2826.

73. Ackermann R.J., Raugh E.G. A Thermodynamic study of the Tungsten-Oxygen Systems at High Temperatures.- J.Phys.Chem., 1963, vol.67, No 14, p.2596-2601.
74. Харгиттай М., Харгиттай И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. Мир, М. 1976, 248 с. (с.163)
75. Wilkinson P.G. The Properties of Evaporated Gold and Tungsten Oxides.- J.Appl.Phys., 1951, vol.22, No 2, p.226-232.
76. Meyer G., Oosterom J.F., Van Oeveren W.J. The Vapour Pressure of Tungsten Trioxide in Gas Mixtures Containing Water Vapour.- Rec.Trav.Chim., 1959, vol.78, p.417-423.
77. Sarin V.K. Morphological changes occurring during reduction of WO_3 .- J.Mat.Sci., 1975, vol.10, p.593-598.
78. Marion M.F., Choain-Maurin C. Determination du diagramme tungstène-oxygène.- Chim.&Industrie, 1962, vol.88, No 5, p.483-486.
79. Szalay T., Nemet T., Bartha L. The Investigation of the Evaporation Process of Some Oxides.- Z.f.phys.Chemie, 1978, Bd.259, S.641-647.
80. Green M., Smith W., Weiner J. Thin Film Electrochromic Display Based on Tungsten Bronzes.- Thin Sol. Films, 1976, vol.38, p.89-92.
81. Dautremont-Smith W.C., Green M., Kang K.S. Optical and Electrical Properties of Thin Films of WO_3 Electrochemically Coloured.- Electrochimica Acta, 1977, vol.22, p.751-759.
82. Гаврилюк А.И., Прохвятилов В.Г., Чудновский Ф.А. Структурные изменения при электрохромном и фотохромном процессах в трехокиси вольфрама.- ФТТ, 1982, т.24, № 4, с.982-992.
83. Shibahara H., Hashimoto H. Electron Microscopic Study of Small Particles of Tungsten Oxide Formed by the Evaporation of Tungsten Trioxide.- J.Appl.Cryst., 1980, vol.13, p.591-596.

84. Shiojiri M., Miyano T., Kaito C. Structure and Crystallization of Very Thin Amorphous WO_3 Films.- Japan, J.Appl.Phys., 1978, vol.17, No 3, p.567-568.
85. Алёшина Л.А., Фофанов А.Д., Шиврин О.Н. Структура термически напыленных пленок окислов вольфрама WO_3 .- Докл.АН СССР, 1982, т.267, № 3, с.596-598.
86. Гаврилюк В.И., Черненко И.М. Исследование методами ПМР и ИК спектроскопии электрохромно окрашенных оксидных стекол.- Физ. и хим. стекла, 1982, т.8, № 6, с.734-736.
87. 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.94-108.
88. Shiojiri M., Saito Y., Okada H., Sasaki H. Densities of Amorphous Thin Films.- Japan J.Appl.Phys., 1979, vol.18, No 10, p.1931-1936.
89. Zeller H.R., Beyeler H.U. Electrochromism and Local Order in Amorphous WO_3 .- Appl.Phys., 1977, vol.13, p.231-237.
90. Glemser O. Ergebnisse und Probleme von Verbindungen des Systems Oxyd-Wasser.- Angew.Chem., 1961, No 24, S.785-808.
91. Gerard P., Deneuville A., Hollinger G., Tran Min Duc. Color in "Tungsten Trioxide" Thin Films.- J.Appl.Phys., 1977, vol. 48, No 10, p.4252-4255.
92. Deneuville A., Gerard P., Billat R. Principles and Operation of an All Solid State Electrochromic Display Based on α -" WO_3 ". - Thin Solid Films, 1980, vol.70, No 2, p.203-223.
93. Круглов В.И., Денисов Е.П., Краевский С.Л. Электронная структура электрохромных аморфных пленок триоксида вольфрама и триоксида молибдена.- В кн.: Оксидные электрохромные материалы, ЛГУ, Рига, 1981, с.66-85.

94. Schlotter P., Pickelmann L. The Xerogel Structure of Thermally Evaporated Tungsten Oxide Layers.- *J.Electronic Mater.*, 1982, vol.11, No 3, p.207-236.
95. Arnoldussen T.C. A Model for Electrochromic Tungstic Oxide Microstructure and Degradation.- *J.Electrochem.Soc.*, 1981, vol.128, No 1, p.117-123.
96. Hurditch R. Electrochromism in Hydrated Tungsten Oxide Films.- *Electronics Lett.*, 1975, vol.11, No 7, p.142-144.
97. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., 1974, 232 с.
98. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л., 1976, 140 с.
99. Губский А.Л., Ковтун А.П., Саченко В.П. Электронная структура стехиометрических и нестехиометрических оксидов вольфрама.- *Укр.физ.ж.*, 1983, т.28, № 3, с.441-449.
100. Van Oosterhaut A.B. An ab Initio Calculation on the WO_6^{6-} Octahedron with an Application to Its Luminescence.- *J.Chem. Phys.*, 1977, vol.67, No 6, p.2412-2418.
101. 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.
102. Goodenough J.B. Metallic Oxides.- *Progress in Solid State Chemistry*, 1971, vol.5, p.145-399.
103. Blasse G., Corssmit A.F. Electronic and Vibrational Spectra of Ordered Perovskites.- *J.Sol.St.Chem.*, 1973, vol.6, p.513-518.
104. Grasser R., Pitt E., Scharmann A., Zimmerer G. Optical Properties of $CaWO_4$ and $CaMoO_4$ Crystals in the 4 to 25 eV Region.- *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1975, vol.69, No 2, p.359-368.
105. Butler M.A. Photoelectrolysis and physical properties of the

- semiconducting electrode WO_3 .- J.Appl.Phys., 1977, vol.48, No 5, p.1914-1920.
106. 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.
107. Koffyberg F.P., Dwight K., Wold A. Interband Transitions of Semiconducting Oxides Determined from Photoelectrolysis Spectra.- Sol.St.Comm., 1979, vol.30, No 6, p.433-437.
108. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide.- Philos.Mag., 1973, vol.27, No 4, p.801-811.
109. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Ч.1 и 2, М., 1982, 662 с.
110. Nakamura A., Yanada S. Fundamental Absorption Edge of Evaporated Amorphous WO_3 Films.- Appl.Phys., 1981, vol.24, No 1, p.55-59.
111. Salje E. A New Type of Electro-Optic Effect in Semiconducting WO_3 .- J.Appl.Cryst., 1974, vol.7, p.615-617.
112. 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.
113. Hoppman G., Salje E. Optical and Electrical Properties of $W_xMo_{1-x}O_3$.- Optics Commun., 1979, vol.30, No 2, p.199-202.
114. Doumerc J.P., Kabbaj F., Campet G., Claverie J., Pouchard M. Synthesis and Photoelectronic Properties of Polycrystalline Tantalum - substituted hexagonal Potassium Tungsten Bronze.- J.Sol.St.Comm., 1981, vol.39, No 10, p.1045-1048.
115. Salje E. The Electrochromic Effect in Polar WO_3 .- Optics Commun., 1978, vol.24, No 2, p.231-232.
116. Chang Tse-Tse. Paramagnetic Resonance Spectrum of W^{5+} in Ru-

- tile (TiO_2).- *Phys.Rev.*, 1966, vol.147, No 1, p.264-267.
117. 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.
118. Бальхаузан К. Введение в теорию поля лигандов. М., 1964. 360 с.
119. Маров И.Н., Костротина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.- М., Наука, 1979, 271 с.
120. Sabat H., Rudolf M.F., Jeřovska-Trzeblatovska B. The Synthesis and Electronic Structure of Oxoisothiocyanatomolybdates (V) and Tungstates (V).- *Inorg.Chem.Acta*, 1973, vol.7, p.365-369.
121. Zakis Y.R., Lysis A.R., Lagzdons Y.L. Color Centers in Tungsten Phosphate Glasses and Amorphous Tungsten Trioxide Films.- *J.Non-Cryst.Solids*, 1982, vol.47, No 2, p.267-270.
122. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов.- М., Н., 1977, 328 с.
123. Brunette J.P., Leroy M.J.F. Characterisation des ions $\text{MeOCl}_4\text{Br}^{2-}$ et $\text{WOCl}_4\text{Br}^{2-}$.- *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1974, vol.36, p.289-293.
124. Gottschalk G. Grundlagen photometrischer Analysen-verfahren. I. Wolframbestimmung als Tetrathiocyanato-wolframat (V).- *Z.Analyt.Chemic.*, 1962, Bd.187, Hf.3, S.164-182.
125. Корольков Д.В., Пак В.Н. Молекулярные орбитали и связь в нанохлордивольфрама (III) - анионе $\text{W}_2\text{Cl}_9^{2-}$.- *ЖСХ*, 1970, т.II, № 4, с.734-739.
126. Dabbabi M., Boyer M., Launay J.P., Jeannin Y. Properties electrochimiques de polyanions mixtes de composition $\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$ ($n=0,1,2,3$ et 4).- *J.Electroanal.Chem.*, 1977, vol.76, p.153-164.
127. Novak J., Podlaha J. Tungsten (V) Complexes of Ethylenedia-

- minetetraacetic Acid.- *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1974, vol.36, No 5, p.1061-1065.
128. Вейнберг Т.И., Махлина Г.А. Изучение спектров поглощения ионов вольфрама в цинковофосфатных стеклах.- *ЖПС*, 1967, т.40, № 12, с.2690-2700.
129. Sienko M.J. Thallium-Tungsten Bronze: A Solid State Defect Structure.- *J.Amer.Chem.Soc.*, 1959, vol.81, No 21, p.5556-5559.
130. Koop 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.
131. Wertheim G.K., Chazalviel J.N. Is the Rigid Band Model Applicable to the Sodium Tungsten Bronzes.- *Sol.St.Comm.*, 1981, vol.40, p.931-932.
132. Brown B.W., Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes.- *J.Amer.Chem.Soc.*, 1954, vol.76, No 4, p.963-966.
133. Dickens P.G., Quilliam R.M.P., Whittingham M.S. The Reflectance Spectra of the Tungsten Bronzes.- *Mat.Res.Bull.*, 1968, vol.3, No 12, p.941-950.
134. Prados R.A., Pope M.T. Low-Temperature Electron Spin Resonance Spectra of Heteropoly Blues Derived from Some 1:12 and 2:18 Molybdates and Tungstates.- *Inorg.Chem.*, 1976, vol.15, No 10, p.2547-2553.
135. Вильдт А.П., Цыганок Л.П. Об электронных спектрах поглощения фосфоровольфрамата. 1978, ВИНТИ, № 956-75 Деп. - 16 с.
136. 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.
137. Hush N.S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data.- *Progress in Inorg.Chem.*, 1966, vol.8, p.391-444.

138. Shirmer O.F., Wittwer V., Baur G., Brandt G. Dependence of WO_3 Electrochromic Absorption on Crystallinity.- J. Electrochem. Soc., 1977, vol.124, No 5, p.749-756.
139. Поляроны. Под ред. Фирсова Ю.А. М., Н., 1975, 423 с.
140. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р., Пиннис Я.Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев триоксида вольфрама.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, с.142-149.
141. Hollinger G., Duc T.M., Deneuville 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.
142. Faughnan B.W., Crandall R.S., Heyman P.M. Electrochromism in WO_3 Amorphous Films.- RCA Rev., 1975, vol.36, No 1, p.177-179.
143. Deneuville A., Gerard P., Chakraverty B.K. Electronic Properties of Amorphous Tungsten Oxide. International Conf. on Amorphous Semiconductors. June 1977, Edinburg, p.236-243.
144. Цикмач П.Д., Лусис А.Р., Шендрик А.В. ЭПР центров окраски аморфных пленок триоксида вольфрама.- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук, 1983, № 5, с.86-91.
145. Зигбан К. Электронная спектроскопия. М., 1971, 493 с.
146. Круглов В.И., Денисов Е.П., Краевский С.Л. Электронная структура электрохромных аморфных пленок триоксида вольфрама и триоксида молибдена.- В кн.: Оксидные электрохромные материалы. Рига, ЛГУ, 1981, с.66-85.
147. Fleisch T.H., Mains G.J. An XPS study of the UV Reduction and Photochromism of MoO_3 and WO_3 .- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No 2, p.780-786.
148. Hollinger G., Jugnet Y., Pertosa P., Porte L., Duc T.M.

- Caracterisation des Solides par XPS.- J.Micros.Spectrosc. Electron., 1976, vol.1, p.335-358.
149. Haber J., Stoch J., Ungler L. Electron Spectroscopic Studies of the Reduction of WO_3 .- J.Sol.St.Chem., 1976, vol.19, p.113-115.
150. de Angelis 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.
151. 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.49, No 1, p.409-416.
152. Höchst H., Bringam R.D. Electronic Structure of Evaporated and Annealed Tungsten Oxide Films Studied with UPS.- Appl.Surf.Sci., 1982, vol.11/12, No 1/3, p.768-773.
153. Chazalviel J.N., Campagna M., Wertheim G.K. Final-State effects in the X-Ray photoelectron spectra of cubic sodium - tungsten bronzes.- Phys.Rev.(B), 1977, No 2, vol.16, p.697-705.
154. Mattheis L.F. Band-Structure Fermi Surface of ReO_3 .- Phys.Rev., 1969, vol.181, No 3, p.987-1000.
155. Mattheis L.F. Crystal-Field Effects in the Tight-Binding Approximation: ReO_3 and Perovskite Structure.- Phys.Rev.(B), 1970, vol.2, No 10, p.3918-3935.
156. Lin S.H. Electronic Structure of the Hypothetical Electrode Material $PtWO_3$.- Surf.Sci., 1982, vol.115, No 3, p.633-637.
157. Bullett D.W. Bulk and Surface Electron States in WO_3 and Tungsten Bronzes.- J.Phys.C: Solid State Phys., 1983, vol.16 p.2197-2207.
158. Ведринский Р.В., Губский А.Л., Просандеев С.А., Саценко В.П.

- Интерпретация 4f - рентгеноэлектронных спектров вольфрама в Na_xWO_2 и 3d - рентгеноэлектронных спектров церия в CeO_2 . - Изв.АН СССР, сер.физ., 1982, т.46, № 4, с.742-744.
159. Chermette H., Hollinger G., Pertosa P. SCF MS Xa Study of the Electronic Structure of A_xWO_3 Bronzes. - Chem.Phys.Lett., 1982, vol.86, No 2, p.170-175.
160. Girerd J.J., Launay J.P. A Model for TWO-Electron Four-Center Mixed Valence Systems. Application to $[\text{W}_4\text{O}_8\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$. - Chem.Phys., 1983, vol.74, p.217-226.
161. Вейспалс А.А., Патмалниекс А.А. Химический транспорт триоксида вольфрама в малом зазоре. - Изв.АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн. наук, 1979, № 3, с.99-103.
162. Клявинь Я.К. Изучение электрохромных свойств трехоксида вольфрама. Автореф.дис. на соиск. ученой степени канд.физ.-мат. наук. Рига, 1979, 15 с.
163. Замоздик Т.В., Клеперис Я.Я., Клявинь Я.К., Лусис А.Р., Пиннис Я.Я., Раманс Г.М. Изучение оптических и электрических свойств тонких слоев трехоксида вольфрама при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. - Сб.докл. конференции "Аморфные полупроводники - 78". Пардубице, сентябрь 1978, с.448-451.
164. Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я., Лусис А.Р. Электрохромные свойства аморфных тонких слоев трехоксида вольфрама. Там же, с.676-679.
165. Клеперис Я.Я. Электроокрашивание в пленках триоксида вольфрама. - В кн.: Оксидные электрохромные материалы. Рига, 1981, с.128-136.
166. Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T.I. Electrochromic Systems for Display Applications. - J.Electrochem.Soc., 1975, vol.122, No 7, p.955-962.

167. Полторак О.М. Об активных формах катодного водорода и стационарном состоянии поляризуемого катода.- ЖФХ, 1952, т.27, № 4, с.599-606.
168. Deb S.K. Some Aspect of Electrochromic Display System.- In: IXth Conf. of SSD. New York, 1974, p.12-15.
169. Замоздик Т.В., Клеперис Я.Я. Электрофизические свойства электрохромных элементов.- В кн.: Оксидные электрохромные материалы. Рига, 1981, с.137-147.
170. Справочник химика. М., 1963, т.3, с.1008.
171. Клеперис Я.Я., Бришка А.А., Лусис А.Р., Роде О.А. Вольтамперные вольтсветопропускание характеристики ЭХС.- Ж.Техн. физики, 1982, т.52, № 4, с.709-713.
172. Оптические свойства полупроводников. Под ред. Р.Уилларсона и А.Бира, М., 1970, с.488.
173. Кост М.Е., Понятовский Е.Г. Гидриды в водородной энергетике. - Природа, 1980, № 12, с.11-19.
174. Manger P.E., Williams W.D., Gotts R.M. Diffusion and NMR Spin Lattice Relaxation of ^1H TaH_x and NbH_x .- J.Phys.Chem. Solids, 1981, vol.42, No 9, p.821-826.
175. Choc W.Y., Lee J.Y., Cho C.G., Hwang S.H. Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 10 to 500°C.- J.Mater.Sci., 1981, vol.16, p.1285-1292.
176. Boes N., Zuchner H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals.- J.Less-Common Metals, 1976, vol.49, No 1, p.213-222.
177. Клеперис Я.Я., Такерис С.Я., Лусис А.Р. Исследование диффузии водорода в палладии с помощью хемихромного эффекта.- Изв.АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн.наук, 1983, № 4, с.122-124.
178. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координа-

- ционных соединений. М., 1966, 412 с.
179. Химия соединений Mo(VI) и W(VI). Под ред. Мохосоева М.В., Новосибирск, 1979, 161 с.
180. Клеперис Я.Я., Габрусенок Е.В., Лусис А.Р., Раманс Г.М. О строении аморфной пленки триоксида вольфрама.- Изв.АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1982, № 5, с.61-63.
181. 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.
182. 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.
183. Адсорбция и пористость. Сб. статей. М., 1976, 359 с.
184. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970, 408 с.
185. Mansingh A., Sayer M., Webb J.B. Electrical Conduction in Amorphous WO_3 Films.- J.Non-Cryst.Solids, 1978, vol.28, p.123-137.
186. Owen J.F., Teegarden K.J. Optical Properties of the Sodium-Tungsten Bronzes and Tungsten Trioxide.- Phys.Rev.(B), 1978, vol.18, No 8, p.3827-3837.
187. Schirmer O.F., Salje E. The W^{5+} Polaron in Crystalline Low Temperature WO_3 : ESR and Optical Absorption.- Sol.St.Comm., 1980, vol.33, p.333-336.
188. Salje E., Hoppmann G. Small Polaron Absorption in $W_xMo_{1-x}O_3$.- Phil.Mag.(B), 1981, vol.43, No 1, p.105-114.
189. Piepho S.B., Krausz E.R., Schatz P.N. Vibronic Coupling Model for Calculation of Mixed Valence Absorption Profiles.-

- J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, No 10, p. 2996-3005.
190. Wong K.Y., Schatz P.N., Piepho S.B. Vibronic Coupling Model for Mixed - Valence Compounds. Comparisons and Predictions.- J. Am. Chem. Soc., 1979, vol. 101, No 11, p. 2793-2803.
191. Клеперис Я.Я., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. Вольфрам в кислородных соединениях и электронные спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 231, с. 94-110.
192. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я. Электронные спектры поглощения барийвольфрамфосфатных стекол.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып. 4, Рига, 1976, с. 124-131.
193. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я. Восстановленные формы вольфрама и край поглощения в вольфрамфосфатных стеклах.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып. 6, Рига, 1979, с. 97-115.
194. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я., Лусис А.Р. Электронные спектры поглощения и структура центров в вольфрамфосфатных стеклах.- Физ. и хим. стекла, 1979, т. 5, № 2, с. 141-146.
195. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я., Лусис А.Р. Проблема центров поглощения в вольфрам-кислородных соединениях.- Неорганические материалы с переменным светопропусканием. Часть I: Материалы межотраслевых н.-т. конференций, совещаний, семинаров и выставок.- ВИМИ, 1980, с. 70-81.
196. Клеперис Я.Я., Лусис А.Р. Спектры термомодулированного поглощения тонких слоев триоксида вольфрама и вольфрамфосфатных стекол.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып. 4, Рига, 1976, с. 124-131.
197. 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. 1020-1024.

198. Григорьева Л.Г., Клява Я.Г., Клеперис Я.Я., Лагздонс Ю.Л., Пуранс Ю.А. Комплексные исследования воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. 1977, Рига, с.61-73.
199. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Л., 1971, 312 с.
200. Пиннис Я.Я., Клеперис Я.Я., Клявинь Я.К., Лусис А.Р., Раманс Г.М. Влияние кристаллизации на электрические и оптические свойства электрохромных слоев триоксида вольфрама.- Тез. докл. Всесоюзного симпозиума "Неорганические материалы с переменным светопропусканием". Обнинск, 17-19 октября 1976 г., с.78-79.
201. Gritsenko U.A., Roisin Ya.O., Semenchuk L.E., Schwarz N.L. Semiconductor - Metal Transition due to Deep Centers Interaction in Tungsten Oxide Films.- Sol.St.Comm., 1981, vol.38, p.351-352.
202. Богомоллов И.Б., Кудинов Е.К., Мирлин Е.К., Фирсов Ю.А. О поляронном механизме поглощения света в кристаллах TiO_2 .- ФТТ, 1967, т.9, № 7, с.2077-2090.
203. Бриксин В.В. Оптическое внутризонное поглощение в неупорядоченных системах с сильной электрон-фононной связи.- ФТТ, 1982, т.24, № 4, с.1110-1117.
204. Клеперис Я.Я., Замоздик Т.В., Клявинь Я.К., Лусис А.Р., Пиннис Я.Я., Патмалниекс А.А. Влияние температуры подложки при напылении электрохромных слоев WO_3 на их электрические и оптические свойства.- Тез. докл. Всесоюзного симп. "Неорганические материалы с переменным светопропусканием". Обнинск, 17-19 ноября 1978 г., с.98-100.
205. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., 1978. 256 с.

206. 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.
207. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М., 1977, 366 с.
208. Демиденко З.А., Малинко В.Н., Пидлисний Е.В. Поглощение света свободными носителями в полупроводниках. Киев, 1976, 38 с.
209. Бонч-Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории неупорядоченных полупроводников.- Успехи Физ.наук, 1983, т.140, № 4, с.583-637.
210. Бассани Ф., Парравичини Дж.П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М., 1982, 392 с.
211. Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я., Лусис А.Р., Микис А.П., Пиннис Я.Я., Тифенталс А.Х. Подвижность носителей заряда в трехокиси вольфрама.- Тезисы докл. Всесоюзного симпозиума "Неорганические материалы с переменным светопропусканием". Обнинск, 17-19 октября 1978 г., с.78-79.
212. Hitchman M.L. Proton Diffusion in Hydrogen Tungsten Bronzes.- Thin Solid Films, 1979, vol.61, p.341-348.
213. Paola A.Di, Quarto F.Di, Sunseri C. Electrochromism in Anodically Formed Tungsten Oxide Films.- J.Electrochem.Soc., 1978, vol.125, No 8, p.1344-1347.
214. Pope M.T., Papaconstantinou E., Varga G.M., Wehell D.R. Electron Delocalisation in Reduced Heteropoly Anions $P_2W_{18}O_{62}^{n-}$ and $PW_{12}O_{40}^{n-}$.- Progr.Coord.Chem., 1968, p.322-32
215. Кобозев Н.И. Об адсорбционной теории водородного перенапряжения.- Избранные труды, т.2, М., 1978, с.282-322.
216. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977, 171 с.
217. Alquie-Redon A.M., Aldaz A., Lamy C. Anodic Oxidation of

- Hydrogen on Substoichiometric Tungsten Trioxides.- Surf. Science, 1975, vol.49, p.627-644.
218. Chevrien J., Siclet G. Preparation Electrochimique de Bronzes et de Tungstene.- Bull.Soc.Chim.France, 1976, No 7/8, p. 1037-1042.
219. Levy R.B., Boudart M. The Kinetics and Mechanism of Spillover.- J.Catal., 1974, vol.34, p.304-314.
220. 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.
221. Mansingh A., Sayer M., Webb J.B. Electrical conduction in amorphous WO_3 films, J.Non-cryst.Solids, 28(1978) 123-137.
222. Золотарев В.М., Широкина З.В., Тихомиров Г.П. Влагосодержание и структура тонких пленок окислов.- Оптико-мех. пром-сть, 1974, № 10, с.24-28.
223. Galvagno S., Parravano B. Chemical reactivity of supported gold. A structural study by small angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy, J.Phys.Chem., 83(1979) 2527-2538.
224. Эрлих Ю.И., Анни К.П., Пальм У.В. Изучение анодного окисления ионов NO_2^- на золотом электроде.- Электрохимия, 1978, т.14, с.1066-1071.
225. Hajimoto Y., Matsushima M., Ogura S. Solid State electrochromism in WO_3 , J.Electronic Mater.,
226. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981, с.350.
227. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я., Пиннис Я.Я., Родде О.А. Электрохимические процессы в твердотельных электрохромных системах.- Электрохимия, 1982, т.18, № 11, с.1538-1542.

228. Crandall R.C., Faughnan B.W. Electronic transport in amorphous H_xWO_3 , Phys.Rev.Lett., 39(1977) 232-235.
229. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Миколайтис В.А. Электрохромные свойства тонких слоев трехокси вольфрама.- Учен.зап.Латв. ун-та, 1974, т.203, с.169-174.
230. Vannice M.A., Bondart M., Fripiat J.J. Mobility of Hydrogen in Hydrogen Tungsten Bronze.- J.Catal., 1970, vol.17, p.359-365.
231. Crandal R.S., Faughnan B.W. Measurement of the Diffusion Coefficient of Electrons in WO Films.- Appl.Phys.Lett., 1975, vol.26, No 3, p.120-121.
232. Nishimura K. Proton Mobility on H_xWO measured by Proton Magnetic Resonance.- Solid State Communs., 1976, vol.20, No 5, p.523-524.
233. Клеперис Я.Я., Лусис А.Р., Такерис С.Я. Способ определения водорода в металлах и сплавах. Положительное решение к заявлению № 3311303 от 30.06.81.
234. Клеперис Я.Я., Габрусенокс Е.В., Лусис А.Р., Такерис С.Я. Оптические исследования наводораживания палладия.- Тез.докл. XI Пермской конф. по коррозии и защите металлов. Пермь, 6-8 сентября 1983 г., с.75-76.