

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Яковлева Дарья Сергеевна

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В ГИДРАТИРОВАННОМ
ПЕНТАОКСИДЕ ВАНАДИЯ

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор А.Л. Пергамент

Петрозаводск 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	11
1.1. Виды электрохромных материалов.....	11
1.1.1. Электрохромный эффект в неорганических соединениях.....	12
1.1.2. Электрохромный эффект в органических соединениях.....	14
1.2. Особенности протекания электрохромного эффекта в системах с жидкофазными и твердотельными электролитами.....	16
1.2.1. Электрохромные системы с жидкими электролитами.....	17
1.2.2. Электрохромные системы с твердыми электролитами.....	21
1.2.3. Внутренний электрохромный эффект.....	25
1.3. Свойства и ионные состояния ванадия в соединениях и растворах.....	28
1.4. Гидратированный пентаоксид ванадия и его свойства.....	32
1.4.1. Методы получения.....	32
1.4.2. Состав и структура.....	34
1.4.3. Электрофизические свойства.....	44
1.4.4. Оптические свойства.....	47
1.5. Выводы из обзора литературы и постановка задачи.....	53
2. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ.....	57
2.1. Изготовление геля и образцов.....	57
2.2. Окрашивание пленок.....	59
2.3. Определение толщины пленок.....	60
2.4. Исследование структуры и состава пленок.....	62
2.5. Изучение оптических свойств.....	65
2.6. Изучение электрофизических характеристик.....	68
2.7. Методики исследования влияния различных воздействий на проявление электрохромных свойств.....	69

3. ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ПРИ ВНУТРЕННЕМ ЭЛЕКТРОХРОМНОМ ЭФФЕКТЕ.....	71
3.1. Параметры электрохромизма.....	71
3.2. Изменение оптических свойств.....	74
3.3. Изменение электрофизических свойств.....	77
3.3.1. Импедансная спектроскопия (планарная структура).....	77
3.3.2. Исследование «сэндвич»-структуры.....	82
3.3.3. Вольт-амперные характеристики электрохромного процесса..	86
3.4. Влияние различных воздействий на оптические и электрофизические свойства пленок при электрохромном эффекте.....	87
3.4.1. Влияние температуры расплава порошка V_2O_5	87
3.4.2. Влияние отжига.....	89
3.4.3. Влияние травления в HCl и интеркаляции ионов Na^+	91
3.4.4. Влияние УФ излучения.....	93
3.4.5. Влияние легирования на оптические и электрофизические свойства пленок при ЭХЭ.....	94
3.5. Сводка результатов и предварительные выводы по оптическим и электрофизическим свойствам.....	99
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ.....	103
4.1. Атомно-силовая микроскопия.....	103
4.2. Сканирующий электронный микроскоп.....	106
4.3. Рентгенографический анализ.....	113
4.4. ИК-спектроскопия.....	118
4.5. Обсуждение результатов.....	128
Заключение и выводы.....	136
Список сокращений.....	140
Список использованной литературы.....	141
Приложение.....	159

ВВЕДЕНИЕ

Переходные металлы характеризуются наличием широкого спектра соединений, обладающих целым рядом уникальных свойств. Обуславливается это наличием в атомах переходных элементов незавершенных d -электронных оболочек, и, как следствие, широкого набора валентных состояний атомов. Среди всех соединений d -металлов особое место занимают оксиды и комплексные соединения на их основе: фазы внедрения и замещения (интеркалаты), оксидные стекла, гидратированные соединения. Гидратированный пентаоксид ванадия (или ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с $n = 1,6 - 1,8$ [1, 2]), являющийся основным объектом исследования настоящей работы, принадлежит именно к этому классу материалов, и интенсивное развитие исследований данных соединений в последнее время связано, в первую очередь, с очевидными перспективами для прикладных разработок в различных областях физики, электроники и химической технологии [3-5]. В частности, благодаря смешанной ионно-электронной проводимости, ксерогели оксида ванадия (V) могут использоваться в качестве электрохромных материалов и катодов низкотемпературных источников тока [4].

Изучение физических свойств хромогенных материалов [6] (т.е. материалов, в которых проявляются электро-, фото- или термохромные эффекты) и протекающих в них электронных и ионных процессов лежит в русле такой актуальной в настоящее время области исследований физической электроники и физического материаловедения, которую можно назвать «*умные материалы*».

Электрохромизм – это явление обратимого изменения оптических свойств материала (светопропускания, цвета) под действием электрического поля. Обратимый электрохромный эффект, который является предметом данного исследования, связан с инжекцией и экстракцией катионов (водорода, щелочных металлов) под действием электрического поля, как правило, в контакте с электролитом. К электрохромным материалам относится целый ряд оксидов переходных металлов (например, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , TiO_2 и др.), а также некоторые органические соединения (красители, проводящие

полимеры) [4, 7, 8]. Отметим, что в последнее время актуализировались исследования электрохромизма в системах с твердыми электролитами с целью разработки технологий изготовления таких устройств, как «умные» стекла и «умная» бумага, гибкие дисплеи и тонкопленочные сенсоры [8].

Ранее нами был обнаружен внутренний электрохромный эффект [9] в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия, заключающийся в обратимом изменении цвета пленки при электрополевым воздействии. Особенность данного явления заключается в том, что оно протекает в отсутствие электролита, в отличие от обычного электрохромного эффекта, когда изменение оптических свойств материала происходит, как было сказано выше, в результате инъекции (экстракции) ионов из электролита. Кроме того, для получения пленок гидратированного V_2O_5 используется *золь-гель метод*, который рассматривается как одна из наиболее перспективных технологий, обладающих целым рядом достоинств по сравнению с другими способами получения тонких пленок. В частности, данный метод является жидкофазным и низкотемпературным, что позволяет наносить покрытия на поверхности сложной топологии, а также на гибкие подложки, что важно для разработки устройств *гибкой электроники*.

Несмотря на то, что внутренний электрохромный эффект рассматривался до этого в ряде работ [9-11], имеющийся экспериментальный материал недостаточен даже для качественного понимания механизма явления. Необходимо подробное изучение оптических и электрофизических свойств, изменения морфологии поверхности при электрополевым воздействии, а также влияния различных воздействий на данное явление.

Именно поэтому исследование изменения оптических и электрофизических свойств тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия в результате электрополевого воздействия является актуальной задачей, решение которой позволит получить новые представления о природе внутреннего электрохромного эффекта и послужит научной базой для разработки технологии получения перспективных для электронных приложений материалов.

Целью работы является установление закономерностей явления внутреннего электрохромизма в тонких пленках ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методами изучения изменений при электрополевым воздействием их оптических и электрофизических свойств, структуры, состава и морфологии поверхности.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

1. Установлены параметры оптимальной реализации внутреннего электрохромного эффекта в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия – напряжение и сила тока, необходимые для начала окрашивания, время окрашивания, их зависимость от толщины пленок.

2. Выявлено изменение морфологии поверхности исследуемых пленок в окрашенной области, связанное с частичным разрушением волокон геля.

3. Обнаружено уменьшение межслоевого расстояния окрашенной пленки, обусловленное уменьшением содержания воды в межслоевом пространстве.

4. С помощью расчетов с использованием результатов импедансной спектроскопии выявлено увеличение времени релаксационных процессов в окрашенной области пленки ($\tau_{окр} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ с) по сравнению с исходной ($\tau_{исх} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ с).

5. Обнаружены новые особенности поведения вольт-амперных характеристик пленок гидратированного пентаоксида ванадия, выражающиеся в насыщении тока в режиме окрашивания.

6. Показана устойчивость внутреннего электрохромного эффекта к различным воздействиям – травлению в растворах кислот и солей, легированию ионами других металлов, облучению ультрафиолетом, многократному циклированию (образцы выдерживают до 10^4 циклов «окрашивание-обесцвечивание») и старению (в частности, продемонстрирована способность пленок ксерогеля менять окраску под действием электрического поля после несколько лет хранения при нормальных условиях).

7. Произведен квантово-химический расчет (методом МО ЛКАО, в приближении теории функционала плотности) прочности ванадий-кислородных

связей в молекулярных кластерах, моделирующих структурные слои аморфного гидратированного пентаоксида ванадия. Показано, что прочность мостиковых связей (V-O-V) в V_2O_5 октаэдрах по критерию заселенности уровней перекрывания атомных орбиталей слабее, чем в граневых и вершинных связях, а следовательно при внедрении протонов энергетически выгодным является образование не бронз $H_xV_2O_5$, а поливанадиевых кислот, в частности, соединений типа гексаванадиевой $H_4V_6O_{17}$ ($3V_2O_5 \cdot 2H_2O$) кислоты или декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28}$ ($5V_2O_5 \cdot 3H_2O$).

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. В тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наблюдается внутренний электрохромный эффект, проявляющийся в обратимом изменении цвета при электрополевым воздействии и обусловленный движением протонов в водной фазе межслоевого пространства, их перераспределением под действием электрического поля и внедрением в оксидную фазу, сопровождающимся модификацией электрических и оптических свойств.

2. Экспериментальные результаты измерения спектров поглощения ксерогеля пентаоксида ванадия и их модификации в результате внутреннего электрохромного эффекта, а именно, уменьшение поглощения в красной области спектра, что феноменологически проявляется в изменении цветового контраста противоположном тому, что наблюдается при стандартном электрохромном эффекте, обусловленном внедрением катионов из электролита в V_2O_5 .

3. Обнаруженные закономерности модификации электрических и оптических свойств материала, а также морфологии поверхности пленок, их состава и структуры при электрополевым воздействии, проявляющиеся в следующем:

- сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область спектра, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны материала;
- возрастание импеданса в окрашенной области и замедление (увеличение характерного времени) релаксационных процессов;

- преобразование морфологии поверхности пленок ксерогеля, обусловленное частичным разрушением их нитевидной структуры;
- уменьшение межслоевого расстояния между цепочками ванадий-кислородных октаэдров, связанное с уменьшением концентрации молекул воды в окрашенной области;
- образование дефектов в цепочках ванадий-кислородных октаэдров, обусловленных разрывом мостиковых связей V-O, проявляющееся в уменьшении интенсивности соответствующих полос поглощения в ИК спектрах.

4. Модельные представления о механизме внутреннего электрохромного эффекта в гидратированном пентаоксиде ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$, основанные на гипотезе о его частичном преобразовании в высшие поливанадиевые кислоты за счет разрыва мостиковых V-O связей, но с сохранением октаэдральной координации V_2O_5 структур, и подтвержденные расчетными данными энергетических характеристик химических связей в слоях оксидной фазы ксерогеля.

Научно-практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ней экспериментальные результаты способствует развитию представлений о физике явления электрохромизма. Разработана методика окрашивания пленок геля V_2O_5 в электрохромной ячейке под воздействием постоянного электрического поля в отсутствие электролита в планарной и «сэндвич»-структурах. В практическом плане, результаты исследования внутреннего электрохромного эффекта указывают на принципиальную возможность реализации таких электронных и оптических устройств как безэлектролитные электрохромные индикаторы и покрытия с контролируемым переменным светопропусканием. Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке в области физической электроники бакалавров по направлению «электроника и нанoeлектроника» и магистров по направлению «приборостроение» при чтении курсов и проведении практических занятий по дисциплинам «Физика тонких пленок», «Специальные вопросы микро- и

нанотехнологий». Также результаты работы являются составной частью НИР «Многофункциональные оксидные пленочные гетероструктуры: синтез, характеристика свойств, разработка и испытание новых устройств», выполняемой ПетрГУ в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности №1426 Минобрнауки РФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на семинарах в ПетрГУ (Петрозаводск), а также на следующих конференциях:

1. X Международная конференция "Физика диэлектриков ДЭ-2004" (Санкт-Петербург, РГПУ им. А. И. Герцена, 2004);
2. V Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 2006 г.);
3. Всероссийская научная конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2004 (Петрозаводск, 2004);
4. 2-я Международная конференция «Физика электронных материалов» (Калуга, 2005);
5. 2-я Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2006);
6. III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (ФАГРАН, Воронеж, 2006);
7. XI Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2005);
8. Всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» (Москва, 2006);
9. Международная IX конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2014);

10. 2-я Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 5 статей в российских журналах (реферируемые), 12 докладов и тезисов докладов в материалах конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложения объемом 13 стр. Диссертация содержит 171 стр., включая 70 рисунков, 12 таблиц и 185 наименований библиографических ссылок на 21 стр., в том числе 20 наименований на 3 стр. в приложении.

1. ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Данная глава представляет собой аналитический обзор литературы по теме исследования. В первой части приведен краткий обзор электрохромных материалов и основных способов наблюдения электрохромного эффекта, составленный, в основном, по материалам работ [6, 7, 12-31]. Вторая часть главы посвящена физико-химическим свойствам оксидов ванадия, и в частности особое внимание уделено гидратированному пентаоксиду ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ как основному объекту настоящего исследования, который также относится к электрохромным материалам [9-11, 14, 32].

1.1. Виды электрохромных материалов

Электрохромизм - явление обратимого изменения оптических свойств материала (светопропускания, цвета) под действием электрического поля.

Электрохромными материалами являются [12]:

- неорганические соединения: оксиды переходных металлов: вольфрама (W) титана (Ti), ванадия (V), хрома (Cr), кобальта (Co), меди (Cu), иридия (Ir), железа (Fe), марганца (Mn), молибдена (Mo), никеля (Ni), ниобия (Nb), тантала (Ta); смешанные материалы на основе этих оксидов: WO_3-MoO_3 , CeO_2-TiO_2 , $CoO-WO_3$, $IrO_2-Ta_2O_5$, $(V_2O_5)_3-(TiO_2)_7$. Многие тонкопленочные металлические оксифториды также являются электрохромными материалами. Например: $F:SnO_2$, $F:TiO_2$, $F:WO_3$. также известны материалы на основе фуллеренов, легированный никелем титанат стронция $SrTiO_3$, нитрид индия, фосфорвольфрамовая кислота.
- органические соединения: проводящие полимеры, координационные комплексы с переходными металлами: металлические фталоцианины, порфирины, дитиолоновые комплексы Ni, Pd и Pt, двухъядерные комплексы смешанной валентности рутения (Ru), виологены.

1.1.1. Электрохромный эффект в неорганических соединениях

Среди неорганических электрохромных материалов наиболее важны оксиды переходных металлов: WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 [8, 12, 24] (рис. 1.1).

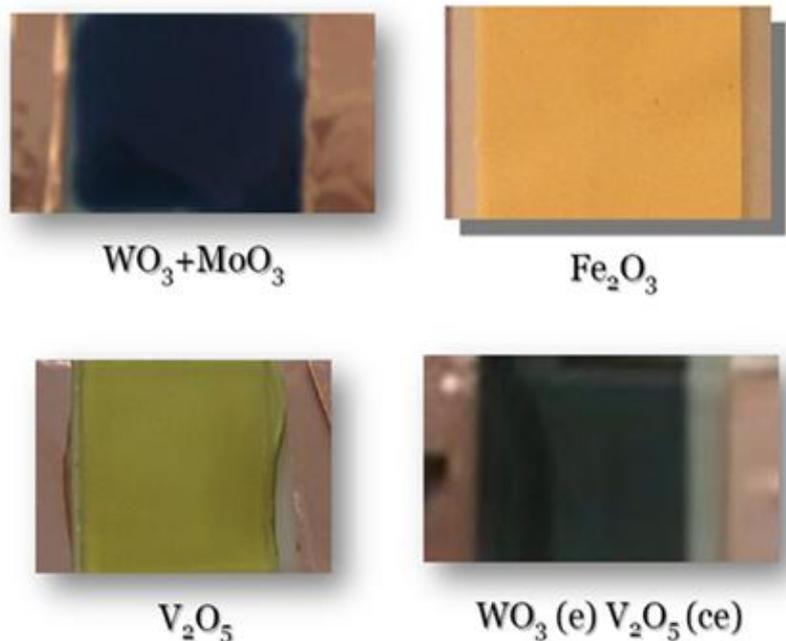
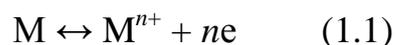


Рис. 1.1. Примеры электрохромных неорганических материалов на основе оксидов переходных металлов. Представлены изображения пленок в окрашенном состоянии. Вверху слева - $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$, внизу справа - WO_3 с пленкой V_2O_5 в качестве противоэлектрода [8].

Для оксидов переходных металлов, в частности для WO_3 , электрохромный эффект наблюдается при инъекции электронов и одновалентных катионов (H^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cu^+ , Ag^+), сопровождающейся восстановлением оксида. При этом тип двойной инъекции является доминирующим и может быть представлен как электронно-ионный процесс на основе редокс-реакции:



В указанных материалах пространственное и энергетическое разделение электронов и ионов M^+ обусловлено тем, что частично заполненные уровни d -электронов ионов переходного металла находятся энергетически ниже уровня валентных электронов в ионе M^+ . Поэтому после внедрения атомов металла в

электрохромный материал (ЭХМ) его валентные электроны переходят на d -уровни иона переходного металла, восстанавливая его. При этом ионы M^+ в ЭХМ должны иметь: 1) низкий потенциал инжекции из анодного электрода, 2) большую растворимость в решетке оксида, 3) большой коэффициент диффузии, соответствующий сверхионной проводимости [23].

Таким образом, электрохромный эффект оксидов переходных металлов проявляется в изменении оптического показателя преломления, возникающего в результате структурной перестройки оксида при электронном и ионном переносе [32, 33]. Ионный поток создают протоны H^+ (протонная проводимость), ионы натрия Na^+ , лития Li^+ и другие ионы металлов: атомы внедряются в кристаллическую решетку простых и сложных оксидов, где они, ионизируясь до ионов (протонов), выступают в качестве дефектов. Концентрация ионов (протонов) может быть «заморожена» или находиться в равновесии с окружающей газовой атмосферой. Присутствуя в большом количестве, ионы могут существенно изменять многие свойства оксидов и быть причиной значительной ионной (протонной) проводимости. То есть явление электрохромизма в пленках оксидов переходных металлов является фазовым переходом конденсированного вещества, которое под влиянием электронных и ионных потоков в сильном электрическом знакопеременном поле изменяет обратимо структуру, оптические и электрические свойства.

В течение каждого цикла окраски и обесцвечивания конденсированное вещество испытывает структурные изменения, которые отражаются в оптических и электрических характеристиках, и возвращается к своему исходному состоянию. Однако каждый цикл вносит свои неощутимые изменения, которые, накапливаясь при длительном циклировании, дают остаточные свойства и в конечном итоге приводят к деградации материала и эффекту «старения» [29].

1.1.2. Электрохромный эффект в органических соединениях

Электрохромный эффект в органических соединениях возникает благодаря электроактивным молекулам, участвующим в окислительно-восстановительных реакциях на поверхностях электродов, в результате чего неокрашенные молекулы превращаются в окрашенные ионные группы [29, 34].

Полимерные материалы делятся на две большие группы: полимеры с ионной проводимостью или твердые полимерные электролиты и полимеры с электронной проводимостью. В свою очередь, полимеры с электронной проводимостью разделяют на так называемые органические металлы (полимеры с проводимостью, близкой по механизму к электропроводности металлов), и редокс-полимеры, то есть соединения, в которых перенос электрона осуществляется главным образом за счет протекания окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами полимерной цепи. К перспективным электрохромным материалам относятся проводящие полимеры [27, 28, 35, 36] с электропроводностью, близкой по механизму к электропроводности металлов. К достоинствам электрохромных полимеров относятся: низкая плотность тока (несколько миллиампер на 1 см^2), малая потребляемая мощность (несколько милливатт на 1 см^2), высокая термостойкость и дешевизна. Величина суммарного электрохромного эффекта в три раза выше ($200 \div 300 \text{ см}^2/\text{Кл}$), чем у неорганических материалов.

Пленки проводящих полимерных соединений способны изменять свои оптические характеристики, в частности цвет, при изменении уровня окисления. Полимеры, полученные электрохимическим методом на поверхности электрода (полианилин, полипиррол, политиофен), могут быть переведены из проводящего (окисленного) в непроводящее (восстановленное) состояние путем изменения потенциала электрода. В частности, редокс-полимеры на основе комплексов [Me(Schiff)] (металлоорганических соединений с основаниями Шиффа) при переходе из окисленного в восстановленное состояние изменяют свой цвет с темно-зеленого, оранжевого, красно-коричневого, синего (в зависимости от

природы металлического центра и лигандного окружения) на желтый различных оттенков. Нанося электрохромные полимерные материалы методом электрополимеризации на оптически прозрачные электроды (кварцевые пластины с напыленным слоем прозрачных электропроводных оксидов олова и индия), можно получать электрохромные системы для использования в цветных дисплеях, затворных и фильтрующих оптических устройствах (рис. 1.2).

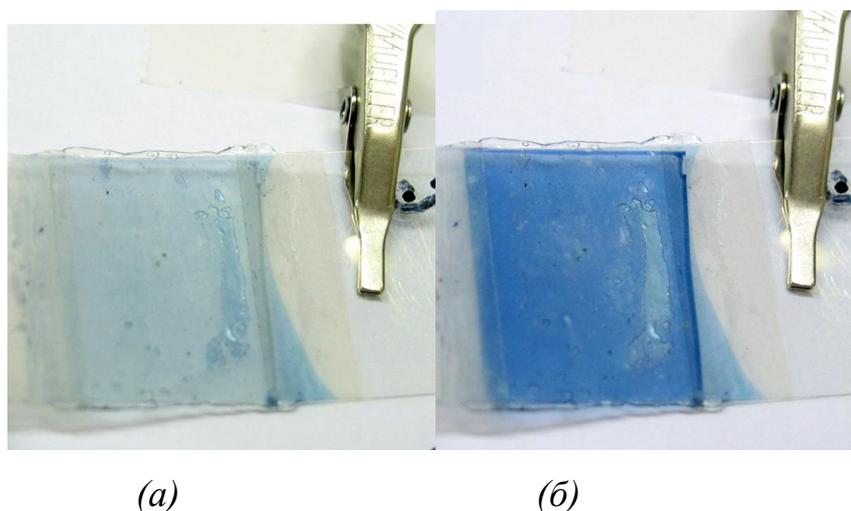


Рис. 1.2. Примеры электрохромного окрашивания-обесцвечивания полимерной пленки («сэндвич»-структура из полимерных пленок и пленок оксида индия-олова - ИТО). При смене полярности цвет пленки меняется от бледно-голубого (-1,5 В) - (а) до темно-голубого (+1В) - (б) [35].

Переход полимера из окисленного в нейтральное восстановленное состояние с изменением оптических параметров (цвета) сопровождается выходом зарядокompенсирующих противоионов из полимера в раствор электролита, в котором проводится процесс, и наоборот (рис. 1.3). В окисленном состоянии проводящий полимер легирован анионами (р-тип) и представляет собой зонную структуру с отсутствующими р-электронами. Ширина запрещенной зоны зависит от оптических свойств материала. Восстановление проводящих полимеров с одновременным удалением анионов приводит к нейтральному состоянию. В проводящих полимерах может также происходить катодное легирование, т.е.

внедрение катионов (легирование n-типа) для баланса инжектированного заряда. Все проводящие полимеры являются потенциальными ЭХМ в виде тонких пленок, в которых редокс переключение дает новую оптическую полосу поглощения, сопровождаемую переносом электронов и анионов [30].

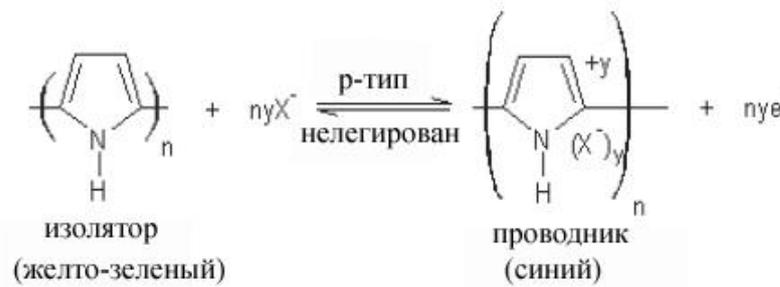


Рис. 1.3. Редокс-реакция проводящего полимера на примере полипиррола [30].

Проводящие полимеры широко применяются в современных радиоэлектронных устройствах (телевизоры, компьютерные мониторы, мобильные телефоны, информационные табло), приборах для автомобилей, в авиа- и космической промышленности (антибликовые зеркала, стекла с изменяемой степенью пропускания света). Последние из перечисленных применений связаны как раз с электрохромными свойствами данных материалов.

1.2. Особенности протекания электрохромного эффекта в системах с жидкофазными и твердотельными электролитами

Электрохромные системы можно разделить на две основных группы. В первой поставщиком протонов или катионов металлов в электрохромный материал является жидкий электролит, во второй - твердотельный. Далее рассмотрены предполагаемые механизмы образования новых фаз и изменение оптических свойств в результате электрохромного эффекта в таких системах.

1.2.1. Электрохромные системы с жидкими электролитами

Для достижения электрохромного эффекта в системах с жидким электролитом электрод из проводящего материала с нанесенным на него слоем окисла приводят в контакт с электролитом, содержащим протоны или одновалентные катионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ и др. и поляризуют в постоянном поле, прикладывая к электроду отрицательный потенциал в несколько вольт. Величина электрического поля в окисном слое электрохромного материала достигает 10^6 В/см. Наиболее изученным в плане электрохромизма является оксид вольфрама (WO_3), хотя интерес проявляется и к NiO , Nb_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 [8,13, 25, 37-40]. Электрохромная ячейка с рабочим веществом WO_3 представлена на рис. 1.4.

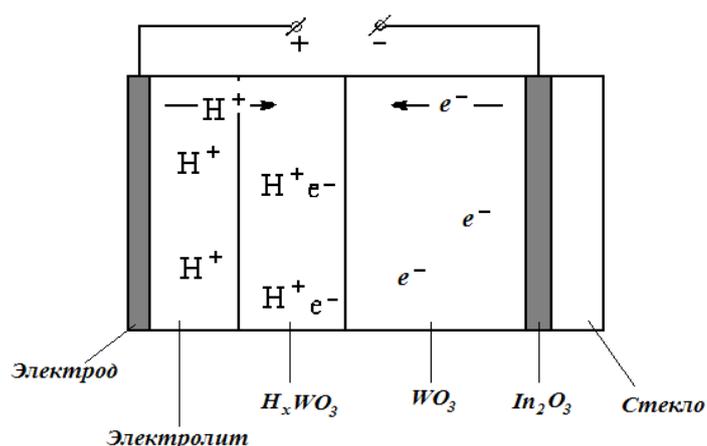


Рис. 1.4. Конструкция электрохромной ячейки с протонсодержащим электролитом.

Если приложить минус поля к электроду подложки, ячейка приобретет внутреннюю окраску с интенсивностью, пропорциональной прошедшему заряду. При пропускании тока в обратном направлении окраска пропадает. Исходная пленка бесцветная или бледной серой окраски в результате катодной поляризации приобретает голубую или более густую синюю окраску.

В результате окрашивания происходит внедрение водорода в структуру окисла WO_3 . Накопление его в решетке приводит к образованию связей кислорода

с двумя атомами водорода (т.е. к появлению структурной воды, замещающей кислород в одном из углов октаэдра) и вызывает сдвиг цепочек октаэдров друг относительно друга. После 10^5 циклов переключений в оксиде WO_3 появляется межслоевая вода, разделяющая цепочки октаэдров [16].

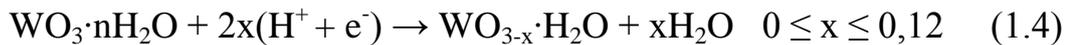
Механизм изменения окраски следующий [16]: под действием электрического поля материал катода разлагается, электроны инжектируются полем в слой WO_3 , примыкающий к электролиту, и восстанавливают ионы H^+ , образующие на этом слое соединение H_xWO_3 (вольфрамовая бронза):



Данная реакция обратимая. Изменение полярности на противоположную по знаку приводит оксид к первоначальному неокрашенному состоянию и объясняется обратной реакцией удаления из материала протонов и электронов:



Для гидратированных окислов $WO_3 \cdot nH_2O$, где $n = 1 \div 2$, исходный материал имеет желтовато-зеленую окраску и в результате электрохромной реакции приобретает голубой цвет. Уравнение реакции аналогично (1.2):

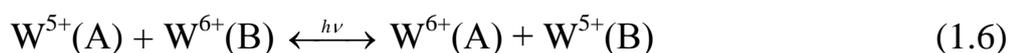


В последующем может происходить реакция:



и вещество электрода становится синим. Образование вольфрамовой бронзы представляет электрохромный эффект как окислительно-восстановительную реакцию, в ходе которой образуются низковалентные ионы W^{5+} .

Изменение оптических свойств при электрохромном эффекте в WO_3 характеризуется появлением широкой полосы поглощения с максимумом между 0,90 и 1,46 эВ в зависимости от свойств пленки. Предполагается [16], что механизм поглощения света в окрашенных аморфных пленках WO_3 может быть описан как интервалентный оптически индуцированный перенос $5d^1$ -электрона иона $W^{5+}(A)$ на соседнюю пустую $5d^0$ -орбиталь другого иона $W^{6+}(B)$:



Инжектированные ионы обеспечивают компенсацию электронов, которые в отсутствие ионов образовали бы нескомпенсированный отрицательный объемный заряд. Из-за кулоновского взаимодействия нескомпенсированные инжектированные электроны оказались бы отжатыми к границам раздела ЭХМ с электродами [16]. Проводимость электрохромного материала определяется, как и для всех окислов металлов, наличием электронов и ионов. При этом доля ионного тока может быть значительной. В связи с возможностью представления проводимости вольфрамовых бронз как переноса поляронов высказывается предположение об оптических свойствах ЭХМ на основе образования F -центров, представляющих собой электрон, захваченный анионной вакансией. Наличие F -центров приводит к появлению новых добавочных полос поглощения, т.е. F -центры ответственны за окрашивание кристалла.

Для пентаоксида ванадия V_2O_5 обратимый электрохромный эффект впервые наблюдался авторами [13] в поликристаллических пленках ванадия V_2O_5 , полученных термическим испарением в вакууме. Для наблюдения электрохромизма пленка V_2O_5 толщиной $0,4 \div 1$ мкм нанесенная на стеклянную подложку с проводящим прозрачным подслоем (SnO_2), помещалась в кювету с электролитом. При приложении к электрохромной ячейке [SnO_2 – V_2O_5 –электролит–Pt] небольшого напряжения (1-15 В, SnO_2 –отрицательный электрод), пленка V_2O_5 изменяла свою окраску. В зависимости от количества электричества, прошедшего через ячейку, пленка меняла свой цвет с желтого на зелёный, голубой, синий или черный. На рис. 1.5 приведены спектры пропускания плёнки в видимой области, где у окрашенных пленок наблюдается уменьшение пропускания в длинноволновой области спектра, а также сдвиг края собственного поглощения в сторону меньших длин волн (при достаточно больших значениях прошедшего заряда).

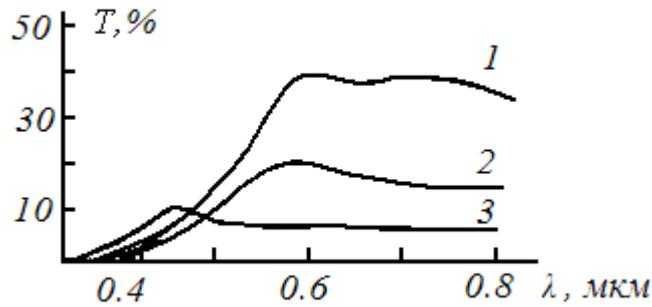
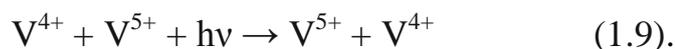
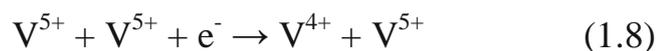


Рис. 1.5. Спектры пропускания $T(\lambda)$ пленки V_2O_5 в видимой области, снятые для различных значений количества электричества Q , прошедшего через пленку ($1 - Q = 0$; $2 - Q = 10$; $3 - Q = 100$ мс).

По мнению авторов [13], наиболее вероятной причиной изменения окраски в пленках V_2O_5 является образование водородованадиевых бронз ($H_xV_2O_5$), которые представляют собой структуры внедрения водорода, щелочного или щелочноземельного металла в кристаллическую решетку V_2O_5 . При этом часть атомов ванадия, соответствующая доле x внедрившихся атомов, переходит из пятивалентного в четырехвалентное состояние. Ванадиевые бронзы обладают высокой концентрацией носителей тока, близкой к концентрации носителей в металле.

Похожие результаты (рис. 1.6) наблюдались в [31], где исследовались нанокристаллические пленки V_2O_5 , полученные методом вакуумного испарения в системе с литиевым электролитом. Механизм окраски в [31] также объясняется переходами малых поляронов между ионами V^{4+} и V^{5+} в результате поглощения фотонов и может быть описан следующими соотношениями:



Анализируя существующие на сегодняшний день работы, можно прийти к выводу, что «классический» электрохромный эффект в оксидах переходных металлов объясняется в большинстве случаев внедрением протонов или

одновалентных катионов (А) металлов в структуру ЭХМ с образованием бронз типа A_xWO_3 или $A_xV_2O_5$.

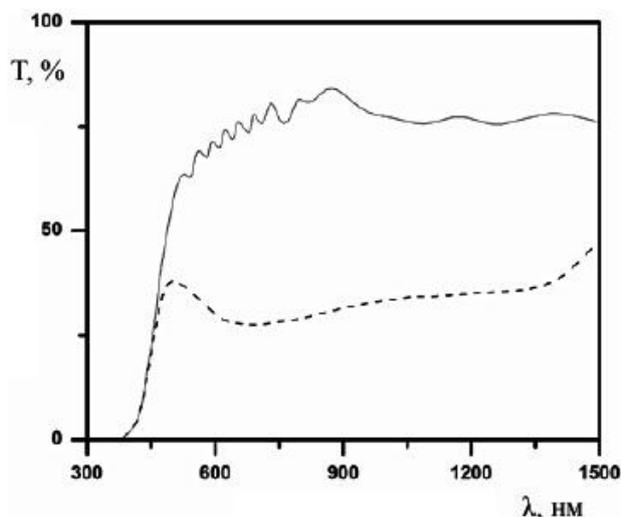


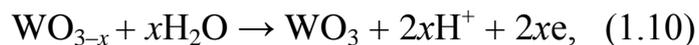
Рис. 1.6. Спектр пропускания нанокристаллической пленки V_2O_5 до и после ЭХЭ. Температура подложки $T = 473$ К. Чистая пленка – сплошная линия, окрашенная – пунктирная линия [31].

1.2.2. Электрохромные системы с твердыми электролитами

В последние годы начаты интенсивные исследования по применению в электрохромных системах твердых электролитов (суперионных проводников) в качестве ионообменного диэлектрического слоя. Применение твердых электролитов и соответствующих анодов раскрывает широкие возможности в разработке новых электрохромных устройств [8, 23, 25-28, 35, 45-49]. Однако электрохимический механизм функционирования электрохромных электродов до сих пор недостаточно изучен.

В работе [23] исследуется поведение твердотельной электрохромной ячейки на основе оксида вольфрама с протонопроводящим твердым полимерным электролитом (H⁺-ТЭЛ) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исследования проводились в трехэлектродной ячейке, где в качестве электролита использовали протонопроводящий твердый полимерный электролит на основе

композита, включающего сульфосалициловую кислоту и поливиниловый спирт. При катодной поляризации бесцветной пленки WO_3 появлялось синее окрашивание, что характерно для водород-вольфрамовой бронзы H_xWO_3 [50]. Авторами [23] обнаружено двухстадийное протекание электрохимического процесса на поверхности пленки WO_3 и в ее объеме, что согласуется с положениями, высказанными в работах [51-53] о двухстадийном механизме окрашивания: начальная – быстрая стадия ($D = 10^{-6}-10^{-9}$ см²/с), когда лимитирующим процессом является диффузия протонов по адсорбированной в пленках WO_3 воде, и последующая – медленная ($D = 10^{-13}$ см²/с), характерную для диффузии протонов в объеме WO_3 . По мнению авторов [23], первая стадия соответствует уравнению:



где поверхность нестехиометрического оксида WO_{3-x} окисляется до WO_3 и связана с образованием интерфазы с участием адсорбированной на поверхности WO_3 воды. Вторая стадия процесса на границе с H^+ -ТЭЛ соответствует образованию водород-вольфрамовой бронзы по реакции (1.2).

Для твердых электролитов фоновый электролит отсутствует, но, вследствие униполярности суперионных проводников, электрический ток практически переносится только подвижными ионами (Ag^+ в Ag^+ -ТЭЛ, H^+ в H^+ -ТЭЛ и т.д.), тогда как перенос остальных ионов, входящих в состав жесткой решетки, происходит путем диффузии по вакансионному или междуузельному механизму. Благодаря этому основные носители – катионы и протоны – всегда являются прямыми или косвенными участниками электродной реакции. Твердый продукт электродной реакции обычно накапливается на границе электрод/электролит в виде твердой фазы или связывается с материалом электрода. В этих условиях непрерывное протекание электрического тока возможно только, если хотя бы одна из вновь образующихся фаз обладает высокой ионной (или электронной) проводимостью. Данное ограничение, наряду с технологическими сложностями, возникающими при механическом совмещении пленок ЭХМ и ТЭЛ, является

основной причиной, сдерживающей развитие и внедрение полностью твердотельных электрохромных устройств.

В работе [45] исследуется электрохромный эффект в «сэндвич»-структуре ИТО/ WO_3 /ICL/ИТО, где ИТО – прозрачный электрод, представляющий собой стеклянную подложку с проводящим оксидом индия-олова, ICL – ионно-проводящий слой, нанесенный на оксид вольфрама WO_3 . Проводящий ионный слой представляет собой гель, приготовленный путем смешивания йодида лития (LiI) и йода (I_2) в растворе этанола с органически модифицированным силикатом (ORMOSIL). Кристаллическая решетка силана, присутствующая в ORMOSIL, выступает как слой, сохраняющий ионы. Проводящий ионный слой поставляет ионы лития Li^+ в электрохромный слой, который наносится поверх слоя оксида вольфрама. На рис. 1.7 представлены спектры пропускания для трех модификаций оксида вольфрама: гексагональная (hexagonal) $h\text{-WO}_3$, моноклинная (monoclinic) $m\text{-WO}_3$, и орторомбическая (orthorhombic) $o\text{-WO}_3$.

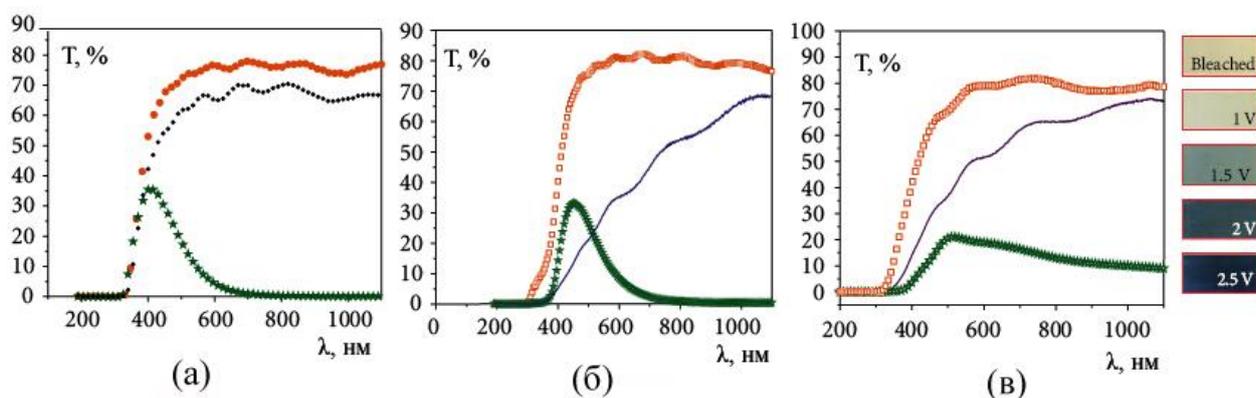


Рис. 1.7. Спектры пропускания для электрохромных устройств сконструированных на основе $h\text{-WO}_3$ - (а), $m\text{-WO}_3$ - (б), и $o\text{-WO}_3$ - (в) при окрашивающем потенциале +2,5 В и обесцвечивающем потенциале -1,0 В. На фото сбоку показано изменение цвета при окрашивании для $m\text{-WO}_3$ фазы. Оранжевая кривая соответствует исходному состоянию образца, зеленая кривая – окрашенному, средняя фиолетовая кривая – обесцвеченному состоянию.

В [47] рассматриваются гибкие электрохромные устройства, в которых электрохромным материалом является гидратированный оксид вольфрама состава $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В качестве электролита использовался перхлорат лития (LiClO_4) в пропиленкарбонате (PC), помещенный в пространство между двумя электродами (рис. 1.8 а).

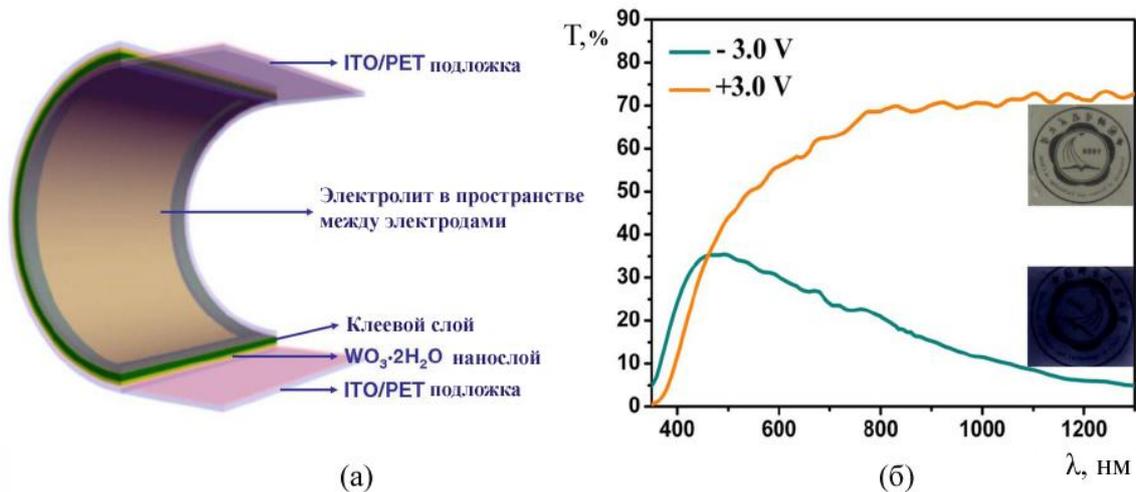
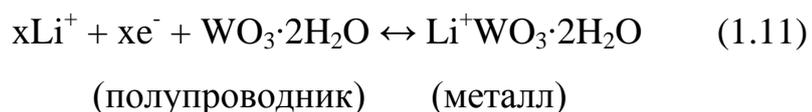


Рис. 1.8. (а) – Схема гибкого электрохромного устройства. ITO/PET – подложка с оксидом индия-олова с нанесенным на нее полиэтилентерефталатом. (б) – Спектры пропускания и фото ЭХ устройства при окрашивающем потенциале -3 В (зеленая кривая) и обесцвечивающем +3 В (оранжевая кривая).

Обратимый электрохромный эффект заключался во внедрении ионов лития в межслоевое пространство $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с переходом из полупроводниковой фазы в металлическую:



В окрашенной области наблюдалось уменьшение коэффициента пропускания и сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область спектра (рис. 1.8 б).

В [26] сообщается о разработке гибких электрохромных устройств на текстильных подложках с электрохромным слоем оксида вольфрама WO_3 на

серебряной нанопроволоке, с протонсодержащим кислотным электролитом (0,5М H₂SO₄). Механизм электрохромного эффекта авторы [26] связывают с образованием водород-вольфрамовой бронзы по реакции, аналогичной (1.2).

1.2.3. Внутренний электрохромный эффект

Отдельное место среди способов реализации электрохромного эффекта занимает внутренний электрохромный эффект. Особенность его заключается в том, что он протекает в отсутствие электролита, а ионы, за счет которых происходит изменение окраски пленки под действием электрического поля, находятся внутри самого электрохромного материала.

Внутренний электрохромный эффект наблюдается в некоторых органических соединениях [54, 55] (“internal electrochromy” по терминологии [54]). Так в работе [55] исследуется изменение оптических свойств 2,4-динитрофенилгидразина при движении протонов в материале при электрохромном эффекте. В [54] описывается внутримолекулярный протонный перенос в производных 3-гидроксифлавона (ЗНФ) при электрополевой модификации, что приводит к существенным сдвигам в спектрах поглощения (рис. 1.9).

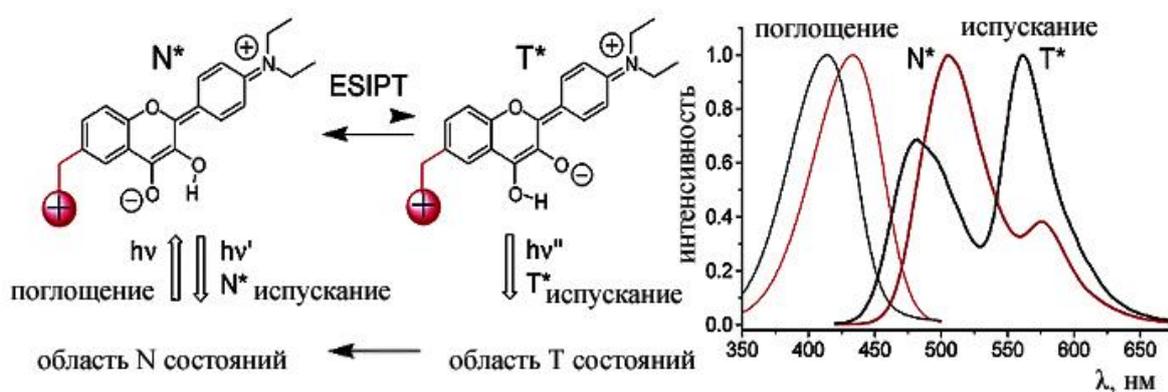


Рис. 1.9. Перенос протона в ароматическом кольце ЗНФ под действием электрического поля и изменения в оптических спектрах [54]. N – исходное (нормальное) состояние, T- окрашенное (таутомер).

В работах [56, 57] сообщается об изменении цвета под действием электрического поля в планарной структуре с пленкой легированного натрием триоксида вольфрама WO_{3-x} на стеклянной подложке. Ионы Na^+ диффундируют в триоксид вольфрама в процессе нанесения пленки на подложку. При приложении электрического поля ионы натрия мигрируют внутри пленки к катоду, и цвет пленки меняется от желтого к зеленому (рис. 1.10). Отметим, что аналогичное явление внутреннего электрохромизма в планарных структурах с WO_3 на стекле

наблюдалось, по-видимому, и ранее (см. рис. 2.1 в [12]).

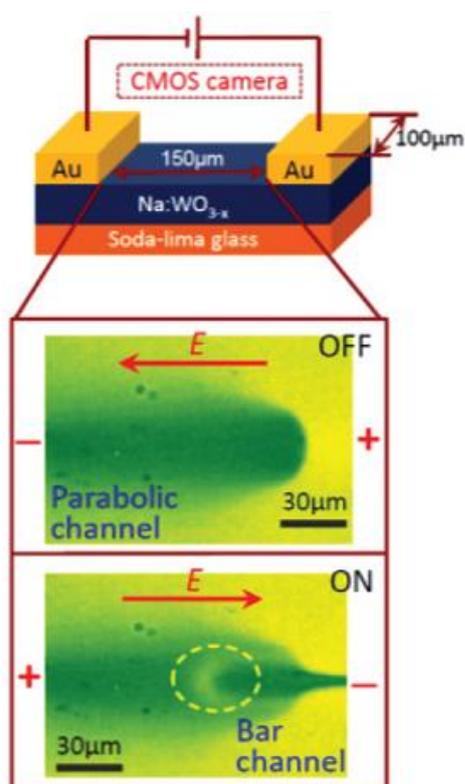
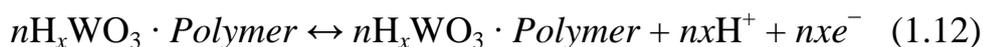


Рис. 1.10. Схема эксперимента и изображение окрашенной области [57]. CMOS camera - камера для записи изображения. Soda-lime glass - натриево-кальцевая стеклянная подложка.

В [58] представлены результаты исследования оптических и электрохимических процессов, происходящих в оптической ячейке на основе электрохромного оксида вольфрама. Электрохромный слой внутри оптической ячейки представляет собой полимерную пленку (желатин и глицерин), внутри которой в виде связанных между собой капель распределен золь пероксвольфрамовой кислоты. В процессе отжига оптической ячейки происходит преобразование вольфрамовой кислоты и внедрение в матрицу полимера ионов H_xWO_y , при этом капельная структура распределения электрохромного материала в полимерной пленке сохраняется.

Предложенный механизм окрашивания-обесцвечивания под действием приложенного

к ячейке электрического поля включает в себя два параллельно идущих процесса. Первый процесс (электрохромный) связан с выходом под действием электрического поля из объема капли электронов и протонов. При этом электроны покидают d -орбитали W^{5+} -центров и окисляют их до W^{6+} -центров. Заряд таких электронов скомпенсирован в пленке подвижными протонами в виде ионов H^+ . Электрохимическое уравнение может быть представлено в виде:



Второй процесс, происходящий при окрашивании-обесцвечивании оптической ячейки, связан с переориентацией молекул капли внутри полимера под действием электрического поля.

Таким образом, описанная в [58] структура представляет собой композитный материал (фактически, смесь полимерного электролита и частиц ЭХМ – триоксида вольфрама), и происходящие в ней под действием электрического поля изменения оптических свойств можно отнести к разряду явлений типа внутреннего электрохромного эффекта.

Отметим, что исследования в области внутреннего электрохромизма важны с практической точки зрения, поскольку такие ЭХМ обладают всеми преимуществами электрохромных систем с ТЭЛ, и в то же время они не требуют нанесения дополнительных слоев твердого электролита и ионообменного противоэлектрода

Как уже говорилось, ранее в нашей лаборатории в Петрозаводском государственном университете был обнаружен электрохромный эффект в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия, заключающийся в обратимом изменении цвета пленки при электрополевым воздействии с темно-коричневого на ярко-красный [9]. Особенность данного явления также заключается в том, что оно протекает в отсутствие электролита, поэтому его можно назвать внутренним электрохромным эффектом. Явление может иметь очевидное практическое применение в виде электрохромных датчиков, оптических индикаторов, малогабаритных дисплеев. Однако подробных

исследований природы данного явления и изменения оптических и электрофизических свойств пленок, а также их состава и структуры в результате электрополевого воздействия не проводилось. Также не вполне ясен механизм реализации данного эффекта в пленках гидратированного пентаоксида ванадия. Отметим, что ранее также наблюдались изменения цвета в ксерогеле V_2O_5 при пропускании тока, но это рассматривалось как некий сопутствующий (и даже просто мешающий электрофизическим измерениям) фактор [59], не интерпретировалось как электрохромный эффект и, соответственно, как таковой не исследовалось.

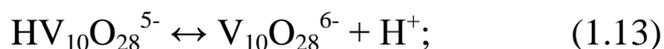
Далее мы рассмотрим свойства гидратированного пентаоксида ванадия, но прежде обратимся к некоторым данным о физико-химических свойствах соединений ванадия, что, как будет показано, важно для понимания природы окраски данных соединений.

1.3. Свойства и ионные состояния ванадия в соединениях и растворах

Ионное состояние ванадия в растворах может принимать различные формы в зависимости от значения pH. Пентаоксид ванадия является кислотным оксидом, которому приписываются различные формулы кислот. В данном разделе рассмотрены известные сейчас ванадат-ионы, ванадиевые кислоты и их свойства.

Состояние ванадия в водных растворах отличается многообразием и чрезвычайной сложностью из-за наличия ионов ванадия в различных степенях окисления. Еще начиная с первых работ по исследованиям в данной области [60-62] были известны химические соединения 2-, 3-, 4- и 5- валентного ванадия. Ванадий (V) находится в водном растворе в виде катиона VO_2^+ , нейтральных соединений $VO(OH)_3$, анионов: декаванадата $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$, $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$ и $V_{10}O_{28}^{6-}$, монованадата – $VO_2(OH)_2^-$, $VO_3(OH)^{2-}$ и VO_4^{3-} и поливанадата – $V_2O_6(OH)^{3-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$ и $V_4O_{12}^{4-}$. Метаванадат- и декаванадат-ионы существуют при концентрациях ванадия, превышающих 0,1 моль/л [63].

Ванадиевая кислота, подобно фосфорной и мышьяковой имеет три формы: HVO_3 (мета-), H_3VO_4 (орто-), $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (пиро-). Сами кислоты в чистом виде не получают, но соли их можно осадить из раствора. Также ванадиевая кислота может существовать в виде полисоединений, из которых метасоединения являются наиболее устойчивыми, а ортосоединения наименее устойчивыми. Пятивалентный ванадий, помимо упомянутых ванадиевых кислот, образует поливанадиевые кислоты, содержащие комплексные анионы от триванадат-иона $(\text{V}_3\text{O}_9)^{3-}$ - желтого цвета до гексаванадат-иона $(\text{V}_6\text{O}_{17})^{4-}$ - красного цвета, равновесие между которыми зависит от pH раствора [63, 64]. К таким кислотам также относится существующая только в растворах декаванадиевая кислота $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ – это сильная кислота, в ее растворах идет автокаталитический процесс полимеризации с образованием коллоидных частиц, заканчивающийся в течение ~1 мес. Образующиеся золи $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат большое количество воды (n до 1300). Декаванадиевая кислота в водных растворах легко отщепляет четыре протона, последние два протона присоединены более прочно и константы диссоциации иона $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ легко определяются обычным титрованием:

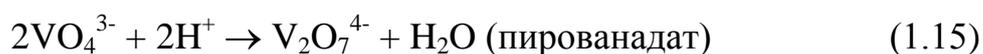


Ион $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ имеет компактную структуру с пустотой внутри и способен образовывать комплексы включения [64].

По цвету раствора и по солям, выделяющимся из него, можно судить, в форме ионов каких кислот присутствует ванадий в растворе. Так, например, соли метаванадиевой кислоты имеют сине-зеленый цвет, а соли ортованадиевой кислоты желто-зеленые. В работе [61] оранжевый цвет слабых растворов обуславливается наличием иона $\text{H}_2\text{V}_5\text{O}_{16}^-$. Соли, в состав которых в качестве кислотной части входит в химически связанном состоянии V_2O_5 , очень многочисленны. Они носят название ванадиевокислых солей или ванадатов и подразделяются на несколько типов: ортованадаты $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ или Me_2VO_4 , пированадаты $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ или $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$, метаванадаты $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ или MeVO_3

(где Me – ион одновалентного металла). Ряд солей в своем составе имеют некоторое число молекул воды. Наиболее простое строение у ортованадатов, содержащих и в растворах, и в кристаллическом состоянии простой тетраэдрический анион VO_4^{3-} . Метаванадатам отвечают кольцевые анионы из трех $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ или четырех $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ тетраэдров или бесконечные цепи из тетраэдров, соединенных через вершины. Диванадаты (пированадаты) содержат сдвоенный анион $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ из двух тетраэдров с общей вершиной, но у некоторых кристаллических диванадатов найдена комбинация изолированного ортованадат-иона и цепочечного аниона $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ из трех тетраэдров. В кристаллическом состоянии щелочные соли мета-, пиро- и орто-ванадиевых кислот бесцветны или окрашены в бледно-желтый цвет, соли поливанадиевых кислот или изополиванадаты – в интенсивно оранжевый или даже красный цвет. Большинство искусственно получаемых солей соответствует метаванадиевой кислоте, природные соединения – ортосолям.

Существует обширный класс ванадийсодержащих солей, называемых поливанадатами. Отношение числа молекул V_2O_5 в составе этих солей к числу молекул основного оксида выше, чем в метаванадатах. Например, гексаванадаты – соли гексаванадиевой кислоты $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ (или $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Гексаванадаты имеют состав $\text{M}_{12}\text{V}_6\text{O}_{16}$ и темно-красный цвет (в отличие от оранжевых декаванадатов), образуются при нагревании или старении растворов декаванадатов. В их структуре содержатся слои из пирамид VO_5 , и октаэдров VO_6 . При снижении pH раствора происходит конденсация анионов с участием воды:



Таким образом, высокая реакционная способность ванадия обуславливает сложность его химического поведения. В водных растворах, образующихся при переработке различных технологических продуктов, ванадий находится в высших степенях окисления, образуя ванадаты, гидролизованные соединения,

гетерополисоединения, состав которых определяется конкретными условиями проведения процесса [63].

Спектры поглощения ионов ванадия достаточно сильно отличаются друг от друга, что дает возможность использовать их для идентификации различных ионных форм ванадия в растворах (рис. 1.11 а, б).

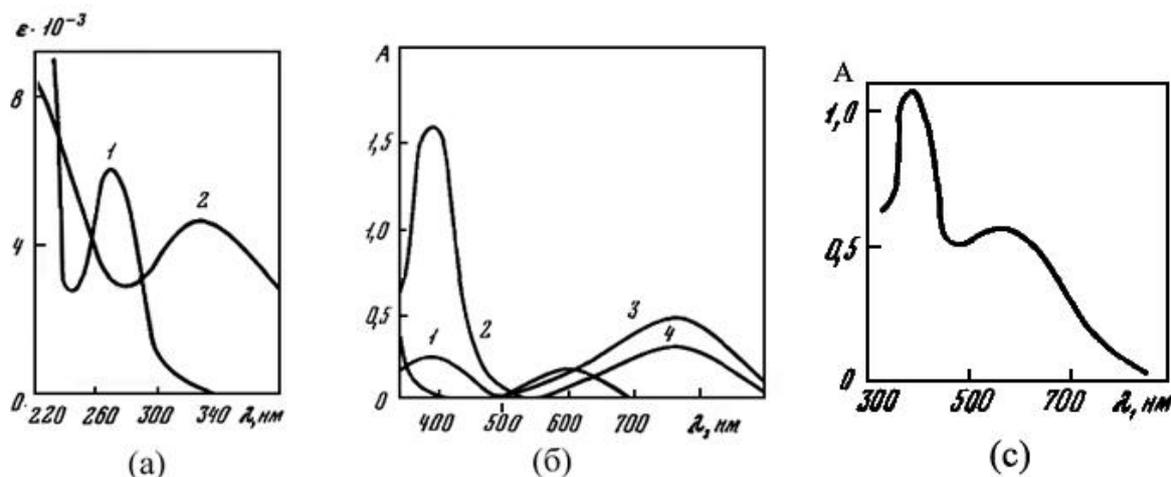


Рис. 1.11. Спектры поглощения растворов ванадия а) $V(V)$ $1M NaOH$ (1) и $18M H_2SO_4$ (2); б) $V(III)$ (1, 2) и $V(IV)$ (3, 4); в) $V(V)$ с 8-оксихинолином в хлороформе [65].

Одним из первых реагентов, предложенных для определения ванадия, был 8-оксихинолин. При $pH = 2,0 - 5,5$ с ванадием (V) он образует окрашенный осадок, растворимый в органических растворителях (рис. 1.11 в).

Поскольку окраска объекта определяется дополнительной частью видимого спектра по отношению к поглощаемому им свету, то соединения пентавалентного ванадия часто имеют оранжевый или красный цвет. Это также относится и, как было сказано выше, к гекса- и дека-ванадат ионам и соответствующим кислотам. Данная особенность ванадия и его соединений проявляется, в частности, в том, что минералы пентавалентного ванадия практически всегда ярко окрашены в желто-красный цвет (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Ванединит ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) [66].

1.4. Гидратированный пентаоксид ванадия и его свойства

В данной работе в качестве электрохромного материала используется гидратированный пентаоксид ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Ниже рассматривается состав, структура и свойства этого соединения.

1.4.1. Методы получения

Существуют различные методы получения гидратированного пентаоксида ванадия и варианты интерпретации его состава.

Впервые гидратированный пентаоксид ванадия получил Дюльберг [60] при подкислении раствора ортованадата Na_3VO_4 соляной кислотой. В результате получился красно-коричневый осадок состава $3V_2O_5 \cdot 2H_2O$, которому он приписал формулу гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$. Дюльберг считал, что соединение не содержит натрия, и доказывал это получением фазы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при взаимодействии V_2O_5 с 30%-ным раствором перекиси водорода.

Особый интерес представляют результаты изучения гидратированных осадков V_2O_5 , полученных методами, исключающими присутствие в них заметных количеств щелочных или иных металлов [67]. К таким методам относится метод Мюллера [68], на основе «золь-гель» технологии, который

получал $V_2O_5 \cdot nH_2O$ выливанием расплавленного V_2O_5 в воду и отделением непрореагировавших частиц фильтрованием.

Терминология «золь-гель» пришла из коллоидной химии и за последние годы успешно утвердилась в технологии и физике твердого тела [2, 49, 69, 70]. Золь-гель метод представляет собой технологию получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, который включает в себя получение золя и последующий перевод его в гель. Золь-гель процесс используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон, керамического ядерного топлива, гибких электрохромных устройств, оксидных наносистем [49, 70, 71].

Золь (коллоидный раствор) – дисперсная система с предельно высокой дисперсностью, соответствующей размерам частиц 0,1 – 10 мкм. Частицы дисперсной фазы в золях не связываются в пространственные структуры и свободно участвуют в интенсивном броуновском движении. Гели – это твердофазные дисперсные системы, характеризующиеся пластичностью и даже некоторыми признаками самоорганизации (например, памятью формы). Гели образуются из золь при их коагуляции. Сцепление частиц в гелях происходит в отдельных точках. Остальная же часть поверхности частиц стабилизирована гельватными слоями среды (а в водных средах - просто сольватирована) [72]. Метод Мюллера, позволяющий получить золь V_2O_5 – наилучший метод, гарантирующий «чистое» соединение [67].

К другим методам получения гидратированного пентаоксида ванадия относится метод, основанный на взаимодействии пентаоксида ванадия с раствором перекиси водорода [60, 73, 74], в котором образовавшаяся первоначально пероксованадиевая кислота (HVO_4) довольно быстро распадается, и в растворе остается свободная декаванадиевая кислота ($H_6V_{10}O_{28}$), которая при

нагревании образует золь V_2O_5 ; способы, основанные на гидротермальной методике [75]; метод гидролиза эфира метаванадиевой кислоты и трет-бутилового спирта состава $VO(OC(CH_3)_3)_3$ [76], ионообменный способ получения декаванадиевой кислоты, методом пропускания метаванадата калия через катионнообменную смолу в Н-форме [77], а также алкоксидный и ацетил-ацетонатный химический синтез [78].

1.4.2. Состав и структура

Исследованиям состава и структуры гидратированного пентаоксида ванадия посвящались работы с начала 20-го века. После работы Дюльберга в 1903 году [60] долгое время считали, что в растворах ванадий (V) присутствует в форме гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$. Позднее в литературе описывались ряд составов гидратов оксида ванадия (V), которым приписаны формулы различных ванадиевых кислот: $3V_2O_5 \cdot 2H_2O$ ($H_4V_6O_{17}$) [60], $V_2O_5 \cdot H_2O$ (HVO_3) [79-86], $V_2O_5 \cdot 2H_2O$ ($H_4V_2O_7$) и $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ (H_3VO_4) [81, 82, 85, 86], $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ ($H_2V_4O_{11}$) [80], индивидуальность которых подтверждена результатами химического и термогравиметрического анализов, однако полученные в данных работах результаты вызывали сомнения и нуждались в дополнительных исследованиях. В работе [87] (1956 г.) состав гидратированного пентаоксида ванадия описывается как декаванадиевая кислота $H_6V_{10}O_{28}$.

Одной из проблем описания структуры гидратированного пентаоксида ванадия являлось пространственное расположение молекул воды. Согласно данным ПМР [88], соединение $V_2O_5 \cdot nH_2O$ содержит воду в виде молекул H_2O и является акваоксидом. В более поздней работе [89] гидрат оксида ванадия (V) рассматривается как гидрат поливанадиевой кислоты, содержащий слабо связанную и конституционную воду. Подробное исследование продуктов гидролитического осаждения ванадия и гидратированного оксида ванадия (V) позволило установить, что они имеют одну и ту же структуру. Согласно данным [90], гидрат поливанадиевой кислоты имеет формулу $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$, где один

протон конституционной воды находится в виде ОН-группы, а второй в виде иона оксония, и образует соответствующие поливанадаты с одно-, двух- и трехвалентными катионами [91-93]. Некоторые авторы [94, 95] считали, что гидратированный оксид ванадия (V) является гексаванадатом переменного состава $M_{1-x}H_xV_6O_{16} \cdot nH_2O$. Однако необходимые данные, доказывающие эту точку зрения, в работах отсутствуют.

В целом в научной среде к 1975 году о природе гидратированного пентаоксида ванадия сложилось два крайних мнения: 1) гидратированные осадки пентаоксида ванадия следует рассматривать как свободные ванадиевые кислоты, отвечающие по составу ванадатам; 2) гидратированный пентаоксид ванадия не является гидратом, поскольку вода в этом соединении удерживается поверхностными силами тонкодисперсного V_2O_5 .

Неопределенность взглядов на природу гидратов пентаоксида ванадия связана с тем, что, с одной стороны, исследования этих соединений носили случайный, не систематический характер, с другой – с большими экспериментальными трудностями, обусловленными отсутствием адекватных методов исследования; во многих случаях было неясно, с чем имеем дело – с индивидуальными соединениями или со смесью нескольких веществ.

Первые рентгеновские исследования гелей оксида ванадия (V) были проведены в 1981 г. [96]. Показано, что слои V_2O_5 имеют квазиодномерную слоистую структуру и образованы спутанными волокнами и соединены молекулами воды. Величина межслоевого пространства зависит от содержания воды и для состава $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ [96] равна 11,57 Å. В [97] на основе рентгеновских дифракционных спектров делается вывод об ориентации волокон V_2O_5 вдоль подложки после нанесения геля и высушивании на воздухе (рис. 1.13).

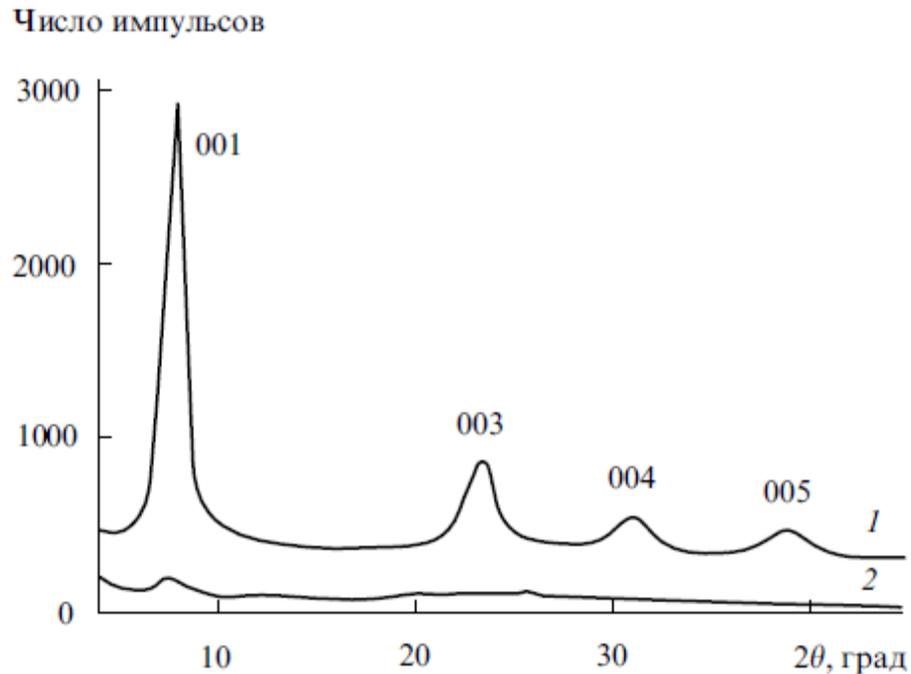


Рис. 1.13. Дифракционная рентгенограмма пленки (1) и порошка (2) ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [97].

При поэтапном отжиге наблюдается уменьшение межслоевого расстояния. Для пленок геля, изготовленных по способу Мюллера, отвечающих составу $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ потеря воды при нагревании происходит в три этапа [96]:

1. В области 298-393 К обратимо удаляется слабосвязанная вода:



При этом для фазы $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ межслоевое расстояние уменьшается до $8,75 \text{ \AA}$. Структура волокон при этом не изменяется и может быть отнесена к слоистой структуре V_2O_5 .

2. Между 483-543 К отщепляется более сильно связанная вода:



3. При 573 К удаляется химически связанная вода:



Сравнение спектров ЯМР безводного и гидратированного пентаоксида ванадия показывает, что, хотя симметрия окружения атомов ванадия в указанных

случаях близка, различия в форме и ширине резонансных кривых достаточно велики для того, чтобы считать гидратированные образцы мелкокристаллическим V_2O_5 , удерживающим воду на поверхности [98, 99]. По-видимому, структура дегидратированного V_2O_5 существенно сжата по сравнению со структурой гидратированного V_2O_5 , а полости структуры в значительной мере «захлопнуты». Структурная модель расположения молекул воды в межслоевом пространстве геля оксида ванадия (V) (рис. 1.14) предложена в работе [100].

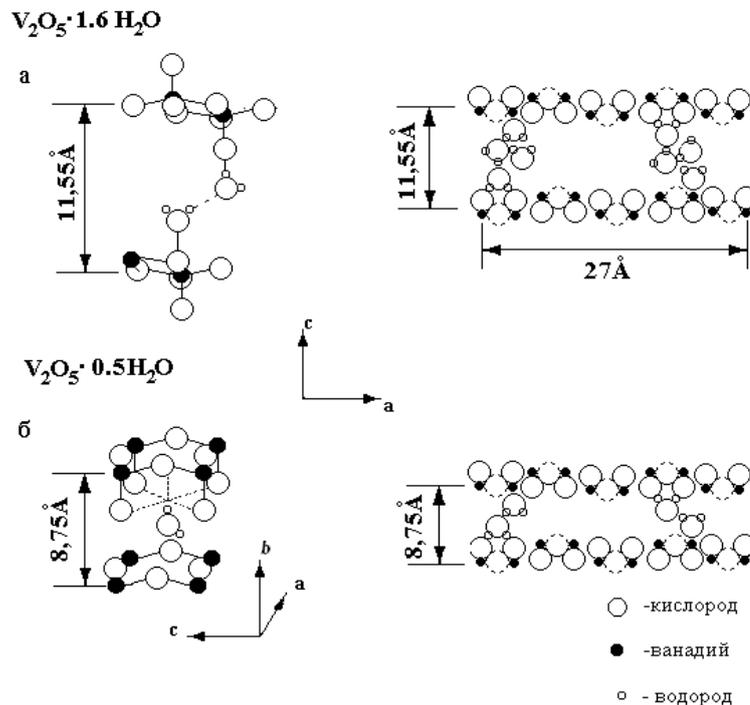


Рис. 1.14. Структурная модель ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (а) и $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ (б).

Для состава $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (фаза I) часть молекул воды имеет ось симметрии, перпендикулярную плоскости слоя, и образует с ванадием координационную связь, направленную противоположно двойной связи $V=O$. Остальные молекулы воды содержат гидроксил, перпендикулярный плоскости слоя, и образуют водородную связь с короткой $V=O$ связью между молекулами воды по всему объему.

В случае состава $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ (фаза II, рис. 1.18б) молекулы воды расположены в пустотах структуры, подобных «каналам» орторомбической V_2O_5

и растянутых вдоль направления оси b до размера $8,80 \text{ \AA}$. Один из гидроксильных параллелен оси b , и его протон находится внутри четырехугольника, образованного эквивалентными короткими связями V-O. Второй атом водорода ориентирован в направлении иона кислорода соседнего слоя. Симметрия молекул воды C_{2v} , а угол Н-О-Н равен 108° . Обе водородные связи имеют длину 3 \AA .

На рис. 1.15 а приведен фрагмент структуры геля, иллюстрирующий расположение молекул в геле пентаоксида ванадия с предполагаемым прекурсором $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]$ по данным [101]:

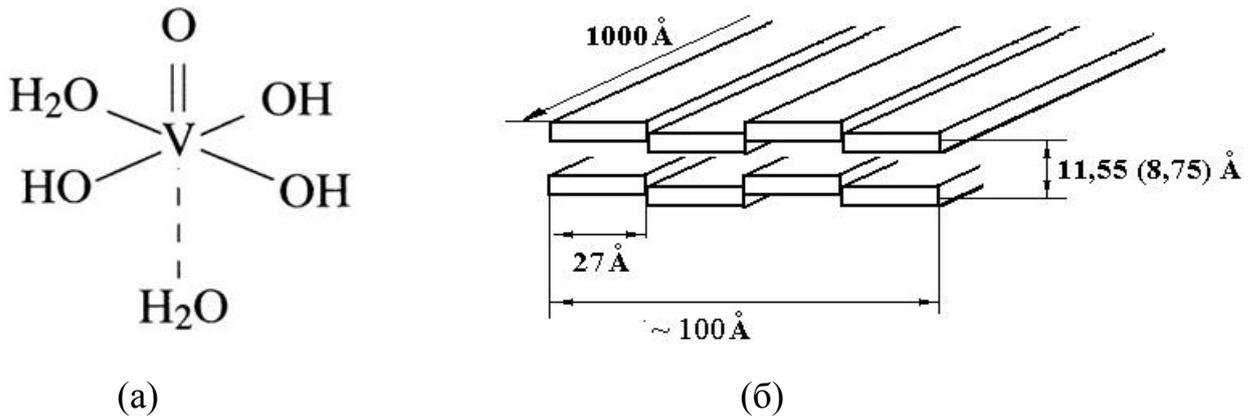


Рис. 1.15. (а) - фрагмент структуры геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [101]; (б) - ленточная структура V_2O_5 -геля состава $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ [104].

Методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей показано, что с повышением содержания воды в геле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ расстояние между базальными плоскостями кристаллов возрастает от $8,8 \text{ \AA}$ ($n = 1,0 \div 0,5$) до более 40 \AA ($n = 18,5$) [102]. При $n \geq 5 \div 6$ параметр c увеличивается скачкообразно на 3 \AA , что приблизительно соответствует толщине межплоскостного слоя воды. Дальнейший рост содержания воды в геле сопровождается плавным увеличением параметра c . Максимальное содержание воды в геле может быть равным 120 молям. Она замерзает при температуре на несколько градусов ниже 273 K ,

образуя обычный гексагональный лед [103]. В интервале $110 < T < 230$ К обнаружена дифракция нейтронов, соответствующая межплоскостному расстоянию (001) $d = 15 \text{ \AA}$ и обусловленная наличием бислоев незамерзающей межслоевой воды. С повышением температуры до 270 К величина d растет до 19 \AA и упорядоченное состояние незамерзающих слоев нарушается. Данное поведение воды геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при замораживании сходно с поведением воды других слоистых гидратированных систем, например глин.

Электроннографическими исследованиями установлено, что волокна в структуре V_2O_5 -геля можно представить в виде плоских лент длиной 1000 \AA и шириной 100 \AA [104] (рис. 1.15 б). Кристаллическая структура в плоскости ленты аналогична орторомбическим кристаллам V_2O_5 и определяется двумя параметрами: $a = 27,0 \text{ \AA}$ и $b = 3,6 \text{ \AA}$ (рис. 1.15 б). Соединения орторомбических звеньев, составляющих ленты, не располагаются в одной общей плоскости, а образуют рельефную структуру с амплитудой 2,8 – 2,9 \AA (рис. 1.16 а) [105, 106]. Волокна внутри лент также связаны молекулами воды, химическая связь между волокнами в ксерогелях намного слабее по сравнению с кристаллическим оксидом [107].

В работе [5] в соответствии с результатами ПМР (протонный магнитный резонанс) структура ксерогеля $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$, полученная способом нагрева пероксованадиевой кислоты представлена как результат взаимодействия молекул воды с координационно ненасыщенными атомами ванадия орторомбического оксида V_2O_5 (рис. 1.16 б). Этот процесс сопровождается раскрытием связей V-O-V с последующим образованием двух мостиковых OH-групп. Последние, соединяясь с молекулами воды, дают трехспиновые системы, характеризующиеся высокой подвижностью.

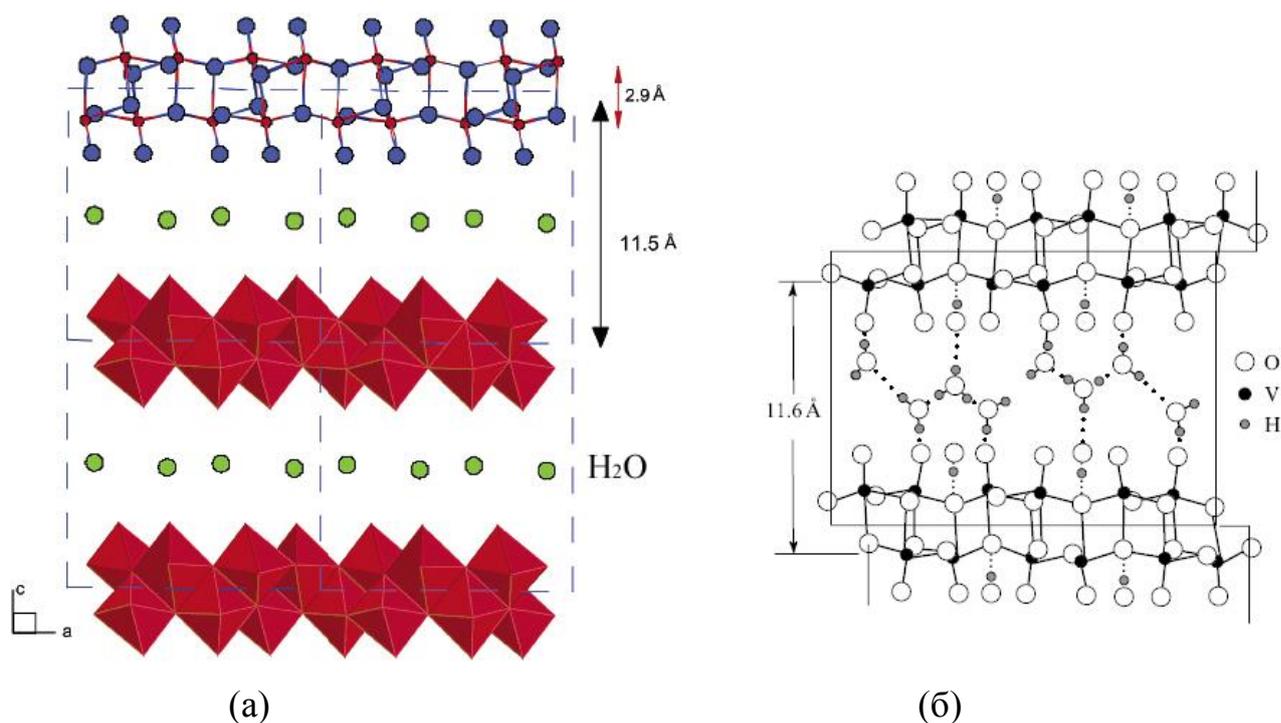


Рис. 1.16. (а) - слоистая структура ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, полученная методом распределения парных функций [106]; (б) - модель структуры ксерогеля $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ по данным [5].

Согласно данной модели в поливанадиевой кислоте $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) можно выделить три типа протонов: протоны в молекулах воды, координируемых группировками $V=O$, относятся к первой группе (это цеолитная вода, которая обратимо поглощается и образует сетку водородных связей); протоны, входящие в трехспиновые системы (H_3O^+), относятся ко второму типу; протоны в мостиковых гидроксильных группах (OH^-), химически связанные с атомами ванадия и удаляющиеся с разрушением структуры ксерогеля, относятся к третьему типу.

Таким образом, аксиально искаженная тетрагональная пирамида VO_5 является основным структурным фрагментом двойного ванадий-кислородного слоя ксерогеля оксида ванадия (V). Такая структурная модель ксерогеля объясняет высокую подвижность протона за счет движения последнего по сетке водородных связей из молекул воды.

ИК-спектры гелей неоднократно изучались разными исследователями. В работе [108] ИК-спектры снимались для образцов, представляющих собой прессованные таблетки, изготовленные из смеси сухой пленки ксерогеля пентаоксида ванадия и KBr (рис. 1.17).

На данной диаграмме видны основные полосы поглощения ИК-излучения для ксерогеля пентаоксида ванадия (V): при 1610, 1006, 758 и 531 см^{-1} соответствуют следующим колебаниям: $\delta(\text{H} - \text{O} - \text{H})$, $\nu(\text{V} = \text{O})$, $\nu(\text{V}^{5+} = \text{O})$, и $\delta(\text{V} - \text{O} - \text{V})$. Небольшой пик при 975 см^{-1} может соответствовать колебаниям $\nu(\text{V}^{4+} = \text{O})$ [108, 109]. Полоса поглощения при 1384 см^{-1} соответствует примеси NO_3^- в KBr.

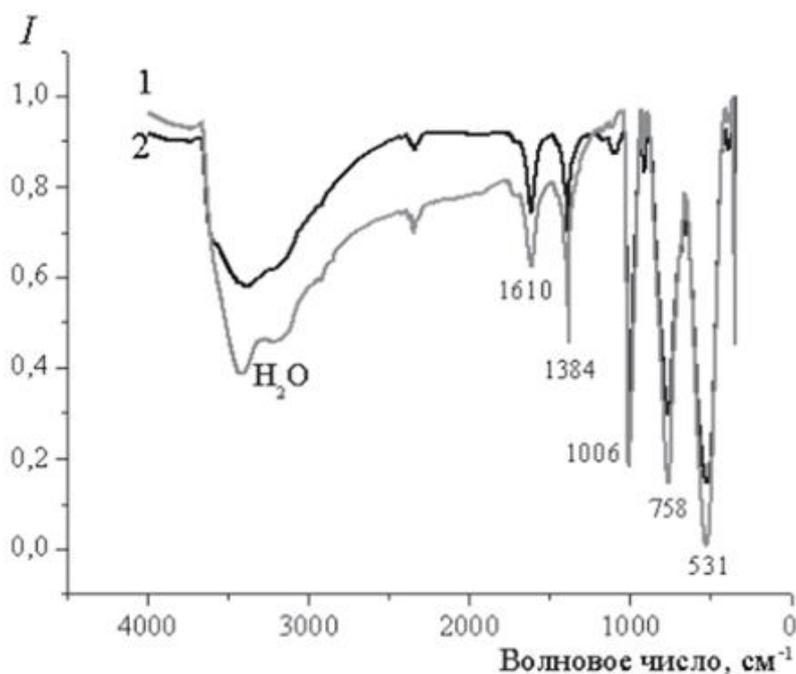


Рис. 1.17. Данные ИК-спектроскопии ксерогелей на основе V_2O_5 : 1 - использование сублимационной сушки, 2 - проведение стандартной сушки на воздухе при 70°C [108].

В [72] основные полосы поглощения ИК-излучения для ксерогеля оксида ванадия (V) при 1605, 1015, 910, 760 и 530 см^{-1} соответствуют следующим колебаниям: $\delta(\text{H} - \text{O} - \text{H})$, $\nu(\text{V} = \text{O})$, $\delta(\text{V} - \text{O} \cdots \text{H})$ и $\delta(\text{V} - \text{O} - \text{V})$.

Из анализов ИК-спектров $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ [67] можно сделать заключение, что большая часть гидратной воды – это молекулярная вода с сильными водородными связями, характеризующимися различными энергиями образования. Об этом свидетельствует наличие интенсивного поглощения в области $2800-3600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания) и слабой полосы $1610-1620\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания). Что касается иона H_3O^+ , то характерных для этой группировки частот $1680-1800\text{ см}^{-1}$ в образцах $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ не обнаружено. Возможно, это связано с особенностями движения протона по сетке водородных связей, образованных молекулами воды. Вместе с тем в спектрах препаратов, содержащих $n = 1,0-1,5$ молекул воды, и частично дейтерированных образцов проявляется слабое поглощение $1680-1720\text{ см}^{-1}$, которое может быть отнесено к колебаниям H_3O^+ .

Данные ИК-спектроскопии подтверждают [67], что структура $V_2O_5 \cdot nH_2O$ состоит из полиэдров VO_n объединенных в зигзагообразные цепи, которые общими углами соединены в плоские слои. Длина концевых V-O-связей, вероятно, близка к $1,58\text{ \AA}$, а мостиковых - порядка $1,85-1,90\text{ \AA}$ (рис. 1.18).

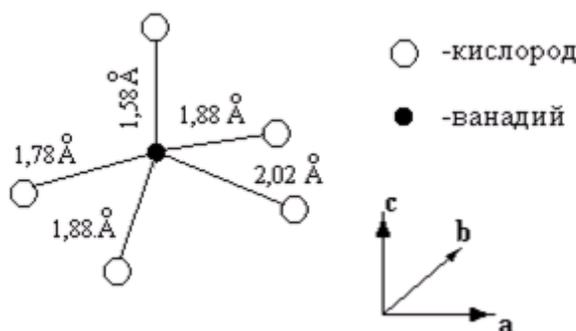
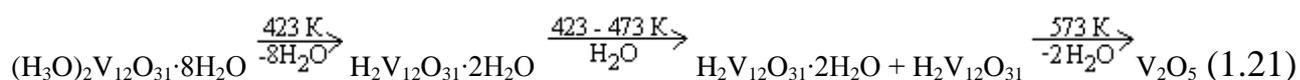


Рис. 1.18. Длина ванадий-кислородных связей в полиэдре VO_n .

Межслоевое пространство достаточно велико, чтобы там могли поместиться молекулы воды и ионы оксония. Последние связаны с некоторыми концевыми атомами кислорода, это удлиняет их связь с атомами ванадия, вследствие чего в

спектре $V_2O_5 \cdot nH_2O$ появляется слабая полоса 925 см^{-1} , которую ранее относили к деформационным колебаниям групп ОН. Это в свою очередь можно считать дополнительным косвенным доказательством наличия иона оксония.

Изучение поэтапной дегидратации $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ с помощью ИК-спектроскопии [108] подтверждают выводы о том, что он представляет собой гидрат поливанадиевой кислоты. Дегидратация поливанадиевой кислоты может быть представлена схемой:



К сожалению, в большинстве работ ИК-спектры поливанадатов используются, как правило, для идентификации, а отнесение полос в них выполнено произвольно, без применения комплексного экспериментального исследования, включающего дейтерирование и частичную и полную дегидратацию. Тем не менее, анализ литературных данных показывает, что инфракрасная спектроскопия открывает большие возможности для изучения гидратированных и безводных соединений пятивалентного ванадия. Однако в литературе нет сведений об исследовании ванадатов, структуры которых не определены, и, в частности, поливанадатов. Систематическое изучение инфракрасных спектров в широкой области поглощения $400-4000 \text{ см}^{-1}$ может дать ценную информацию о состоянии воды и строении продуктов гидролитического осаждения ванадия.

Ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ обычно содержит ионы четырехвалентного ванадия, которые могут находиться в ванадий-кислородных слоях или в составе гидратированных ионов $VO(H_2O)^{2+}$ между слоями. Это можно легко определить с помощью метода ЭПР и химического анализа. Содержание четырехвалентного ванадия в образцах зависит от природы восстановителя, использованного при синтезе геля, и может достигать 20 мас.%. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для $V_2O_5 \cdot nH_2O$, установлено, что положение $V2p$ -полосы соответствует энергии связи 517,5 и 516,5 эВ для пяти- и

четырёхвалентного ванадия соответственно. Энергия связи O1s равна 530,1 эВ для V-O, 531,6 эВ - для OH-групп, ~ 533,2 эВ – для молекул воды [2].

В заключение следует заметить, что ленточная структура ксерогеля не сохраняется в случае пленок, изготовленных методом пульверизации. Поверхность пленки представляет собой микрокластеры, а не ленты [69].

1.4.3. Электрофизические свойства

Впервые об обнаружении полупроводниковых свойств гелей пентаоксида ванадия сообщалось в [110], где исследовались тонкие слои $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученные по методу Мюллера. Гели оксида ванадия (V) относятся к проводникам со смешанным типом проводимости [110, 111]. Исследования диффузионных процессов в поливанадиевой кислоте [111] показали, что ее проводимость складывается из электронной и ионной составляющих. При комнатной температуре электропроводность может принимать значения в интервале от 10^{-6} ($Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) до 1 ($Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) [1, 112, 113].

Ионная проводимость осуществляется в результате диффузии протонов и зависит от содержания воды в ксерогеле. Так, для $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ при 300 К ионная составляющая проводимости $\sigma_i = 2 \cdot 10^{-2}$ ($Ом \cdot см$)⁻¹, а для $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ при той же температуре $\sigma_i = 5 \cdot 10^{-5}$ ($Ом \cdot см$)⁻¹ [114].

Механизм диффузии протонов связан с количеством молекул воды и природой адсорбированной на поверхности окисного слоя воды. При низком содержании воды ($n = 0,5$) молекулы воды захватываются внутрь кавитационных полостей в окисле. Они находятся на большом расстоянии друг от друга, что препятствует перемещению протонов из одного положения в другое. При $n = 1,6 \div 1,8$ диффузия протонов осуществляется через упорядоченно выстроенные молекулы воды, связанные водородной связью.

Электронная проводимость σ_e ксерогелей обусловлена прыжками 3d-электронов между локализованными состояниями на V^{4+} и V^{5+} ионах. Согласно [110], в золе V_2O_5 , полученном по способу Мюллера, до 6% ванадия может

находиться в восстановленном состоянии; в этом случае формула гидрогеля V_2O_5 приобретает вид $V_2O_{4,94} \cdot 1,6H_2O$, это согласуется с выводами [115], что безводный V_2O_5 может обладать дефицитом кислорода до $V_2O_{4,96}$. Благодаря переходу неспаренных электронов между ионами V^{4+} и V^{5+} и возникают полупроводниковые свойства гелей V_2O_5 . Процесс перехода электронов может быть описан в рамках модели поляронов малого радиуса [1, 112, 113, 116- 118]. Величина электронной компоненты во многом зависит от содержания ионов четырехвалентного ванадия C , определяемое выражением $C = C_{V^{4+}} / (C_{V^{4+}} + C_{V^{5+}})$, где $C_{V^{4+}}$ и $C_{V^{5+}}$ - концентрации V^{4+} и V^{5+} ионов в пленке. В [2] приводятся данные $\sigma_e \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ для $V^{4+} = 1\%$ и $\sigma_e \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ для $V^{4+} = 10\%$. Концентрация ионов V^{4+} в пленке, в свою очередь, зависит от температуры нагрева расплава V_2O_5 . При этом величина электронной составляющей электропроводности вдоль слоев ксерогеля варьируется от $\sigma_{\parallel e} = 0,0044 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при $C = 0,005$, до $\sigma_{\parallel e} = 0,44 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при $C = 0,097$ [114].

В ряде работ приведены также данные о проводимости пленок ксерогеля на переменном токе, однако в большинстве случаев это результаты исследования методом электрохимической импедансной спектроскопии [119, 120], представленные в виде диаграмм Нейквиста (аналог диаграмм Кола-Кола в физике диэлектриков) – см. рис. 1.19.

Следует отметить, что ксерогелям гидратированного пентаоксида ванадия присуща анизотропия проводимости. Так, при измерении электронной проводимости вдоль слоев V-O ее величина $\sigma_{\parallel} \sim 0,44 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, а поперек слоев $\sigma_{\perp} \sim 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при $C = 0,097$ [113].

При дегидратации пленки начинает преобладать электронная проводимость, так как при удалении воды уменьшается ионная составляющая.

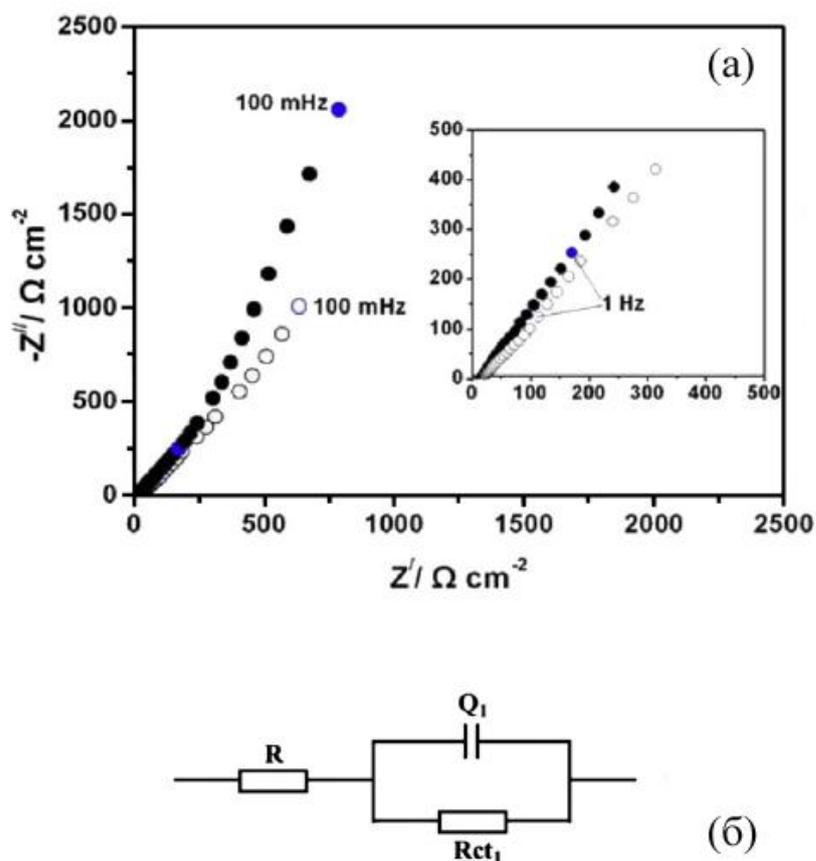


Рис. 1.19. а - Диаграмма Нейквиста для $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (●) и $(PEO)_{0,5}V_2O_5 \cdot nH_2O$ (○) пленок в 0,5 М $LiClO_4/PC$ при потенциале 1,0 В; б - Эквивалентная схема для пленки $(PEO)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($x = 0; 0,5$) при потенциале +1,0 В [120].

Ксерогели оксидов ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ относятся к интеркаляционным соединениям, в которых ионы или молекулы-гости расположены между оксидными слоями вещества-хозяина. Структура гелей оксида ванадия (V) очень подвижна и легко интеркалируется при комнатной температуре не только ионами металлов [121], но и молекулами органических растворителей, ионами N-алкиламмония и металлоорганическими комплексами [122]. Это свойство отличает ее от ромбического оксида V_2O_5 , трехмерная кристаллическая решетка которого может быть интеркалирована лишь ионами металлов. Гели V_2O_5 являются поливанадиевой кислотой, где на один атом ванадия приходится приблизительно 0,2 отрицательных заряда [123], которые, по-видимому,

распределяются вдоль слоя, что обеспечивает их полупроводниковые свойства и возможность интеркалирования [72]. В работе [5] были исследованы интеркалаты на основе ксерогелей простых и сложных оксидов ванадия. С помощью золь-гель метода был синтезирован новый класс интеркаляционных соединений на основе гидратированных сложных оксидов ванадия общей формулы $M_xV_{12-y}T_yO_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$, где ($T = Mo, W, Cr, Ti$; $M = H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ce, Pb$), в виде порошков и пленок. Полученные соединения отнесены к классу поливанадатов переменного состава.

Интеркаляция происходит в основном благодаря ионному обмену с кислотными протонами геля. При интеркаляции одновалентных катионов натрия, калия и цезия в межслоевое пространство ксерогеля $V_2O_5\cdot nH_2O$ межслоевое расстояние становится равным 10,9; 11,0 и 11,1 Å соответственно. Интеркаляция ионами натрия Na^+ слоистой структуры геля используется как низкотемпературный способ получения ванадиевой бронзы [124].

Диэлектрическая проницаемость $V_2O_5\cdot 1.6H_2O$ исследовалась в [121]. Величина ϵ изменяется от 10 до 10^3 в зависимости от частоты и температуры.

1.4.4. Оптические свойства

На рис. 1.20 представлен типичный спектр пропускания $T(\lambda)$ для пленки геля V_2O_5 толщиной ~ 700 нм, термообработанной при $300^\circ C$ [125].

В [113] представлены результаты исследований спектров поглощения (рис. 1.21) гидратированной поливанадиевой кислоты в области энергий фотонов $0,5 \div 4,0$ эВ для образцов с различной концентрацией ионов четырехвалентного ванадия ($0,005 \leq C \leq 0,097$). Установлено, что независимо от величины C ширина запрещенной зоны E_g , полученная из оптических измерений, $\sim 2,25$ эВ [114].

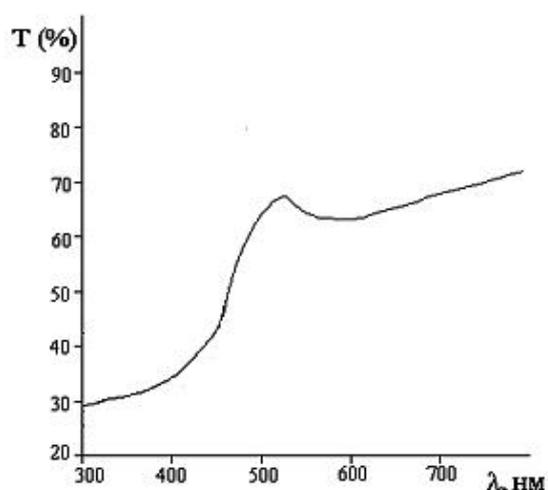


Рис. 1.20. Спектр пропускания $T(\lambda)$ для пленки геля V_2O_5 толщиной ~ 700 нм, термообработанной при 300°C [125].

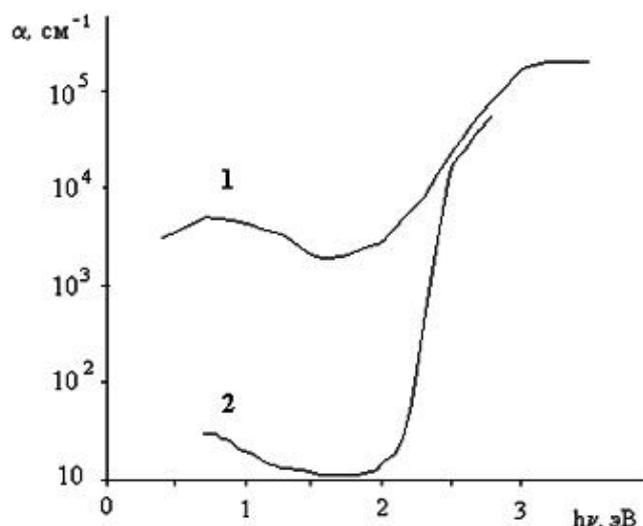


Рис. 1.21. 1 - спектр поглощения пленки ксерогеля ($C = 0,097$) [126]. Для сравнения показана кривая $\alpha(h\nu)$ для монокристалла V_2O_5 - 2 [125].

При определении оптической ширины запрещенной зоны используется аппроксимация края поглощения законом Тауца $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n$, где α – коэффициент поглощения материала, E_g – ширина запрещенной зоны, $h\nu$ – энергия падающего фотона, а показатель степени $n = 1/2$ для прямых разрешенных переходов, $n = 3/2$ для прямых запрещенных переходов, $n = 2$ для непрямых разрешенных переходов и $n = 3$ для непрямых запрещенных переходов [127, 128, 129].

В литературе нет единого мнения относительно значения n для V_2O_5 . Так в [129] $n = 3/2$, в [130] $n = 2$, и в [131, 132] $n = 1/2$. Выбор значения n в каждом случае обусловлен наиболее близким к теоретическому значению ширины запрещенной зоны E_g , полученной в результате линейной аппроксимации графика для коэффициента поглощения α , построенного в координатах $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от $(h\nu)$.

В работе [131] пленки пентаоксида ванадия были изготовлены на подогретой стеклянной подложке методом пиролиза, используя водный раствор

метаванадата. Аппроксимация края собственного поглощения проводилась в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$ при $n = 1/2$, что соответствует прямым разрешенным переходам (рис. 1.22).

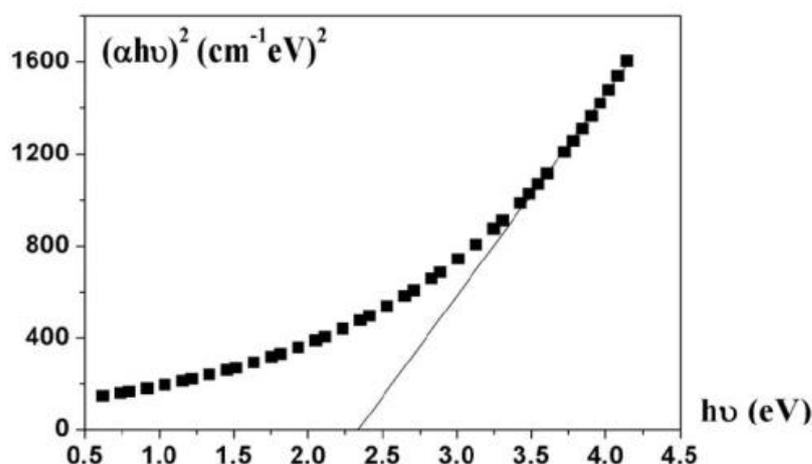


Рис. 1.22. Аппроксимация края собственного поглощения в предположении прямых разрешенных переходов ($n = 1/2$) по данным [131].

Авторами [131] получено значение оптической щели $E_g = 2,34$ эВ, что близко к значению 2,2 эВ и $2,2 \div 2,3$ эВ для напыленных пленок, описанных в [133, 134]. Более низкие значения величины оптической щели $1,90 \div 2,18$ эВ были получены для пленок изготовленных другими методами авторами [133, 135, 136]. Более высокие значения $2,24 \div 2,5$ эВ были получены для пленок пентаоксида ванадия, нанесенных методом реактивного распыления [97]. Такой разброс значений E_g может быть обусловлен различными методиками изготовления образцов. Так, например, температура подложки и начальный прекурсор влияют не только на стехиометрию пленки, но и на степень кристаллизации, что может приводить к уменьшению локализованных состояний в запрещенной зоне, что в свою очередь понижает ширину оптической щели [131]. В таблице 1.1 приведены значения E_g для пленок пентаоксида ванадия, приготовленных различными способами (по данным разных авторов).

Таблица 1.1. Значения E_g для пленок V_2O_5 с орторомбической структурой полученных различными методиками [131].

Методика изготовления	E_g , эВ для прямых переходов	E_g , эВ для непрямых переходов
Золь-гель метод	2,49 при нанесении 2,42 после отжига	_____
Радиочастотное распыление	_____	2,2 ÷ 2,3
Пиролиз, $T_{\text{подложки}} = 250^\circ\text{C}$	2,44	_____
Радиочастотное распыление	2,24 ÷ 2,50	_____
Напыление в вакууме	2,03	_____
Пиролиз, $T_{\text{подложки}} = 350^\circ\text{C}$	2,50	_____
Пиролиз, $T_{\text{подложки}} = 400^\circ\text{C}$	2,34	_____

Как видно из таблицы, значение ширины оптической щели для тонких пленок пентаоксида ванадия, полученных золь-гель методом принимает значение 2,49 эВ в предположении прямых переходов, и несколько уменьшается после отжига до 2,42 эВ.

В [137] изучались оптические свойства тонких пленок V_2O_5 , полученных с помощью импульсного лазера. Рассматривалось влияние размеров зерен полученных пленок на ширину E_g образцов (рис. 1.23).

Аппроксимация края собственного поглощения также проводилась с помощью уравнения Тауца в предположении $n = 3/2$, что соответствует прямым запрещенным переходам. Полученная таким образом ширина запрещенной зоны варьировалась от 2,47 эВ для пленки с «размером зерен 0 нм» [137] (т.е. для аморфной пленки), до 2,12 эВ для пленки с размером зерен 300 нм.

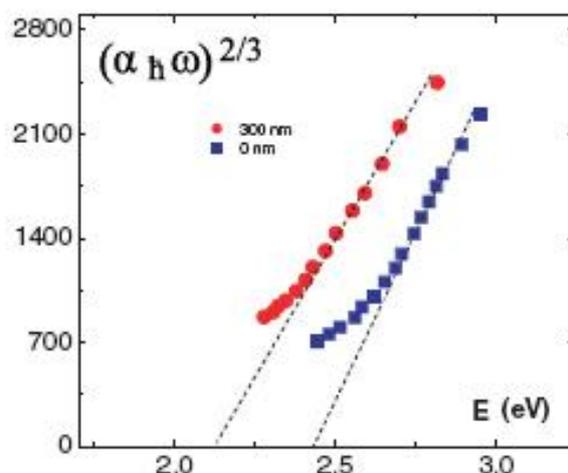


Рис. 1.23. Аппроксимация края собственного поглощения в предположении прямых запрещенных переходов ($n = 3/2$) по данным [137]. Синяя кривая – аморфный образец V_2O_5 с размером зерен 0 нм, красная кривая – размер зерен пленки 300 нм.

Известно, что край поглощения в области $2,0 \div 2,5$ эВ в оксиднованадиевых соединениях связан с $O(2p) \rightarrow V(3d)$ электронными переходами [138] и коррелирует с шириной запрещенной зоны «чистого» V_2O_5 $E_g = 2,3 \div 2,4$ эВ. Переход $O(2p) \rightarrow V(3d)$ не является запрещенным (в том смысле, что правила отбора и по магнитному квантовому числу и по симметрии выполняются), а если рассматривать разрешенные переходы, то в «идеальном» (стехиометричном монокристаллическом объемном) V_2O_5 они являются непрямыми [139]. Однако дефекты (нестехиометрия, искажения кристаллической структуры, понижение размерности – т.е. на поверхности, в наноструктурах, в том числе, в квазидвумерных нано-нитях ксерогеля и т.д.) могут приводить к изменению электронной зонной структуры, и минимальным расстоянием по энергии между валентной зоной и зоной проводимости может стать расстояние, соответствующее прямому переходу. Именно поэтому, во многих случаях наиболее удовлетворительной является степень спрямляемости графиков в

координатах $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от $(h\nu)$ для $n=1/2$ (рис. 1.22), и полученное таким образом значение E_g наиболее достоверно.

В заключение данного раздела рассмотрим работы [120, 140], где изучался электрохромный эффект в пленках ксерогеля V_2O_5 . Так, в [140] описаны электрохромные свойства наноструктурированных тонких пленок состава $(NH_4)_{0,3}V_2O_5 \cdot 1.25H_2O$. Электрохромизм в пленках ксерогеля обусловлен обратимой реакцией окисления-восстановления между пятивалентными ионами ванадия (V) и четырехвалентными (IV). При этом изначально красно-оранжевые пленки ксерогеля могут изменить свой цвет до желтого, зеленого, синего или фиолетового. В качестве электролита использовался раствор перхлората лития в пропиленкарбонате ($LiClO_4/PC$). Пленки помещались в электрохромную ячейку, к которой прикладывался потенциал от -2,5 до +2,5 В. При этом от -1 до -2,5 цвет пленки менялся от исходного светло-оранжевого до зеленого и синего, а при приложении +1 и + 2,5 В цвет пленки снова возвращался к исходному. Наблюдаемый обратимый эффект изменения цвета типичен для электрохромного пентаоксида ванадия, а изменение цвета пленки связано с переходом между двумя оксидными состояниями V^{5+} (желтый) и V^{4+} (синий). Зеленый цвет пленки возникает путем смешения желтого и синего вследствие наличия обоих ионов ванадия. На рис. 1.24 представлены спектры пропускания, полученные в [140]. Наблюдается характерный сдвиг края собственного поглощения при ЭХЭ (в окрашенном состоянии) в коротковолновую область спектра, а также уменьшение пропускания в видимой области.

Отметим, что [120, 140] – это практически единственные работы, в которых ЭХЭ наблюдался непосредственно в геле V_2O_5 (а не в пленках пентаоксида ванадия, полученных при помощи золь-гель метода), интеркаллированном, однако, ионами аммония [140] или поли-этилен-оксидом (PEO) [120].

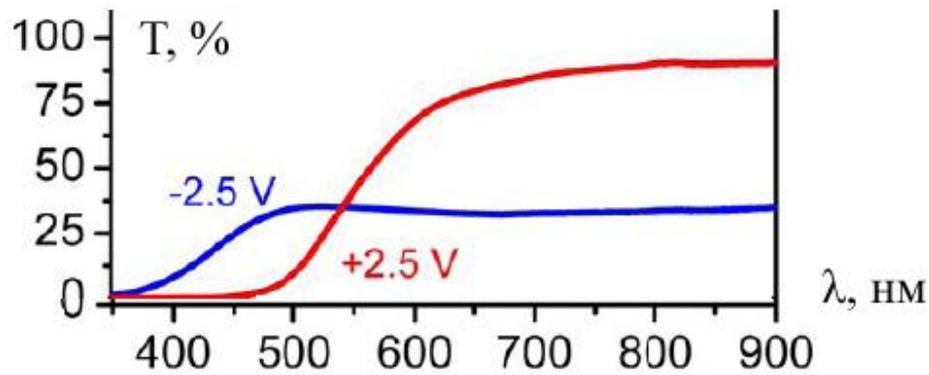


Рис. 1.24. Спектр пропускания для пленки ксерогеля состава $(\text{NH}_4)_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$. Красная кривая (+2,5В) – исходная пленка, синяя кривая (-2,5В) – окрашенная пленка [140].

1.5. Выводы из обзора литературы и постановка задачи

Резюмируя вышеприведенный обзор литературы, посвященный явлению электрохромизма и свойствам гидратированного пентаоксида ванадия, можно сделать следующие выводы.

Электрохромный эффект наилучшим образом изучен в его классическом варианте, т.е. в электрохромной ячейке, содержащей электролит. Наиболее хорошо данное явление исследовано в пленках оксида вольфрама [7, 16], где оно представлено как электрохимический процесс при катодной поляризации, при котором происходит одновременный процесс переноса иона водорода со стороны электролита в оксид и электрона от границы электрод-оксид, в результате чего исходная пленка, бесцветная или бледной серой окраски, приобретает голубую или более густую синюю окраску.

Проводимость электрохромного материала определяется, как для всех оксидов металлов, наличием электронов и ионов. При этом доля ионного тока может быть значительной. Электронная проводимость относительно низка и не маскирует ионную компоненту тока, поэтому ЭХМ относят как к классу полупроводников с низкой проводимостью, так и к классу твердых электролитов [16]. Необходимо подчеркнуть, что исходный оксид совсем не обязательно

должен содержать подвижные ионы в своем составе, но при внедрении водорода или подвижных одновалентных катионов вещество становится ЭХМ и приобретает указанные свойства. За высокую электронную проводимость отвечают инжектированные электроны, а за высокую ионную проводимость – инжектированные одновалентные катионы.

В литературных источниках высказывается ряд предположений относительно механизма электрохромного эффекта в плёнках WO_3 . Так, например, в [141] данный механизм объясняется образованием центров окраски, связанных с инжекцией электронов с катода, в работе [142] - экстракцией кислорода из пленки, в работах [143, 144] - образованием кислородно-вольфрамовых бронз, причем в работе [144] высказывалось предположение, что явление электрохромизма, возможно, имеет место в некоторых других бронзообразующих окислах. В [13] предполагается, что данные механизмы пригодны для рассмотрения процессов электрохромизма и в пленках V_2O_5 . Вполне вероятно, что причиной изменения окраски в пленках V_2O_5 при ЭХЭ является образование водороднованадиевых бронз ($H_xV_2O_5$). Согласно современным воззрениям, ванадиевые бронзы представляют собой структуры внедрения водорода, щелочного или щелочноземельного металла в кристаллическую решетку V_2O_5 . При этом часть атомов ванадия, соответствующая доле x внедрившихся атомов, переходит из пятивалентного в четырехвалентное состояние, что приводит к увеличению электронной проводимости материала.

Таким образом, даже для такого хорошо изученного в плане электрохромизма материала как триоксид вольфрама в литературе нет единого мнения относительно детального механизма данного явления, хотя предположение о формировании вольфрамовых бронз при взаимодействии оксида с внедряющимися под действием электрического поля катионами является доминирующим. Это же относится и к пентаоксиду ванадия. В литературе описаны также и другие механизмы ЭХЭ, которые наблюдаются в самых

разнообразных материалах, не только в оксидах металлов. Важно то, что при ЭХЭ должно происходить преобразование химического состава и атомной структуры вещества с соответствующим изменением оптических свойств, выражающимся в изменении цвета. Например, как показано в разделе 1.3, ванадий в соединениях с кислородом и водородом проявляет широкое разнообразие фаз и ионных состояний, имеющих, благодаря своим особым спектральным характеристикам, различную окраску, а формирование таких фаз возможно при определенных условиях в ксерогеле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (см. раздел 1.4).

Что касается внутреннего электрохромного эффекта, то, как показано в разделе 1.2.3, это явление относительно редкое, хотя и не уникальное. В упомянутом разделе литературного обзора приведены примеры других, помимо гидратированного пентаоксида ванадия, материалов, в которых оно наблюдается. С другой стороны, исследования в области внутреннего электрохромизма важны с практической точки зрения, поскольку такие ЭХМ обладают всеми преимуществами электрохромных систем с ТЭЛ, и в то же время они не требуют нанесения дополнительных слоев твердого электролита и ионообменного противоэлектрода. В целом, актуальность исследований в области хромогенных материалов определяется возможностями их разнообразных приложений в таких инновационных областях как, например, «умные материалы» и «гибкая электроника». При этом, из всех типов хромогенных материалов, к которым относятся также и материалы, проявляющие эффекты термохромизма (например, при фазовом переходе металл-изолятор в диоксиде ванадия) или фотохромизма (при фотоинжекции водорода или фотоспилловере в оксидах молибдена и вольфрама [7]), именно ЭХМ обладают наибольшим прикладным потенциалом силу того, что управление свойствами материала с помощью электрического поля является наиболее удобным и хорошо контролируемым процессом.

Гидратированный пентаоксид ванадия является перспективным электрохромным материалом, уникальность которого определяется тем, что электрохромное окрашивание протекает в отсутствие электролита, что

значительно упрощает его возможное практическое применение в различных электрохромных индикаторах, сенсорах и запоминающих устройствах. Однако исследование этого перспективного в научном и техническом плане эффекта только начинается, и целый ряд принципиально важных вопросов еще не нашел своего решения.

Исходя из сделанных выводов и в соответствии с целью, сформулированной во введении, в работе решались следующие задачи:

1. Разработка методики реализации внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках V_2O_5 -геля и установление оптимальных параметров его протекания.
2. Экспериментальное установление основных закономерностей модификации при электроокрашивании оптических и электрофизических свойств пленок V_2O_5 -геля.
3. Изучение устойчивости внутреннего электрохромного эффекта к различным внешним воздействиям, как для определения возможностей использования исследуемого материала в электронике, так и с целью получения дополнительной информации о процессах, протекающих при электрополевой модификации ксерогеля пентаоксида ванадия.
4. Исследование изменений в структуре, составе и морфологии поверхности в окрашенных пленках.
5. Проверка гипотезы о реализации механизма внутреннего ЭХЭ, связанного с образованием водородно-ванадиевой бронзы, а в случае её несостоятельности – разработка модельных представлений о возможном альтернативном физическом механизме данного явления.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

2.1. Изготовление геля и образцов

В данной работе гель пентаоксида ванадия получали методом Мюллера (см. раздел 1.4.1) на основе «золь-гель» технологии. Порошок пентаоксида ванадия, имеющего температуру плавления $T_{пл} = 680^{\circ}\text{C}$, плавил в алундовом тигле в муфельной печи, затем расплав нагревали до нужной температуры, выдерживали в течение 1 часа и быстро выливали в дистиллированную воду при комнатной температуре. При этом образовывался однородный гелеобразный раствор. В работе использовались гели, полученные при различных температурах выдержки расплава: $T_p = 700^{\circ}\text{C}$, 800°C , 900°C и 1000°C .

Для легирования геля порошок WO_3 высыпали прямо в печи в тигль с расплавом V_2O_5 после часовой выдержки при температуре 900°C , затем выдерживали еще $2 \div 3$ минуты и выливали расплав в воду [145].

Для изготовления образцов использовались различные подложки – из толстого и тонкого стекла, а также кремниевые и ситаловые пластинки. Гель наносился тонким слоем на подложку двумя способами: пульверизацией (полученная толщина пленок $0,2 \div 0,3$ мкм) или контактным способом путем нанесения капли раствора из пипетки с последующим равномерным распределением геля по подложке (полученная толщина пленок $2,0 \div 3,5$ мкм).

После нанесения геля образцы высушивались в течение 24 часов при комнатной температуре на открытом воздухе или в эксикаторе; при этом образовывалась плёнка ксерогеля, т.е. геля с частично удаленной водой состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,6 \div 1,8$). Цвет высохших пленок менялся от красно-коричневого ($T_p = 700^{\circ}\text{C}$) до серо-коричневого ($T_p = 1000^{\circ}\text{C}$). С течением времени цвет толстых пленок менялся до желто-коричневого, а тонких - до желто-зеленого.

В качестве подложек при проведении оптических исследований в видимой области спектра, импедансной спектроскопии, рентгенографии и анализа химического состава пленок на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ)

Hitachi SU 1510 использовали стеклянные пластинки (предметные стёкла), которые перед нанесением геля обезжиривались при кипячении в водном растворе щелочи и тщательно промывались в дистиллированной воде. Для исследований морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовались ситаловые подложки. Для ИК-спектроскопии использовались подложки из кремния с $\rho=20$ кОм·см. Кроме того, для проведения ИК-измерений изготавливались образцы в виде прессованных таблеток. Для изготовления таблеток брался обычный образец на стеклянной подложке с высохшей пленкой ксерогеля, нанесенной ранее контактным способом. Затем половина пленки отделялась от стеклянной подложки, измельчалась в фарфоровой ступке, смешивалась с KBr и помещалась под пресс. В результате получался образец, имеющий вид таблетки диаметром 1 см. Аналогичным образом от стеклянной подложки отделялась окрашенная заранее часть пленки того же образца, быстро измельчалась, смешивалась с KBr и также помещалась под пресс. Таким образом получались две таблетки одного образца, имеющих в своем составе окрашенную и неокрашенную пленку ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Такой подход позволяет исключить влияние подложки.

Для изучения влияния электрохромизма на электрофизические свойства пленок поверх высушенной на стеклянной подложке пленки геля напылялись через маску прямоугольные алюминиевые электроды размером 10×5 мм на расстоянии $5 \div 7$ мм друг от друга. Для нанесения металлических (Al) контактов применялся метод термического напыления в вакууме из резистивных проволочных вольфрамовых нагревателей. Процесс напыления был реализован в вакуумном poste ВУП-5М, средства откачки которого (последовательно включенные диффузионный и форвакуумный насосы) обеспечивали давление остаточных паров не выше 10^{-5} мм рт. ст.

Для изготовления «сэндвич»-структуры на стеклянную подложку напылялись полупрозрачные алюминиевые контакты, затем наносился слой геля и

после высыхания поверх пленки снова напылялись полупрозрачные алюминиевые контакты описанным выше способом.

Дегидратация образцов проводилась при термообработке в муфельной печи в атмосфере воздуха. Температурный режим выбирался в соответствии с необходимой степенью дегидратации пленки, как описано в разделе 1.4.2. Образцы помещались в печь при комнатной температуре, нагревались до требуемой температуры и выдерживались при ней в течение $30 \div 40$ минут. Чтобы предотвратить отслоение пленки от подложки, образцы охлаждали до комнатной температуры, не вынимая из печи. Тем не менее, пленки, изготовленные из гелей с температурами расплава $T_p = 700^\circ\text{C}$ и 800°C , частично отслаивались от подложек.

2.2. Окрашивание пленок

Для реализации электрохромного эффекта образец помещался в электрохромную ячейку (рисунки 2.1 и 2.2).

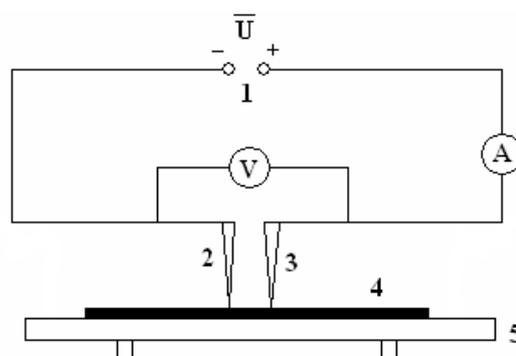


Рис. 2.1. Конструкция электрохромной ячейки. 1 – источник постоянного питания, 2 и 3 точечные прижимные Au электроды, 4 – исследуемый образец, 5 – столик.

Использовался источник питания ВУП-2, позволяющий подавать постоянное напряжение до 250 В и амперметр М2044 («А» на рис. 2.1).

В ходе эксперимента на установку подавалось и постепенно увеличивалось напряжение от 1 В до 150 В и наблюдался процесс смены цвета пленки. При

перемене полярности окрашенная область у бывшего катода быстро исчезала и снова появлялась у отрицательного электрода.

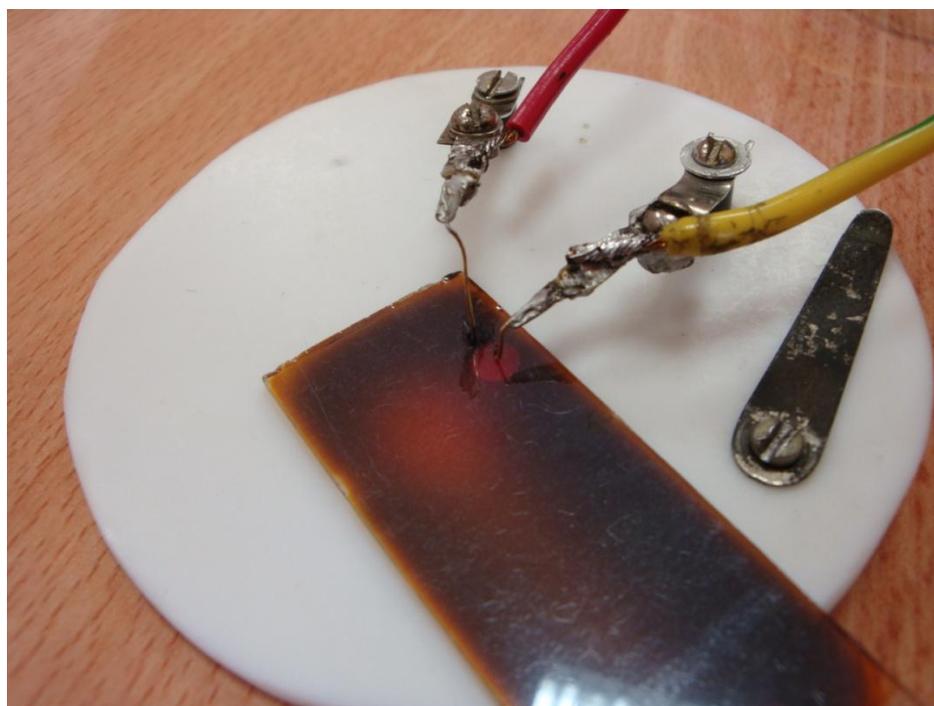


Рис. 2.2. Фотография электрохромной ячейки с помещенным в нее образцом для окрашивания. Окрашенная область наблюдается вокруг катода.

2.3. Определение толщины пленок

Определение толщины плёнок осуществлялось взвешиванием и интерференционно-оптическим методом.

- метод взвешивания

В первом методе подложка взвешивалась до и после нанесения пленки, высчитывалась масса пленки, затем рассчитывалась ее толщина по формуле:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot \rho}, \quad (2.1)$$

где m_1 - масса подложки, m_2 - масса подложки с плёнкой ксерогеля, S – площадь пленки, $\rho = 3,09 \text{ г/см}^3$ – плотность пленки ксерогеля [117]. Взвешивание производилось на аналитических весах с ценой деления 0,1 мг.

- *оптический метод*

Оптический метод определения толщины плёнок основан на явлении интерференции в тонких пленках. Для расчета толщины пленки использовались спектральные зависимости коэффициента отражения $R(\lambda)$. По интерференционным экстремумам на таких зависимостях можно рассчитать толщину оксидной пленки. Расстояние между двумя ближайшими экстремумами на кривых определяется оптической разностью хода прошедшего луча света и луча, отраженного от внешней и внутренней границ плёнки.

Пусть для длины волны λ_1 наблюдается максимум, а для длины волны λ_2 – минимум зависимости $R(\lambda)$. Если поглощение невелико ($k \approx 0$), то пренебрегая дисперсией показателя преломления $n(\lambda)$ для нормального падения света можно записать соответственно условия максимума и минимума интерференции на тонкой пленке:

$$2dn = m\lambda_1, \quad (2.2)$$

$$2dn = (2m - 1)\frac{\lambda_2}{2}, \quad (2.3)$$

где m - целое число, n - показатель преломления плёнки.

Решая совместно уравнения (2.2) получим:

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{4n(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (2.4)$$

Для расчета толщины d по формуле (2.3) использовали значение показателя преломления $n = 2,1$, рассчитанного по углу Брюстера [145] для $\lambda = 648$ нм.

С помощью данного метода оценивалась толщина пленки до и после электрополевого воздействия (в месте окраски), а также в дополнение к описанным выше измерениям методом взвешивания, в особенности для относительно тонких пленок, когда метод взвешивания не дает достаточной точности из-за малой массы наносимого геля по сравнению с массой подложки.

2.4. Исследование структуры и состава пленок

- рентгенографический анализ

Для изучения структурных изменений при электрохромном эффекте образцы пленок пентаоксида ванадия, полученного золь-гель методом на стеклянной подложке, рентгенографировались в симметричной геометрии на отражение на дифрактометре ДРОН-4 в автоматическом режиме. Использовалось Mo-K α излучение ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), монохроматизированное кристаллом пиролитического графита, установленного в отраженных лучах. Съемка производилась в интервале углов рассеяния 2θ от 2° до 80° . Шаг съемки $0,2^\circ$, время съемки каждой точки - 25 секунд.

Расчет величины межслоевого расстояния проводился с помощью формулы Вульфа-Брэггов, угол рассеяния 2θ определяли на основании полученных рентгенограмм.

- атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Изучение изменения морфологии поверхности образца при электрополевым воздействии проводилось при помощи сканирующего мультимикроскопа СММ-2000, дающего разрешение до 10 \AA .

В основной сканирующий блок устанавливалась специальная приставка для проведения измерений в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ). В центре приставки внутри к якорю прикреплялся сканер, представляющий собой пьезотрубку с разделёнными X, Y и Z электродами и верхним фланцем, к которому прикручивался держатель образца с образцом. Сканер осуществлял сканирование образца относительно подающейся к поверхности образца игле, в результате чего формировался кадр.

- сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)

Также для изучения изменений морфологии поверхности образца и его элементного состава при электрополевым воздействии использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU 1510, позволяющий получать изображение с разрешением до 3 нм методом энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии (EDX - Energy-dispersive X-ray Spectroscopy). Наличие EDX детектора позволяет анализировать элементный состав образцов посредством анализа характеристического рентгеновского излучения. Для этого исследуемый объект бомбардируется высокоэнергетическими электронами ($10 \div 15$ кэВ), в результате чего с его поверхности происходит эмиссия рентгеновского излучения. Детектор рентгеновских фотонов собирает всё идущее от образца излучение или большую его часть. Разложение рентгеновского сигнала, снимаемого с детектора, производится электронным устройством с использованием амплитудного анализатора импульсов; измеренную амплитуду импульса сопоставляют с энергией фотона. Из анализа характеристического рентгеновского излучения определяется, какие элементы входят в состав исследуемого образца и в каких количественных соотношениях они состоят.

В спектре рентгеновского излучения каждого элемента будет наблюдаться набор характеристических линий с уникальными позициями, соответствующими энергии ионизации уровней электронных оболочек атома – К, L, M, N.

Чем глубже лежит электронная оболочка, тем сложнее её ионизовать (возбудить), и, соответственно, тем более коротковолновое характеристическое излучение возникает при её заполнении. Наиболее коротковолновыми являются К-линии. Однако если энергия электронов недостаточна для возбуждения К-оболочки, то К-линии наблюдаться не будут, но при этом возможно излучение L- и M-линий. Для эффективного возбуждения линии энергия электронов должна как минимум в полтора раза превышать энергию соответствующего перехода.

Отметим, что метод EDX спектроскопии является поверхностным методом анализа химического состава (глубина анализируемого объема образца составляет порядка 1 мкм от поверхности), а кроме того, данный метод, в отсутствие образцов сравнения (эталонов), является фактически полуколичественным.

- ИК-спектроскопия

Для получения ИК-спектров использовался ИК Фурье-спектрометр «ФТ-801», имеющий спектральный диапазон достоверных измерений: $550\text{--}5500\text{ см}^{-1}$,

предельный: 470–6200 см^{-1} , погрешность измерения положения пиков составляла $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$.

Основным элементом Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона. В классической схеме инфракрасное излучение от источника (глобара) попадает через светоделительную пластину на два зеркала, перпендикулярных друг другу. Одно из зеркал совершает периодические колебания вдоль направления распространения света. Отражённые пучки вновь собираются светоделителем и отправляются на детектор (пироприёмник). Изменение интенсивности сигнала от времени формирует интерференционную картину. К ней применяется программно реализуемое Фурье-преобразование, в результате которого получается спектральная зависимость интенсивности излучения, попавшего на детектор, т.е. ИК-спектр.

Между светоделителем и приёмником устанавливается объект исследования, избирательно поглощающий ИК-излучение, что проявляется на спектре в виде характерных полос поглощения. Молекулой вещества поглощаются только те частоты ИК-излучения, энергия которых соответствует разности между двумя квантовыми уровнями энергии связи, при этом поглощающееся излучение соответствующей частоты вызывает растяжение (валентные колебания) или изгиб (деформационные колебания) молекулярных связей. Положение полосы поглощения определяется силой связи и массой связываемых атомов. Чем сильнее связь и чем меньше массы атомов, тем выше частота поглощения. Деформационные колебания всегда требуют меньшей энергии, нежели валентные. Вращательные линии поглощения молекул обычно расположены в спектральной области ниже 500 см^{-1} .

Чем сложнее химическая формула вещества, тем более сложным является спектр поглощения, и тем более точной становится идентификация данного вещества. Дополнительные линии в спектрах поглощения могут также давать молекулы, адсорбированные на поверхности или связанные в объёме исследуемого образца, например, обычная вода.

Качественный анализ спектров проводился с помощью программы ZAIR, которая поддерживает возможность сравнения полученного экспериментального спектра в спектральных библиотеках, содержащих информацию практически для любого известного химического соединения или вещества.

2.5. Изучение оптических свойств

- спектры пропускания

Оптические свойства пленок исследовались в видимом и ближнем ИК диапазонах частот. Спектральная зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ была получена на спектрофотометре СФ-56. Рабочий диапазон длин волн $190 \div 1100$ нм. Измерения $T(\lambda)$ проводились в сравнении с пропусканием подложки (стекло).

- спектры отражения

Измерения коэффициента отражения R пленок проводили с помощью специальной приставки (рис. 2.3) на спектрофотометре СФ-56 в сравнении с коэффициентом отражения зеркала (1), для которого зависимость $R(\lambda)$ была измерена независимо.

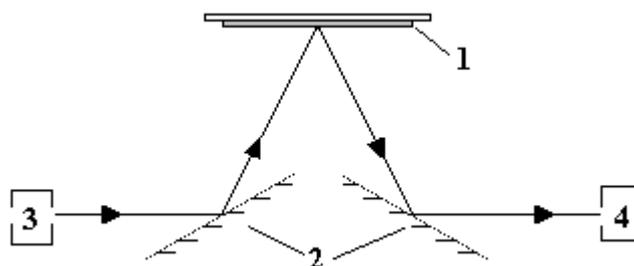


Рис. 2.3. Приставка к СФ-46 для определения коэффициента отражения. 1 – исследуемый образец или эталонное зеркало, 2 – зеркала, 3 – источник излучения, 4 – приемник излучения. Угол падения света на образец – 30° .

Приставка позволяла измерять коэффициент отражения при угле падения света $\varphi = 30^\circ$ (R_{30°), тогда как расчет коэффициента поглощения α проводился по

формуле 2.13, в которую входит значение коэффициента отражения R при нормальном падении света (R_0).

Однако относительная погрешность коэффициента отражения, вызванная косым падением невелика и составляет 4%, в чем можно убедиться, применив формулы Френеля для диэлектриков:

$$R_{\perp} = \left(\frac{\sin(\varphi - \psi)}{\sin(\varphi + \psi)} \right)^2, \quad (2.5)$$

$$R_{\parallel} = \left(\frac{\operatorname{tg}(\varphi - \psi)}{\operatorname{tg}(\varphi + \psi)} \right)^2, \quad (2.6)$$

$$R = \frac{1}{2(R_{\perp} + R_{\parallel})}, \quad (2.7)$$

где R_{\parallel} и R_{\perp} – коэффициенты отражения составляющих электромагнитной световой волны, одна из которых лежит в плоскости падения, другая перпендикулярна к этой плоскости, φ – угол падения (30°), ψ – угол преломления.

По закону преломления:

$$\sin\varphi/\sin\psi = n, \quad (2.8)$$

где показатель преломления пленки геля $n = 2,1$ (см. раздел 2.3).

Коэффициент отражения при нормальном падении:

$$R_0 = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (2.9)$$

Расчеты, проведенные по формулам (2.4) – (2.8) дают: $R_{30^\circ} = 0,121$, $R_0 = 0,126$. Таким образом, допускаемая погрешность порядка 4%.

- методика расчета спектральной зависимости коэффициента поглощения

Информация о коэффициенте поглощения α пленок была получена при обработке спектров отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$. Для образца, представляющего собой плоскопараллельную пластинку толщиной d и без учета интерференции, выполняются следующие соотношения [10]:

$$T = \frac{(1 - R_{01})^2 e^{-\alpha \cdot d}}{1 - R_{01}^2 e^{-2\alpha \cdot d}}, \quad (2.10)$$

$$R = \frac{R_{01}(1 - e^{-2\alpha \cdot d}(2R_{01} - 1))}{1 - R_{01}^2 e^{-2\alpha \cdot d}}, \quad (2.11)$$

где R_{01} - коэффициент отражения только измеряемой границы раздела (без учёта задней стенки) в отличие от полного коэффициента отражения R .

Соотношения (2.9) и (2.10) справедливы для любых углов падения. По экспериментальным значениям T и R определяют R_{01} и α с помощью соотношений:

$$R_{01} = \frac{T^2 - R^2 + 2R + 1 + \sqrt{(T^2 - R^2 + 2R + 1)^2 - 4R(2 - R)}}{2(2 - R)}, \quad (2.12)$$

$$\alpha = \frac{1}{2d} \ln \frac{2TR^2}{\sqrt{(1 - R)^2 + 4T^2R^2} - (1 - R)^2}. \quad (2.13)$$

При расчете α пользовались упрощенной формулой:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T}. \quad (2.14)$$

где: d – толщина пленки, T – коэффициент пропускания, R – коэффициент отражения. Формула (2.14) справедлива в том случае, если произведение $\alpha d > 1$, что выполняется для толщины пленок, исследуемых в данной работе (~ 1 мкм), учитывая значения α материала.

- расчет ширины запрещенной зоны E_g ксерогеля

Для расчета оптической ширины запрещенной зоны использовалась аппроксимация края поглощения законом Тауца $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n$, где α – коэффициент поглощения материала, E_g – ширина запрещенной зоны, $h\nu$ – энергия падающего фотона (см. раздел 1.4.4). На основе анализа литературных данных и полученных в эксперименте спектров показатель степени брался $n = 1/2$, что соответствует прямым разрешенным переходам.

2.6. Изучение электрофизических характеристик

- метод импедансной спектроскопии

Для изучения изменений электрофизических свойств пленок при электрохромном эффекте на пленки геля пентаоксида ванадия на стеклянной подложке напылялись тонкие полупрозрачные алюминиевые контакты, расположенные в два ряда. Размеры напыленных контактов составляли 5×10 мм, расстояние между контактами составляло $5 \div 7$ мм. У изготовленного таким образом образца измеряли частотные спектры импеданса и фазы. Затем образец помещали в электрохромную ячейку (см. раздел 2.2), при этом прижимные точечные электроды устанавливались на алюминиевые контакты (рис 2.4).

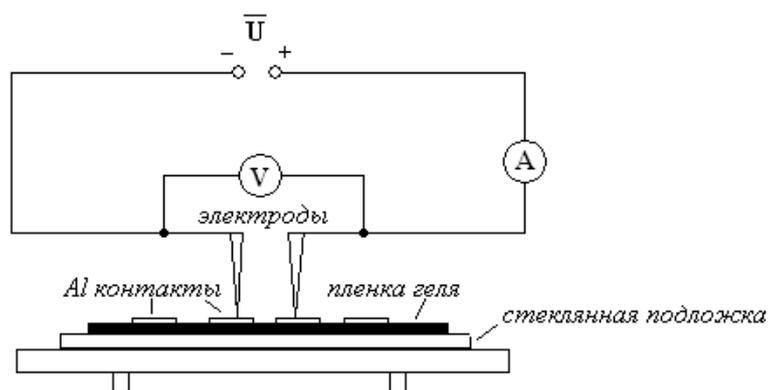


Рис. 2.4. Схема электрополевого воздействия на образец пленка V_2O_5 -геля/Al контакт.

Наблюдалось окрашивание пленки вокруг алюминиевого напыленного электрода, имеющего отрицательную полярность, и частично ($1 \div 2$ мм) под ним. Следует отметить, что распространение окраски под напыленный электрод происходило значительно медленнее, чем вокруг него.

Далее измерялись частотные спектры импеданса и фазы для окрашенного образца. Исследование электрических свойств планарных и «сэндвич» структур на переменном токе производилось с помощью автоматического моста ВМ-507 в интервале частот $f = 5$ Гц \div 500 кГц. Уровень сигнала не превышал 3мВ (на пределах до 1 кОм) и 3 В (для $R > 10^7$ Ом). Производились измерения импеданса Z

и угла сдвига фаз φ (где $Z^* = Z \exp(-i\varphi) = Z' - iZ''$ - комплексный импеданс) в диапазонах $1 \div 10^7$ Ом и $-90^\circ \div +90^\circ$, соответственно. Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}(\delta)$ рассчитывался из измеренного значения угла сдвига фаз: $\delta = (90^\circ - \varphi)$.

С целью определения погрешности измерения Z и φ , для ряда образцов проводились многократные измерения в каждой экспериментальной точке с последующей статистической обработкой результатов и установлением доверительного интервала с надежностью 0,9. Полученная погрешность составляла 5-7%.

- измерения вольт-амперных характеристик

Измерение вольт-амперных характеристик производилось с помощью автоматизированной установки для исследования транзисторов [146], модифицированной с учетом специфики образцов. Подача напряжения на образец осуществлялась с программируемых источников напряжения ТЕС-2ПА, подключённых к компьютеру. В ходе измерений подавали напряжение, затем ждали установления стационарного значения тока и фиксировали его, после чего выставляли новое значение напряжения.

Параметры установки: измеряемый ток $10^{-12} \div 10^{-3}$ А, с точностью 2%, постоянное напряжение смещения $-50 \div +50$ В, с точностью 0,1%.

2.7. Методики исследования влияния различных воздействий на проявление электрохромных свойств

Поскольку для определения возможностей практического применения исследуемого электрохромного эффекта большое значение имеет исследование устойчивости данного эффекта к различным факторам, в настоящей работе такого рода исследованиям было уделено особое внимание. В частности, изучалось влияние на свойства тонких пленок геля пентаоксида ванадия таких факторов, как условия получения исходного геля (а именно, величина T_p – см. раздел 2.1 выше), интеркаляция (W^{6+} и Na^+ , по методикам, описанным в [145] и [10],

соответственно), а также термообработка, УФ облучение и циклирование (многократное повторение циклов окрашивания-обесцвечивания).

- облучение ультрафиолетом

Для изучения влияния ультрафиолетового излучения на электрохромные свойства пленок гидратированного пентаоксида ванадия использовалась ртутная лампа, максимум излучения которой приходится на линию $\lambda = 254$ нм. Пленки образцов облучались в течение различных промежутков времени t : 30 минут, 90 минут (1,5 часа) и 3,5 часа.

- исследование старения пленок ксерогеля в результате многократного электрополевого воздействия

Для изучения способности пленок ксерогеля выдерживать многократное окрашивание образец помещался в электрохромную ячейку (рис. 2.1), которая подключалась к генератору Г6-36, имеющего амплитуду напряжения ± 10 В и время развертки 150 секунд. Затем образец подвергался циклированию, которое представляло собой поочередную смену полярности на электродах и сопровождалось попеременным появлением окрашенной области вокруг отрицательного электрода и дальнейшим исчезновением при смене полярности электрода.

3. ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ПРИ ВНУТРЕННЕМ ЭЛЕКТРОХРОМНОМ ЭФФЕКТЕ

В данной главе дано описание наблюдаемого электрохромного эффекта, рассматривается изменение оптических и электрофизических свойств тонких пленок ксерогеля пентаоксида ванадия в результате электрополевой модификации, а также устойчивость электрохромного эффекта к различным воздействиям.

3.1. Параметры электрохромизма

Внутренний электрохромный эффект наблюдается в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия и заключается в обратимом изменении цвета пленки при электрополевом воздействии. Для изучения этого явления образцы помещались в электрохромную ячейку (см. раздел 2.1). В результате катодной поляризации у отрицательного электрода появлялось и радиально увеличивалось пятно ярко-красного цвета (рис. 3.1).

Экспериментальным путем были установлены основные параметры электрохромизма, такие как минимальное напряжение, необходимое для начала процесса окраски U , сила тока процесса окраски I , время t_0 , необходимое для начала изменения цвета пленки образца, и время t исчезновения окраски при приложении обратного напряжения. В среднем для начала процесса окраски требуется напряжение $U = 10$ В, однако данная величина может варьироваться в зависимости от толщины пленки; при этом сила тока составляла $I = 2 \div 4$ мА. Время t_0 также менялось в зависимости от толщины пленки образца и составляло $5 \div 60$ с (табл. 3.1). При перемене полярности наблюдается увеличение напряжений, необходимых для исчезновения пятна у бывшего катода, а также времени (t по сравнению с t_0) – см. табл. 3.1, «обратный режим».

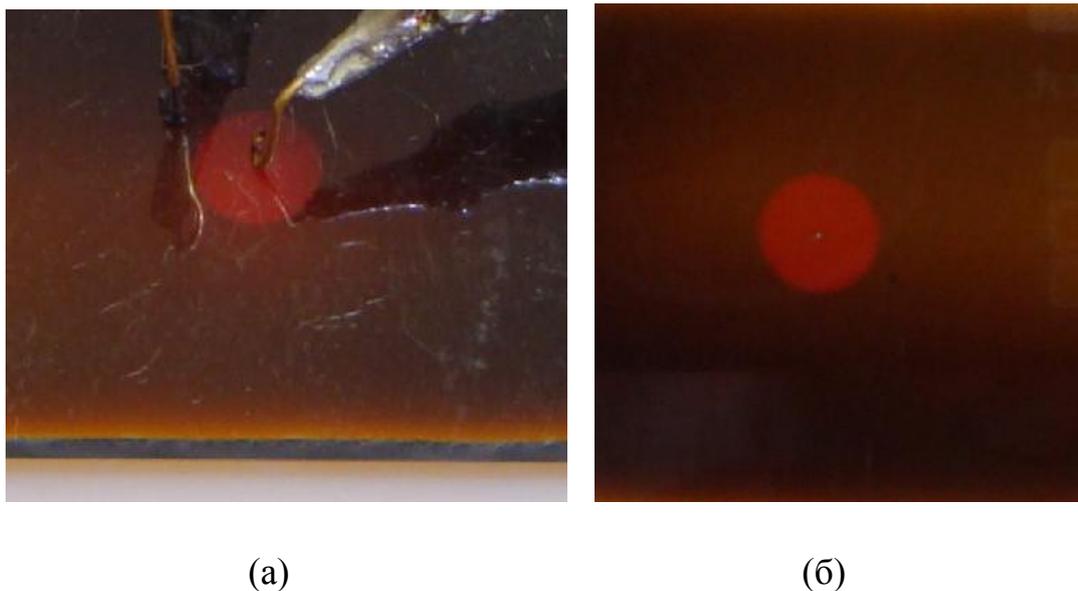


Рис. 3.1. Изменение окраски пленки образца в прикатодной области при электрополевым воздействии. (а) – пятно вокруг отрицательного прижимного электрода; (б) – окрашенная область на пленке ксерогеля. Толщина пленки $d = 2,5$ мкм, температура расплава $T_p = 900^\circ\text{C}$.

Таблица 3.1. Зависимость параметров окраски от толщины пленки образца для прямого и обратного режимов подключения.

Толщина пленки d, мкм	Прямой режим		Обратный режим	
	U, В	t₀, с	U, В	t, с
1,3	9	5	20	60
2,4	11	10	50	150
4,3	14	35	100	300

После прекращения действия поля на образец окрашенные образцы оставались на открытом воздухе или в эксикаторе. Время исчезновения окрашенной области варьировалось от нескольких часов до суток. Отмечено, что у образцов на воздухе окраска исчезает быстрее (несколько часов), чем у образцов

в эксикаторе (2 ÷ 3 суток). При этом сначала наблюдалось размытие краев окрашенной области, а затем постепенное ее исчезновение.

Следует отметить, что восстановившийся после электрополевого воздействия образец (т.е., в терминах электрохромизма, обесцвеченный в результате старения) может быть многократно подвергнут процессу катодной поляризации, в результате которого вновь эффективно окрашивается. Циклические измерения проводились в течение трех недель и показали, что образец выдерживает до 10^4 циклов переключения, после чего пленка теряет способность к изменению цвета и восстановлению. При этом отмечено увеличение (до 50 В) минимального напряжения, необходимого для начала окраски и времени наступления изменения цвета пленки (до 3-х минут).

Кроме того, электрохромный эффект наблюдался в образцах, имеющих возраст 5 – 6 лет. Со временем пленка геля пентаоксида ванадия темнеет, однако по-прежнему способна менять свой цвет при электрополевым воздействием. Наблюдается увеличение минимального напряжения необходимого для начала окраски на несколько вольт и времени наступления окраски. Цвет пленки после электрополевого воздействия в таких образцах также меняется с темно-коричневого на красный, но окрашенная область выглядит несколько бледнее. Способность пленки сохранять возможность окраски на такой продолжительный срок делает данный материал перспективным для устройств длительного пользования.

Для изучения влияния состава геля на протекание электрохромного эффекта, были изготовлены образцы из геля на основе дейтерированной воды. Процедура изготовления такого геля аналогична описанной в разделе 2.1, но вместо воды расплав порошка пентаоксида ванадия выливался в тяжелую воду. В результате получался гель, внешне аналогичный гелю на основе обычной воды, т.е. имеющий красно-бурую окраску. Затем изготавливались образцы на кремниевой и стеклянной подложке с пленкой ксерогеля, имеющей состав $V_2O_5 \cdot nD_2O$ [67].

Результаты эксперимента по наблюдению ЭХЭ существенно отличались от результатов на образцах, изготовленных из обычного геля. На кремниевых подложках наблюдать ЭХЭ не удалось, цвет пленки визуалью никак не изменялся. На стеклянной подложке эффект удалось наблюдать только в самых тонких пленках, бледно-желтого цвета, толщиной менее 1 мкм. В прикатодной области пленка визуалью изменяла цвет на бледно-оранжевый, образовав пятно диаметром 3 мм, при приложении $U = 200$ В и времени наступления окраски $t = 5$ мин. При дальнейшей выдержке слабоокрашенная область в размерах не увеличивалась. Таким образом, реализация ЭХЭ в дейтерированных пленках ксерогеля значительно затруднена или практически отсутствует. Это можно объяснить значительно меньшей подвижностью ионов дейтерия D^+ ($0,01 \text{ см}^2/\text{с}$) по сравнению с протонами H^+ ($0,08 \text{ см}^2/\text{с}$) и более высокой энергией диссоциации молекул D_2O (константа диссоциации $K = 2 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}$) по сравнению с H_2O (константа диссоциации $K = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1}$) [147]. Большая прочность связи $D - O$, чем $H - O$, обуславливает различия в кинетике реакций тяжелой воды и обычной воды.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что возникновение окраски пленки ксерогеля может быть связано с электролизом (диссоциацией в электрическом поле) молекул воды и движением протонов внутри пленки, которые, в отличие от дейтронов, легко возникают и перемещаются в прикатодную область. Отметим, что минимальное напряжение начала электролиза воды (1,23 В [147]) существенно ниже падения напряжения на электрохромной ячейке в процессе окрашивания (табл. 3.1, второй столбец), что обеспечивает возможность протекания реакции $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$.

3.2. Изменение оптических свойств

В результате исследований влияния электрохромизма на оптические свойства пленок были получены следующие результаты. Были измерены зависимости коэффициентов пропускания и отражения от длины волны до и

после электрополевого воздействия. Образец окрашивался в электрохромной ячейке, после чего сразу же помещался в спектрофотометр. Установлено, что в спектрах пропускания наблюдается значительное увеличение пропускания и сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область спектра (рис. 3.2).

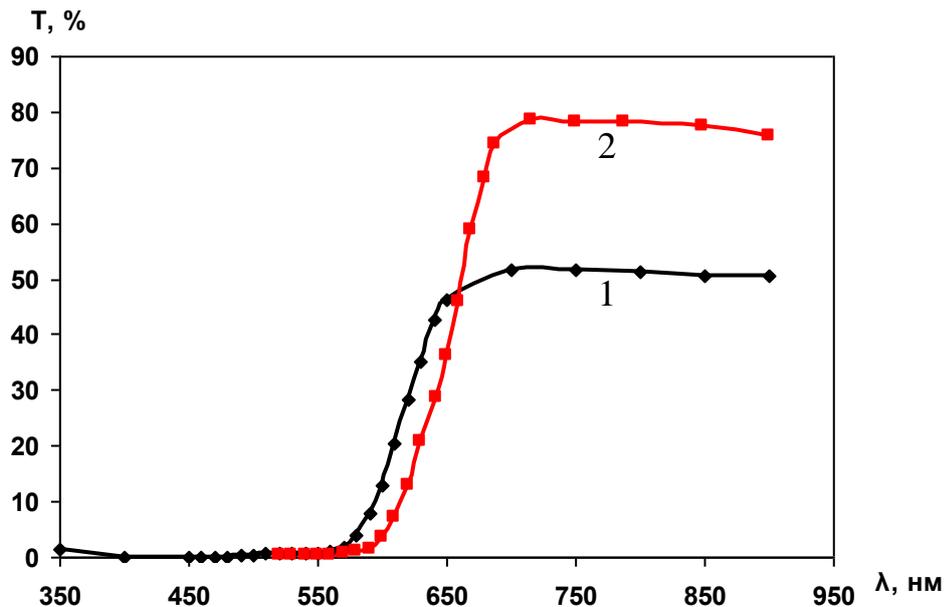


Рис. 3.2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок V_2O_5 -геля. 1 — исходная пленка, 2 — модифицированная в результате электрополевого воздействия. Толщина пленки $d = 3,30$ мкм, $T_p = 800^\circ\text{C}$.

В данном случае наблюдается увеличение пропускания в среднем от $\sim 50\%$ до $\sim 80\%$ в длинноволновой области спектра. На рис. 3.3. приведены спектры отражения для исходной и окрашенной кривых. После электрополевого воздействия в спектре отражения сохраняется максимум в районе $\lambda = 420$ нм, однако общий вид кривой изменился: увеличилось значение R в области максимума $\lambda = 400$ нм, появился минимум в районе $\lambda = 580$ нм. В области $650 \div 1000$ нм R возрастает в среднем на 10%, появляется ряд интерференционных минимумов и максимумов.

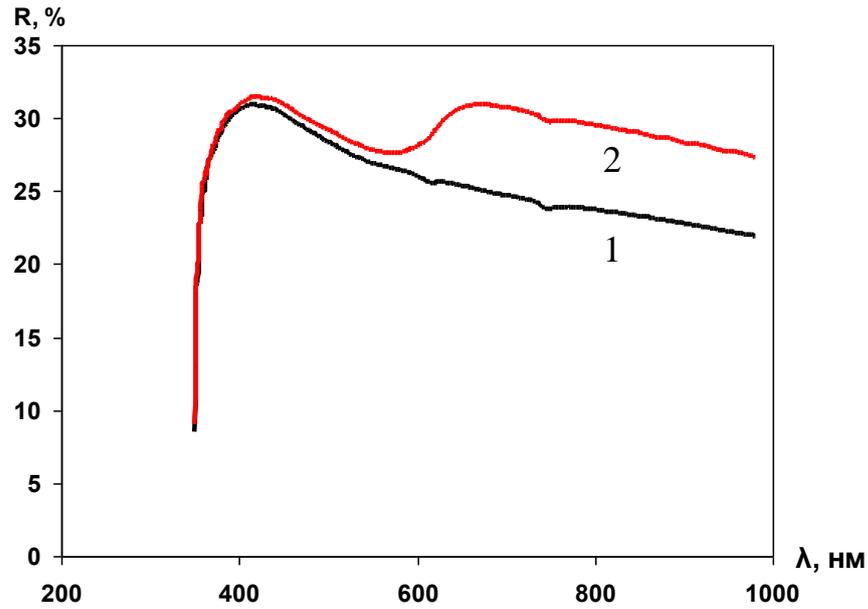


Рис. 3.3. Спектры отражения пленок V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания.

Для определения края собственного поглощения были построены соответствующие спектральные зависимости коэффициента поглощения α в координатах, соответствующих уравнению Тауца для прямых разрешенных переходов (на основе анализа литературных данных, см. раздел 1.4.4.) Расчет коэффициента α производился по методике, описанной в разделе 2.5 на основании известных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания T и отражения R . Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона $h\nu$ представлена на рис. 3.4.

Методом экстраполяции на ось энергий было определено значение ширины запрещенной зоны пленки геля V_2O_5 , которое составляло $E_g = (2,30 \pm 0,05)$ эВ, что хорошо согласуется с литературными данными (см. раздел 1.3.4). На основании серии из десяти полученных графиков было обнаружено уменьшение величины E_g в окрашенной пленке по сравнению с исходной до $E_g = (2,10 \pm 0,05)$ эВ в окрашенном состоянии.

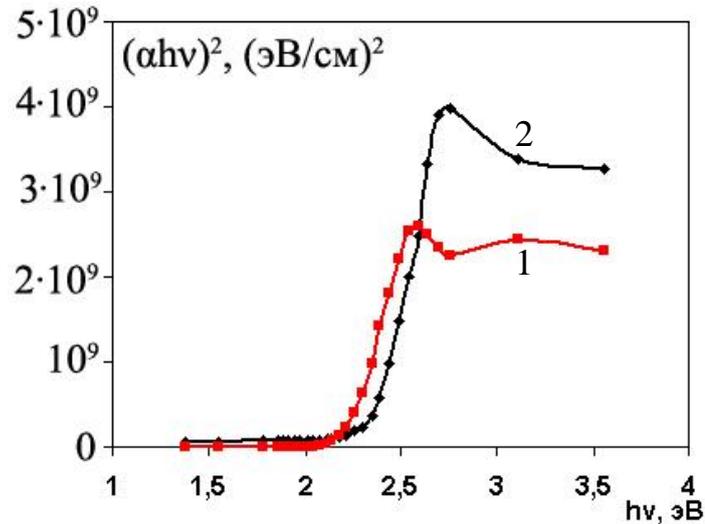


Рис. 3.4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в координатах Тауца для прямых разрешенных переходов для образца V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка, 2 – модифицированная в результате электрополевого воздействия.

3.3. Изменение электрофизических свойств

3.3.1. Импедансная спектроскопия (планарная структура)

На рис. 3.5 представлены частотные зависимости импеданса окрашенного и не окрашенного образца.

Наблюдается значительное увеличение импеданса окрашенных пленок: от $\sim 50 \div 100$ кОм в исходной пленке до $1400 \div 1500$ кОм в окрашенной в частотном диапазоне $5 \div 10^4$ Гц. Отметим, что в случае образования водородно-ванадиевой бронзы $H_xV_2O_5$ (как при стандартном ЭХЭ в контакте с электролитом) можно было бы ожидать уменьшения сопротивления при окрашивании, поскольку $H_xV_2O_5$ обладает более высокой проводимостью по сравнению с диэлектрическим пентаоксидом ванадия.

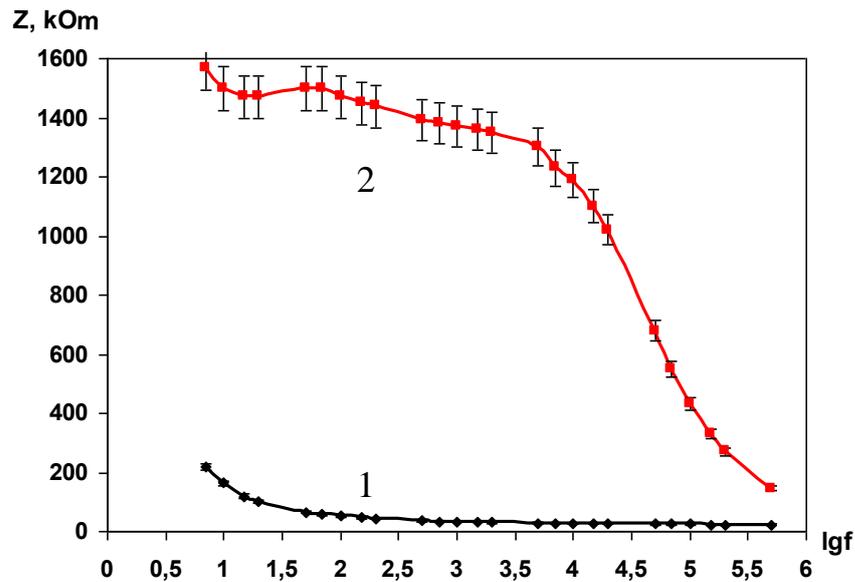


Рис. 3.5. Частотная зависимость импеданса пленок V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания ($I = 3 \text{ мкА}$, $t = 15 \text{ мин}$).

Внешний вид зависимостей $Z(f)$ позволяет судить о механизме поляризации. Известно, что проводимость геля пентаоксида ванадия складывается из электронной и ионной составляющей [98]. В качестве ионов могут быть задействованы протоны H^+ и группы OH^- . Пленки геля могут обладать различными типами поляризации, но в данном случае преобладает, по-видимому, зарядовая миграционная поляризация, которая наблюдается в неоднородных диэлектриках и характеризуется накоплением электрических зарядов на границах неоднородностей [148]. В нашем случае в области низких частот, где величина импеданса достигает больших значений, по-видимому, преобладает ионная миграционная поляризация. С повышением частоты релаксационные процессы запаздывают, начинает преобладать электронная поляризация, и сопротивление системы уменьшается [148]. Такая частотная зависимость импеданса наиболее ярко выражена в окрашенной области и может быть связана с тем, что в окрашенной области наблюдается повышенная концентрация релаксаторов - протонов H^+ и OH^- групп.

Используя данные частотной зависимости фазы, были рассчитаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}(\delta)$, где $\delta = (90^\circ - \varphi)$ (рис. 3.6). Диэлектрические потери, характеризующие превращение части электрической энергии в тепловую, являются важным электрофизическим параметром диэлектрика. Величина этих потерь, а также зависимость их от частоты и температуры свидетельствует о тех или иных особенностях механизма поляризации. Подчеркнем, что диэлектрические потери являются чувствительным индикатором изменения структуры и состава диэлектрика [148, 149]. Из графика видно, что в результате окрашивания произошло смещение максимума кривой в область низких частот, а также значительное уменьшение величины максимума $\text{tg}\delta$. В [149] появление низкочастотных релаксационных максимумов связывается с переносом объемного заряда подвижных ионов. В нашем случае накопление ионного заряда связано с накоплением в окрашенной области ионов H^+ и OH^- . Уменьшение амплитуды $\text{tg}\delta$ указывает на уменьшение проводимости материала [127].

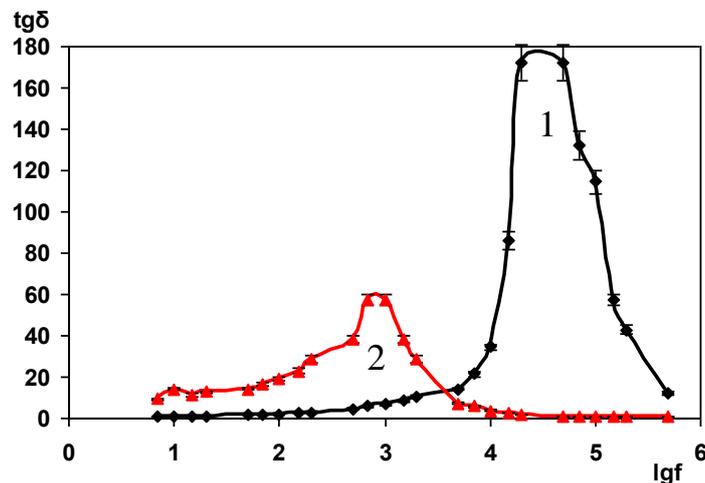


Рис. 3.6. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок V_2O_5 -геля. 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания.

Результаты импедансной спектроскопии обычно интерпретируются с помощью эквивалентных схем. Известно, что выбор схемы замещения

диэлектрика определяется видом частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Диэлектрические потери приводят к тому, что реальный диэлектрический элемент не может быть описан только одним параметром, например, емкостью конденсатора C . Поэтому описание диэлектрика с потерями целесообразно представить посредством различных эквивалентных схем, состоящих из набора «идеальных» конденсаторов, резисторов, индуктивностей. При этом резисторы в эквивалентной схеме имитируют диэлектрические потери, конденсаторы характеризуют токи смещения, а индуктивности могут представлять различные резонансные явления, связанные с особенностями поляризации. Выбор той или иной схемы замещения при описании свойств диэлектрика предопределяется его частотными характеристиками. Комбинируя различные соединения C и R можно получить практически полное совпадение характеристики схемы замещения и реально наблюдаемой зависимости $\operatorname{tg}\delta(f)$. В данном случае схема замещения для образца с Al напыленными электродами имеет вид, изображенный на рис. 3.7, что, согласно [148], соответствует зависимости $\operatorname{tg}\delta(f)$ на рис. 3.6.

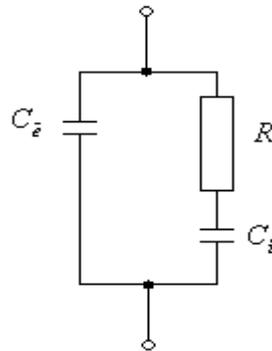


Рис. 3.7. Схема замещения для структуры стекло/пленка V_2O_5 – геля/ Al контакт.

В данной схеме C_e – контактная емкость, описывающая мгновенную электронную поляризацию, C_i – контактная емкость на границе Al контакт/гель,

описывающая релаксационную ионную поляризацию, R – емкостное сопротивление.

На основании экспериментальных данных проводился расчет компонент диэлектрической проницаемости на основании Дебаевского механизма релаксации. Как релаксационная, так и миграционная поляризация дают диэлектрический вклад, который зависит от частоты и описывается уравнением Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.1)$$

где компоненты ε' и ε'' :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega\tau}, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\omega\tau}{1 + \omega\tau}, \quad (3.3)$$

тогда, логарифмируя последнее выражение, получим:

$$\ln \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)} = \ln \omega + \ln \tau. \quad (3.4)$$

Полученное выражение позволяет оценить при линейной аппроксимации на ось ординат величину времени релаксации (рис. 3.8), определяющего время установления равновесного состояния (поляризованного – после включения поля, неполяризованного – после его выключения).

Для этого была построена зависимость компоненты $\left(\ln \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)} \right)$ от $(\ln \omega)$.

В этом случае, если продолжить полученные прямые до пересечения их с осью ОУ, то при условии что $\ln \omega = 0$ выражение $\ln \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)} = \ln \tau$, что позволяет оценить время релаксации поляризации до и после электрополевого воздействия на образец.

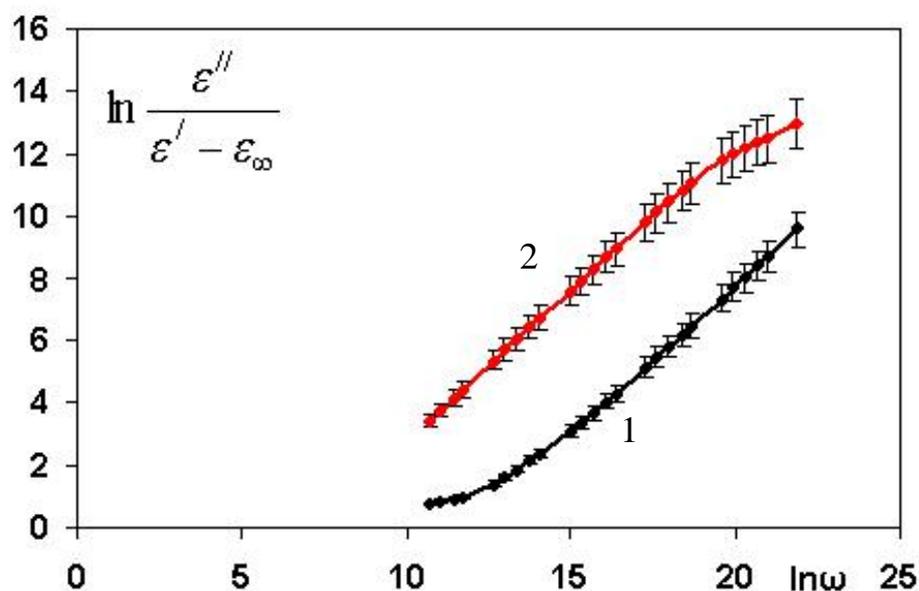


Рис. 3.8. Зависимость $\ln \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}$ от $\ln \omega$ для расчета времени релаксации. 1 – исходная пленка; 2 – после электрополевого воздействия.

Время протекания релаксационных процессов, определенное с помощью графиков (рис. 3.8) в исходной пленке составляет $\tau \sim 1,6 \cdot 10^{-4}$ с, в то время как в окрашенном состоянии данная величина на порядок больше $\tau \sim 2,4 \cdot 10^{-3}$ с. Оба рассчитанных значения согласуются с характерным временем релаксации как при объемнозарядовой поляризации $\tau \sim (10^4 \div 10^5)$ с, так и при тепловой (прыжковой) поляризации $\tau \sim (10^{-2} \div 10^{-10})$ с [148]. Замедление релаксационных процессов может быть связано с ростом концентрации медленных релаксантов в окрашенной области (ОН-групп), появившихся вследствие диссоциации молекул воды под действием электрического поля.

3.3.2. Исследование «сэндвич»-структуры

«Сэндвич»-структуры являются весьма перспективным в плане реализации в них электрохромного эффекта и практического применения этого эффекта в различных устройствах [8]. Поэтому представляет интерес изучение свойств

такой структуры. В данной работе «сэндвич»-структура представляла из себя стеклянную подложку с напыленными на нее алюминиевыми полупрозрачными электродами, площадью $0,5 \text{ см}^2$ на расстоянии $0,5 \text{ см}$ друг от друга, между которыми помещалась пленка геля пентаоксида ванадия. Полупрозрачные электроды позволяют наблюдать процесс окрашивания пленки и оценивать его эффективность. При помещении такой структуры в электрохромную ячейку наблюдалось окрашивание пленки под полупрозрачным электродом (рис. 3.9).

Установлено, что электрохромный эффект возможен между двумя полупрозрачными напыленными электродами. Однако распространение области окрашивания происходит заметно медленнее, чем в планарной системе. Также, цвет окрашенной области не является чисто красным, как в планарной системе, а приглушенным, серо-красным, вследствие наблюдения его через напыленный электрод. Таким образом, визуальное восприятие цвета окрашенного сэндвича зависит от толщины и материала напыленного электрода. Кроме того, для самого окрашивания пленки требовалось больше времени, чем в планарной структуре. Если в планарной структуре для наступления окраски требовалось от 6 до 60 секунд (см. раздел 3.1), то в «сэндвиче» для этого требовалось $3 \div 5$ минут.

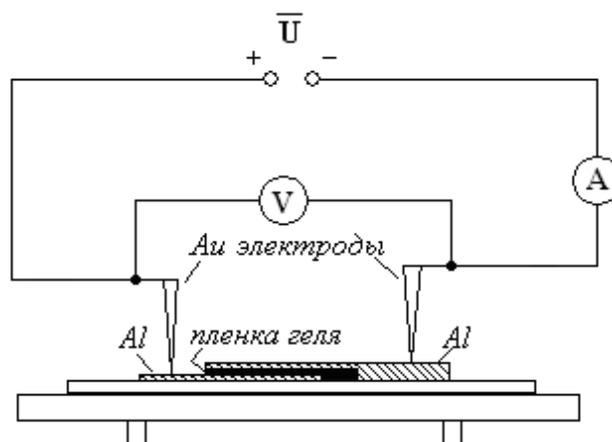


Рис. 3.9. Схема электрополевого воздействия на «сэндвич-структуру» Al контакт/пленка V_2O_5 – геля/Al контакт.

Результаты импедансной спектроскопии для «сэндвич»-структуры и их изменение под влиянием электрохромного эффекта представлены на рис. 3.10. Можно отметить большее, по сравнению с планарной структурой, сопротивление и его значительное увеличение после окрашивания.

На рис. 3.11 представлены результаты расчета тангенса угла диэлектрических потерь для «сэндвич-структуры». Наблюдается значительное уменьшение потерь в окрашенной области.

Расчет времени релаксации в исходной пленке и после электрополевого воздействия проводился с использованием соотношений, приведенных в п. 3.3. Результат представлен на рис. 3.12. Время протекания релаксационных процессов в неокрашенной пленке $\tau \sim 6,7 \cdot 10^{-2}$ с, в то время как в окрашенном состоянии данная величина на полтора порядка больше: $\tau \sim 1,49$ с.

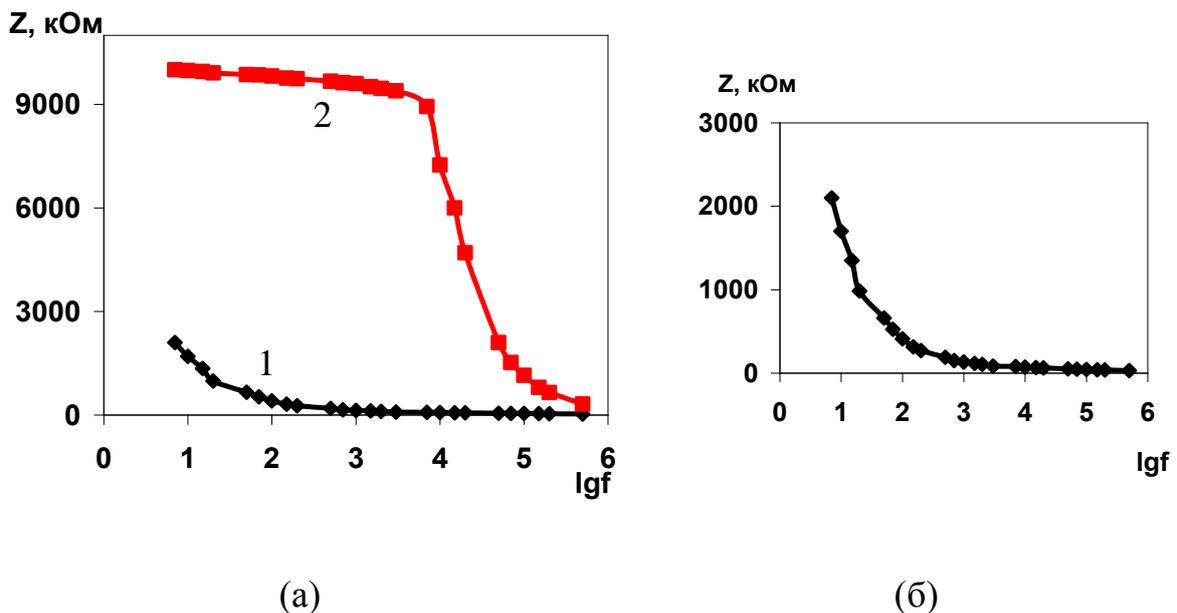


Рис. 3.10. Частотная зависимость импеданса «сэндвич-структуры». (а) 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания; (б) – для исходной пленки (увеличено).

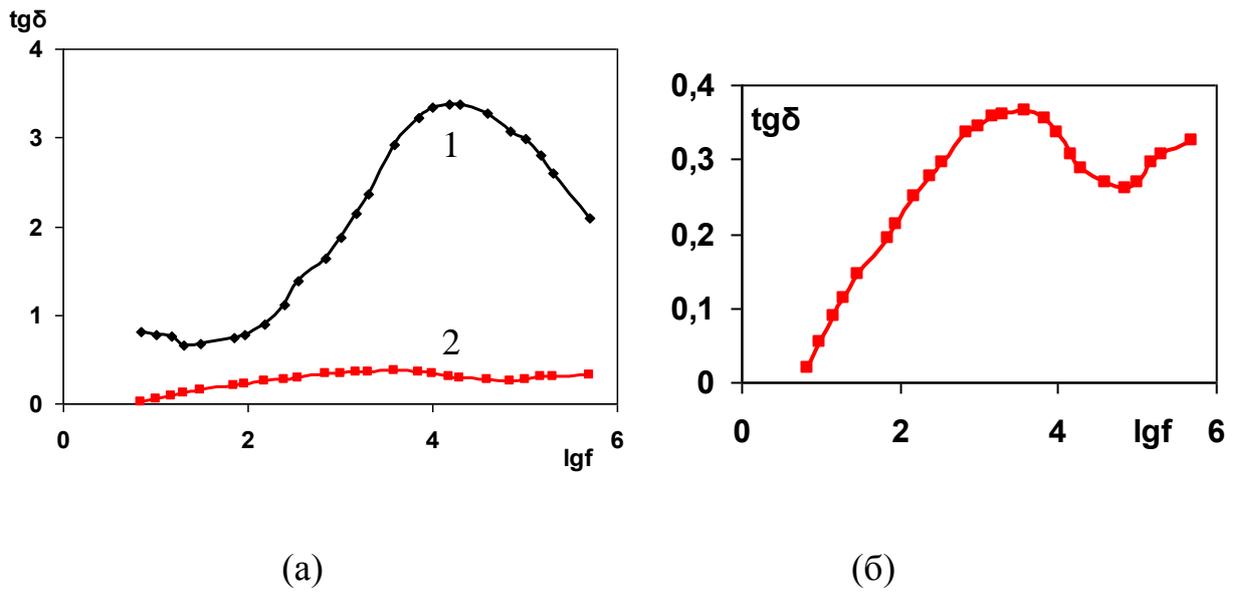


Рис. 3.11. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь «сэндвич-структуры». (а) 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания; (б) – для окрашенной пленки.

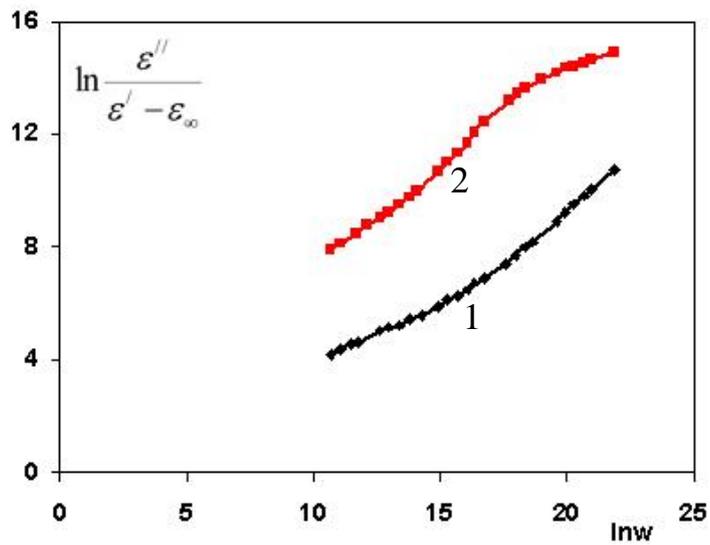


Рис. 3.12. Зависимость $\ln \frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty}$ от $\ln \omega$ координаты для расчета времени релаксации «сэндвич»-структуры. 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания.

Полученные в данном разделе результаты для сэндвич-структур качественно согласуются с представленными выше данными для планарных структур, а количественные различия могут быть связаны с анизотропией проводимости, присущей пленкам ксерогелей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (см. раздел 1.3.3). Известно, что проводимость гелей поперек слоев, располагающихся параллельно подложке, значительно ниже проводимости тех же пленок вдоль слоев. Этим может объясняться увеличение импеданса исследуемых образцов в «сэндвич»-геометрии (рис. 3.10) по сравнению с планарной (рис. 3.5).

3.3.3. Вольт-амперные характеристики электрохромного процесса

Исследование вольт-амперных характеристик проводилось в планарной геометрии. Для этого использовались образцы на ситаловой и стеклянной подложке.

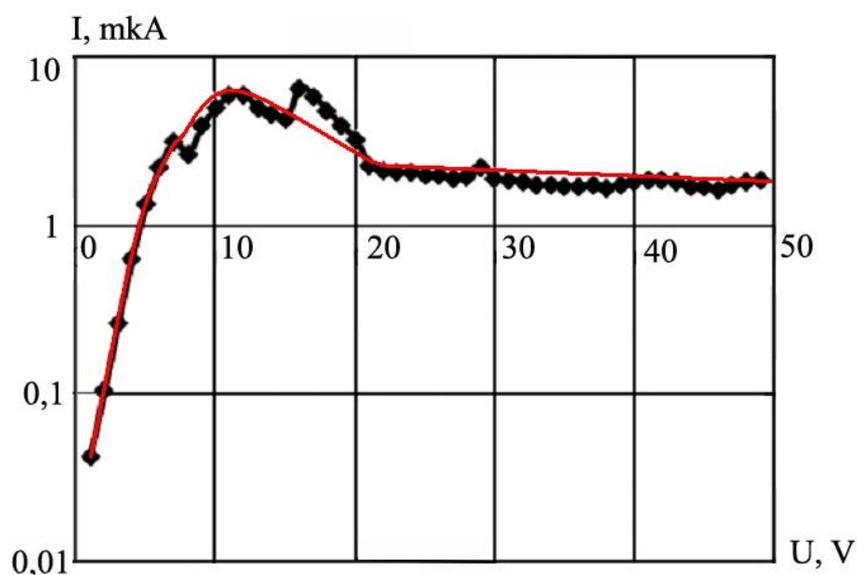


Рис. 3.13. ВАХ пленки геля пентаоксида ванадия.

На рис. 3.13 представлены результаты измерений вольт-амперных характеристик на ситаловой подложке. Из рисунка видно, что омический участок в интервале от 0,06 до 7 В соответствует состоянию пленки в промежутке от подключения поля до начала окраски, затем наблюдается максимум и некоторая

нестабильность тока в интервале от 7 до 15 В, соответствующего началу процесса окраски. Затем наступает состояние насыщения, и дальнейший процесс окраски происходит при постоянном токе.

Отметим, что в сильном электрическом поле доминирующий вклад в проводимость ксерогеля дает ионный транспорт, что, собственно, и обеспечивает саму возможность электрохромного окрашивания. Тогда сублинейное отклонение ВАХ от закона Ома с последующим выходом на насыщение можно объяснить частичной компенсацией дрейфовой и диффузионной составляющих ионного тока, а последняя возникает в результате градиента концентраций ионов H^+ и OH^- , разделенных электрическим полем в условиях блокирующих для ионного тока контактов (оксидной фазы геля и внешних металлических электродов).

3.4. Влияние различных воздействий на оптические и электрофизические свойства пленок при электрохромном эффекте

Данный раздел посвящен изучению устойчивости электрохромного эффекта в тонких пленках геля пентаоксида ванадия к различным внешним воздействиям: травлению, облучению ультрафиолетом, высоким температурам. Кроме того, рассмотрено влияние условий формирования пленок на протекание в них электрохромного эффекта: температуры расплава V_2O_5 и легирования. Полученные данные дают дополнительную информацию о природе электрохромного эффекта, особенностях его протекания и перспективах его применения в оптических устройствах.

3.4.1. Влияние температуры расплава порошка V_2O_5

В эксперименте изучались образцы пленок ксерогеля пентаоксида ванадия, полученные из гелей, изготовленных при различных температурах выдержки расплава T_p порошка V_2O_5 : 700°C, 800°C, 900°C и 1000°C. Пленки ксерогеля на стеклянных подложках помещались в электрохромную ячейку и окрашивались. В зависимости от температуры исходного расплава наблюдалось увеличение

стартового напряжения, необходимого для начала окраски (табл. 3.2). Спектры пропускания для исходных и окрашенных образцов приведены на рис. 3.14.

Таблица 3.2. Стартовая величина напряжения, необходимого для начала процесса окраски образца. Ток $I = 3$ мА, толщина пленки образца $d = 3,5$ мкм.

$T_p, ^\circ\text{C}$	700	800	900	1000
U, В	12 ÷ 15	15 ÷ 18	25 ÷ 30	30 ÷ 35

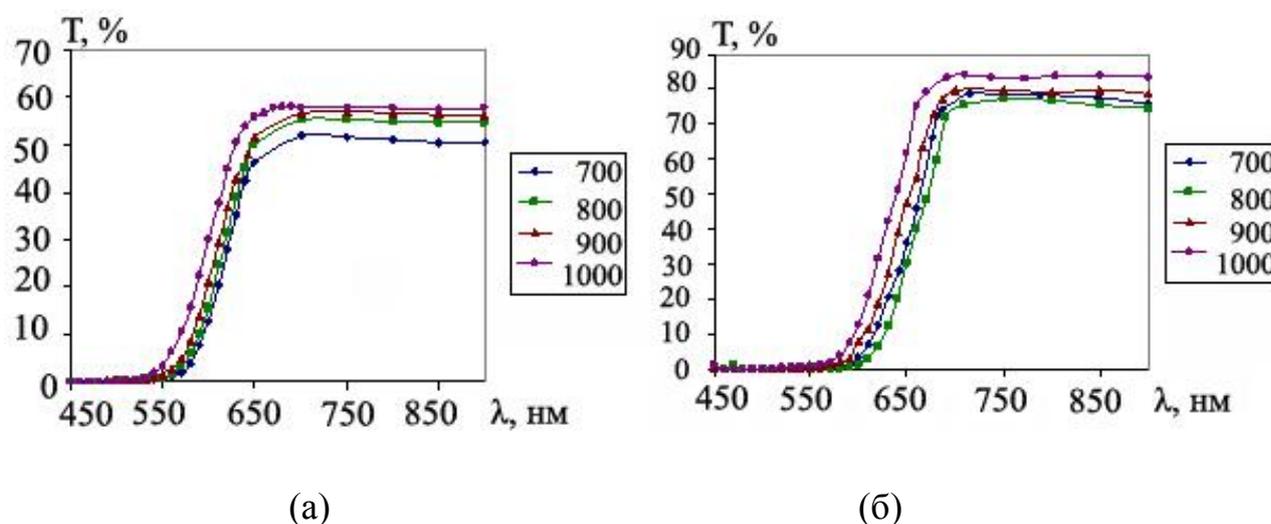


Рис. 3.14. Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок V_2O_5 -геля для различных температур расплава: (а) - до электрополевого воздействия, (б) - после.

Как было указано выше (раздел 3.2), после окраски кривые пропускания смещаются в длинноволновую область. С ростом температуры расплава край собственного поглощения сдвигается в коротковолновую область, как у неокрашенных, так и у окрашенных пленок.

Согласно [102], при изменении температуры расплава T_p от 800°C до 1500°C изменяется концентрация ионов V^{4+} $C = \frac{V^{4+}}{V^{4+} + V^{5+}}$ от 0,02 до 0,11. Таким

образом, на стадии температурной обработки расплава происходит частичное восстановление оксида, что является одной из причин зависимости оптических свойств пленок ксерогеля от T_p . Повышенная концентрация ионов V^{4+} приводит к появлению дополнительных донорных уровней в запрещенной зоне и может оказывать непосредственное влияние на протекание внутреннего электрохромного эффекта. Такое влияние может быть обусловлено компенсацией протонов, образовавшихся вследствие диссоциации воды в межслоевом пространстве, электронами, что может замедлить протекание электрохромного эффекта в пленке.

Расчеты ширины запрещенной зоны показали увеличение E_g от 2,15 до 2,50 эВ для неокрашенных пленок при изменении температуры расплава от 700°C до 1000°C. Для окрашенных пленок E_g меняется от 2,10 до 2,4 эВ. Таким образом, в каждом случае наблюдалось уменьшение ширины оптической щели в результате электрополевого воздействия, однако повышение температуры расплава порошка пентаоксида ванадия требует в дальнейшем больших энергетических затрат для реализации электрохромного эффекта, т.е. более высоких напряжений для окрашивания.

3.4.2. Влияние отжига

Известно, что термообработка на воздухе приводит к дегидратации пленок ксерогеля, т.е. к уменьшению содержания воды в межслоевом пространстве пленки [90, 96]. Это сказывается на оптических и электрических свойствах образцов. Процесс дегидратации приводит к уменьшению межслоевого пространства и является обратимым до $n = 0,5$ (см. раздел 1.3.2).

В результате эксперимента было установлено, что пленки ксерогелей, расплав для которых выдерживался при различных температурах, можно условно разделить на 2 группы: низкотемпературные, куда относятся образцы изготовленные из гелей, расплав которых выдерживался при температурах 700°C и 800°C, и высокотемпературные, куда относятся образцы изготовленные из

гелей, расплав которых выдерживался при температурах 900°C и 1000°C. Эти пары демонстрируют различное поведение при отжиге. После первого отжига ($t = 250^\circ\text{C}$, время выдержки $t = 5$ мин) поверхность высокотемпературных образцов остается гладкой, в то время как поверхность низкотемпературных образцов трескается и разрушается. Такое поведение образцов с низкой температурой расплава геля уже было отмечено в [145], что объяснялось увеличением неоднородностей на поверхности пленки при отжиге.

При дальнейшем поэтапном отжиге поверхность низкотемпературных образцов продолжает разрушаться и отслаиваться от подложки, в то время как поверхность высокотемпературных образцов продолжала оставаться ровной и начала разрушаться только после четвертого отжига ($t = 550^\circ\text{C}$).

Оптические спектры отожженных пленок имеют вид, идентичный уже описанному (см. раздел 3.2). При поэтапном отжиге отмечен сдвиг края собственного поглощения в область коротких волн.

Процесс поэтапной дегидратации пленок приводит к постепенному исчезновению электрохромизма в пленках V_2O_5 -геля. Уже после первого отжига наблюдаются трудности в процессе электромодификации пленки - повышается стартовое напряжение окраски, уменьшается площадь окрашенного участка. Ниже приводится таблица параметров отжигов и изменение величин тока и напряжения, необходимых для начала процесса окраски. Окрашивание проводилось в гальваностатическом режиме.

Следует отметить, что с увеличением температуры отжига высокотемпературные образцы теряют способность к электрохромизму быстрее, чем низкотемпературные. Такое поведение образцов объясняется двумя факторами: повышенной концентрацией ионов V^{4+} у высокотемпературных образцов и различным содержанием воды в межслоевом пространстве пленок. Известно, что с ростом температуры выдержки расплава геля растет и концентрация V^{4+} [145, 150]. Поэтому увеличение концентрации ионов V^{4+} в пленке приводит к аналогичным последствиям, что и в случае с пленками с

различными температурами расплава геля (см. раздел 3.4.1 выше) и может влиять на скорость протекания процесса электрохромного окрашивания.

Таблица 3.3. Параметры отжига и параметры окраски. $I = 3 \text{ мА}$.

Номер отжига	Параметры отжига		700°C и 800 °C		900°C и 1000°C	
	t °C	Время t, мин	U, V	I, mA	U, V	I, mA
1	250	5	9-11	3	12-15	3
2	350	10	18-20	3	28-30	3
3	450	10	30-33	3	-	-
4	550	20	-	-	-	-
До отжига			7	3	10	3

Кроме того, при отжиге уменьшается количество воды межслоевом пространстве. Это, в свою очередь, уменьшает количество протонов H^+ и OH^- - групп, появляющихся в ходе диссоциации воды при приложении электрического поля и влияющих на скорость окраски.

Аналогичные изменения оптических свойств наблюдаются при ионно-лучевой (Ar^+) бомбардировке пленок ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [151], где отмечен сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область спектра, что также связывается с дегидратацией пленок и уменьшением величины параметра n , определяющего количество воды в пленке.

3.4.3. Влияние травления в HCl и интеркаляции ионов Na^+

Пленки образцов выдерживались в 10% растворе соляной кислоты (HCl) в течение $5 \div 10$ минут. В результате наблюдалось заметное осветление образцов, выражающееся в изменение их цвета от темно-коричневого до желтого. При

большем времени выдержки в растворе пленка истончалась и отслаивалась со стеклянной подложки.

Следует заметить, что в высокотемпературных образцах ($T_p = 900^\circ\text{C}$ и 1000°C) после травления электрохромный эффект протекает очень слабо, окрашенная область под отрицательным электродом невелика, имеет бледно-оранжевый цвет и после появления небольшого пятна ($2 \div 3$ мм в диаметре) дальнейшего его увеличения не происходит. В низкотемпературных образцах (700°C и 800°C) после травления окрашивание пленки в результате электрополевого воздействия происходит эффективно, окрашенная область имеет ярко-оранжевый цвет и увеличивается со временем. Отмечено изменение параметров окраски в протравленной области, а именно уменьшение величины напряжения, необходимого для начала процесса окраски с $12 \div 15$ В до $5 \div 7$ В.

Структура гелей оксида ванадия (V) очень подвижна и легко интеркалируется при комнатной температуре ионами металлов [152]. Гели V_2O_5 являются поливанадиевой кислотой, где на один атом ванадия приходится приблизительно 0,2 отрицательных заряда [153], которые, по-видимому, распределяются вдоль слоя, что обеспечивает их полупроводниковые свойства и возможность интеркалирования.

Если к коллоидному раствору гидратированного пентаоксида ванадия добавить какую-нибудь соль щелочного металла, например NaCl, может происходить реакция, в результате которой обнаруживается наличие кислотных протонов в составе геля [67]:



Образцы пленок ксерогеля выдерживались в растворе соли, приготовленном в соотношении 2,74 г соли на 40 мл воды, время выдержки 5 минут. В отличие от травления в соляной кислоте, пленка, обработанная в соляном растворе, становится более темной и приобретает неровную поверхность. Увеличивается стартовое напряжение, необходимое для начала процесса окраски с $10 \div 12$ В до $20 \div 25$ В. Электрохромный эффект в такой пленке сохраняется

достаточно ярко, однако его реализация затрудняется кристаллизацией соли вокруг отрицательного электрода. Отметим, что после снятия электрополевого воздействия это явление сохраняется, что приводит к дегидратации образца. Тем не менее, представляется возможным окрашивать образцы после неоднократной выдержки в растворе NaCl, получая размер окрашенной области, достаточный для измерения оптических характеристик.

Как для травленных так и для интеркалированных пленок снимались спектры пропускания и отражения, на основе которых затем определялись значения ширины запрещенной зоны до и после окраски по методике, описанной в разделе 2.5. Качественно спектры пропускания, отражения и поглощения повторяют вид спектров, описанных в разделе 3.2. В обоих случаях наблюдался сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область, что говорит об увеличении значения E_g , однако после электрополевого воздействия край собственного поглощения по-прежнему сдвигается в область длинных волн и E_g уменьшается (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Изменение оптического края поглощения пленок ксерогеля V_2O_5 в результате обработки в растворе NaCl и травления в HCl до и после электрополевого воздействия.

	До интеркаляции/травления		После интеркаляции/травления	
	До окраски	После окраски	До окраски	После окраски
(NaCl) E_g , эВ	2,30	2,20	2,40	2,35
(HCl) E_g , эВ	2,25	2,10	2,45	2,3

3.4.4. Влияние УФ излучения

В результате облучения образцов ультрафиолетовым излучением (см. раздел 2.7) может происходить частичная потеря воды внутри пленок, что сказывается на протекании электрохромного эффекта. Следует отметить, что чем

больше время воздействия УФ-излучения на пленку образца, тем более затруднительным становится получить его эффективную окраску. Увеличивается минимальное напряжение, необходимое для начала окраски от $10 \div 12$ В до $20 \div 40$ В, уменьшается диаметр окрашиваемой области от $12 \div 16$ мм до $3 \div 4$ мм, что, вероятно, связано с уменьшением количества молекул воды в межслоевом пространстве. Для образцов до и после облучения снимались спектры пропускания и отражения, по которым затем рассчитывалось изменения ширины запрещенной зоны в результате окраски по методике, описанной в разделе 2.5. Качественно спектры пропускания и отражения также аналогичны описанным выше в разделе 3.2. Был обнаружен сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область с увеличением времени ультрафиолетового воздействия на образец, а также рост величины коэффициента отражения. Расчет спектров поглощения показал уменьшение ширины запрещенной зоны под воздействием УФ-излучения как до, так и после электрохромного воздействия (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Изменение E_g и параметров окраски при электрополевым воздействии при обработке пленок пентаоксида ванадия УФ-излучением.

УФ		До облучения	После облучения		
U, В		10	30 мин	1.5 часа	3 часа
			15	22	35
d пятна, мм		8	6	3	2
E_g , эВ	Исходная пленка	2,22	2,2	2,05	1,95
	Окрашенная пленка	2,05	2,1	1,95	1,8

3.4.5. Влияние легирования на оптические и электрофизические свойства пленок при ЭХЭ

Были проведены исследования электрохромных свойств образцов, содержащих различное количество примеси – 1,6; 6; 12 атомных процентов

оксида вольфрама в образце в планарной геометрии с напыленными Al электродами (см. раздел 2.6. рис. 2.4).

Состав пленки описывается как $V_{2-y}W_yO_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$, где $y = 0,008 - 0,12$ [145]. Ранее в [145] было показано, что в результате интеркаляции ионов вольфрама в пентаоксид ванадия в пленках не происходит резких структурных изменений, слоистая структура сохраняется. При этом часть ионов V^{4+} замещается ионами W^{6+} , т.е. ионы вольфрама не встраиваются между ванадий-кислородными слоями. Окрашивание пленки при электрополевым воздействии происходило во всех образцах визуально идентично, без изменения цвета окрашиваемой области (по сравнению с цветом нелегированных образцов). Однако по мере увеличения процентного содержания вольфрама наблюдалось уменьшение скорости протекания процесса окраски и замедление роста окрашиваемой области под электродом.

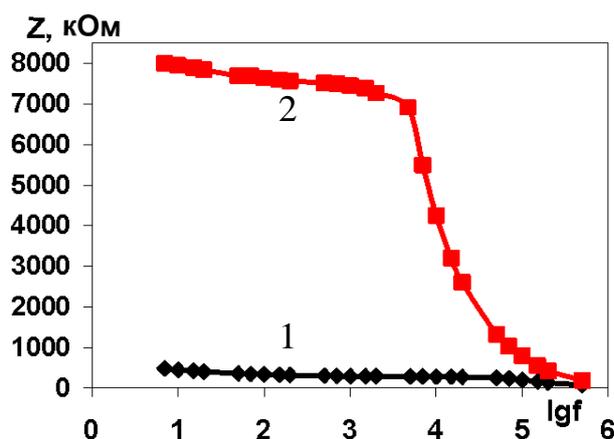
В целом же спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения имеют тот же вид, что и для образцов без примесей (см. раздел 3.2). Расчет показал изменение ширины запрещенной зоны E_g в образцах с различным содержанием вольфрама до и после окраски (табл. 3.6). Отметим, что при увеличении содержания W^{6+} величина сдвига края поглощения при окрашивании уменьшается.

Таблица 3.6. Изменение E_g в результате электрохромного эффекта для образцов пленки V_2O_5 -геля с различным содержанием примеси.

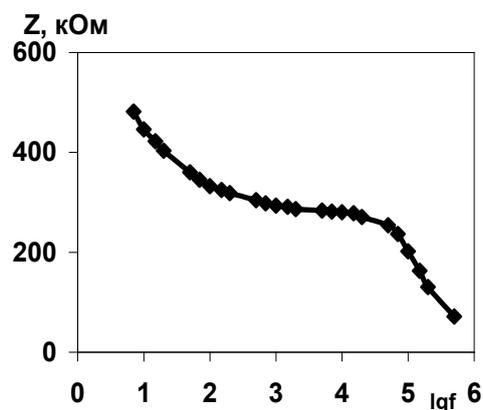
WO ₃ ат. %	E _g , эВ (V _{2-y} W _y O _{5±δ} ·nH ₂ O)	
	До окраски	После окраски
0	2,36	2,24
1,6	2,29	2,21
6	2,2	2,19
12	2,11	2,08

Для изучения влияния легирующих добавок на электрофизические свойства использовались образцы на стеклянной подложке, легированные вольфрамом W^{6+} в количестве 6 ат.%. Образцы также имели напыленные алюминиевые электроды, и при помещении такого образца в электрохромную ячейку (см. раздел 2.2. рис. 2.1) наблюдалось окрашивание пленки вокруг и под отрицательным электродом.

Результаты измерений частотных зависимостей импеданса и фазы для исходных и окрашенных пленок представлены на рис. 3.15 и 3.16. Добавка ионов вольфрама W^{6+} приводит к значительному росту импеданса по сравнению с чистой пленкой (см. рис. 3.6). В частотных зависимостях импеданса отмечается большее по величине сопротивление в области частот от 7 Гц до 10 кГц, как на неокрашенной, так и на окрашенной пленке.



(а)



(б)

Рис. 3.15. Частотная зависимость импеданса пленок V_2O_5 -геля, легированных W^{6+} состава $V_{1,94}W_{0,06}O_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$. (а) 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания; (б) – для исходной пленки.

На рис. 3.16 представлены результаты расчета тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для легированного образца. Наблюдается смещение

максимумов обеих кривых в область более низких частот по сравнению с нелегированными пленками.

Внешний вид кривых на рис. 3.16 позволяет сделать вывод о том, что эквивалентная схема для структуры с легированной пленкой геля остается той же, что и для аналогичной структуры с чистой пленкой. Отметим сдвиг максимумов $\text{tg}\delta$ по сравнению с нелегированными образцами (см. рис. 3.6), что может быть вызвано уменьшением роли электронной компоненты тепловой поляризации по сравнению с ионной.

Легирование W^{6+} приводит к замещению части ионов V^{4+} ионами примеси, что уменьшает электронную проводимость пленок, которая осуществляется за счет прыжков электронов между ионами V^{4+} и V^{5+} [145].

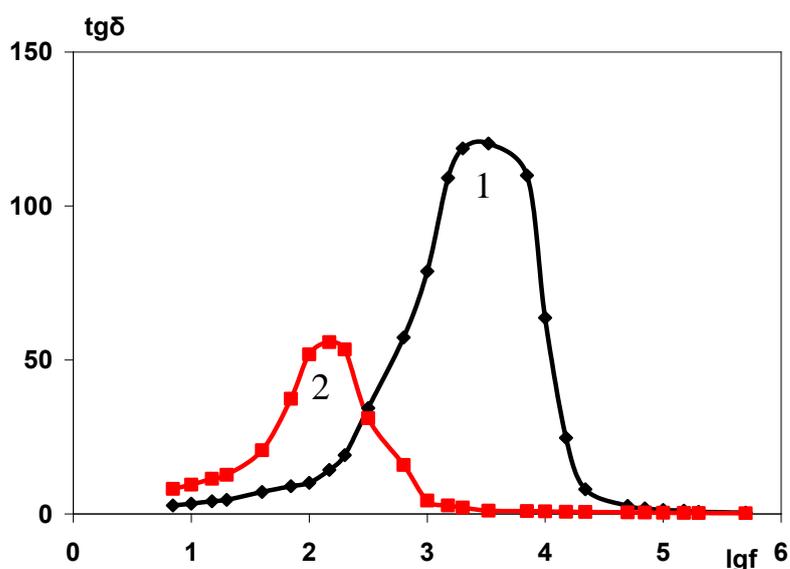


Рис. 3.16. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок V_2O_5 -геля, легированных триоксидом вольфрама WO_3 . 1 – исходная пленка; 2 – после электрохромного окрашивания.

Расчет времени релаксации поляризации в исходной пленке и после электрополевого воздействия (см. раздел 3.3) показал увеличение времени

протекания релаксационных процессов в легированных пленках по сравнению с образцами без примеси вольфрама. В неокрашенной легированной пленке $\tau \sim 3,3 \cdot 10^{-4}$ с, в то время как в окрашенном состоянии данная величина $\tau \sim 2,7 \cdot 10^{-2}$ с. Замедление релаксационных процессов в исходной и окрашенной области легированных образцов может быть связано с уменьшением подвижности релаксаторов – протонов H^+ и OH^- -групп. В таблице 3.7. представлены итоговые результаты для времени релаксации и величины импеданса для чистых пленок ксерогеля, легированных вольфрамом и для «сэндвич»-структуры.

Таблица № 3.7. Время релаксации (τ) и импеданс (Z) до и после электрополевого воздействия для чистой пленки ксерогеля пентаоксида ванадия, легированной триоксидом вольфрама и «сэндвич»-структуры.

	τ , с без поля	τ , с в поле	Z , кОм без поля	Z , кОм в поле
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	150	1500
$\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	500	8000
«сэндвич»-структура (Al/$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$/Al)	$6,7 \cdot 10^{-2}$	1,49	1500	10 000

Таким образом, электрохромный эффект в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия показал устойчивость к различным воздействиям и возможность реализации в «сэндвич»-структуре, что делает его перспективным для практических приложений, однако для этого требуются дополнительные исследования с целью оптимизации параметров процесса окраски (таких как время окраски и обесцвечивания, стартового напряжения) и конструкции электрохромной системы.

Отметим также, что, как показано выше в разделе 3.1, исследуемые образцы выдерживает до 10^4 циклов переключения, а электрохромный эффект наблюдается в образцах, имеющих возраст свыше 5 лет. В таких состаренных

образцах также наблюдается внутренний электрохромный эффект, сопровождающийся изменением цвета и увеличением оптического пропускания (рис. 3.17).

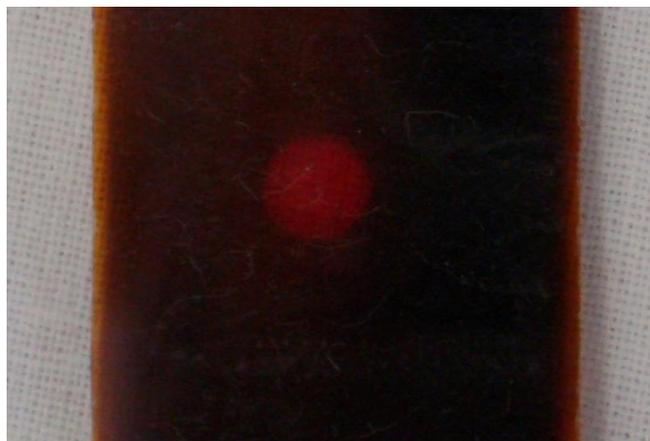


Рис. 3.17. Образец пленки ксерогеля пентаоксида ванадия на стеклянной подложке. Сквозь окрашенную область видна ткань, на которой лежит образец, что наглядно демонстрирует увеличение прозрачности пленки в результате электрополовой модификации.

3.5. Сводка результатов и предварительные выводы по оптическим и электрофизическим свойствам

На основании анализа данных литературы и приведенных выше результатов исследования электрических и оптических свойств ксерогеля пентаоксида ванадия, и их модификации в результате внутреннего электрохромного эффекта, можно сделать следующие выводы.

Для большинства оксидов переходных металлов электрохромный эффект наблюдается при инжекции электронов и одновалентных катионов кристаллическую решетку, сопровождающейся одновременным восстановлением оксида. Например, «классический» обратимый электрохромный эффект в оксиде вольфрама WO_3 в контакте с протоносодержащим электролитом протекает с образованием новой фазы – вольфрамовой бронзы H_xWO_3 , которая получается в результате внедрения протонов в структуру оксида. При этом исходная

бесцветная или бледно-серая пленка приобретает голубую или синюю окраску [16]. Аналогичные изменения наблюдаются для пленок пентаоксида ванадия V_2O_5 в жидком электролите, которые при катодной поляризации меняют свой цвет с желтого на зелёный, голубой, синий или черный. Изменение цвета пленок связывают с образованием водород-ванадиевых бронз ($A_xV_2O_5$), которые представляют собой структуры внедрения водорода или щелочного металла ($A = H, Li$) в кристаллическую решетку V_2O_5 . При этом на спектрах пропускания отмечается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область и общее уменьшение пропускания в длинноволновой части спектра.

В нашем случае наблюдается обратная картина. Исходная темно-желтая или темно-коричневая пленка меняет свой цвет на ярко-оранжевый или ярко-красный. В спектрах пропускания наблюдается сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны, а не увеличение. При этом происходит увеличение, а не уменьшение, пропускания в длинноволновой части спектра. Кроме того, согласно данным импедансной спектроскопии, в окрашенной области происходит увеличение электрического сопротивления, что также свидетельствует в пользу процесса электрохромного преобразования, не связанного с образованием бронзы $H_xV_2O_5$ в слоях оксидной фазы ксерогеля.

Подчеркнем, что проведенный в разделе 1.1 анализ литературы показывает, что существует большое количество разнообразных механизмов электрохромного эффекта, и образование оксидной бронзы при внедрении катионов в структуру оксида далеко не является единственно возможным механизмом. Важно то, что при ЭХЭ должно происходить преобразование химического состава и атомной структуры вещества с соответствующим изменением оптических свойств, выражающимся в изменении цвета.

В случае исследуемого в данной работе внутреннего ЭХЭ, в электрическом поле происходит диссоциация молекул H_2O в водной фазе межслоевого пространства ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и движение ионов H^+ к катоду. Уменьшение при

этом pH среды (водной фазы) в области катода будет способствовать, как показано в разделе 1.3 обзора литературы, преобразованию оксида ванадия в ионы высших ванадиевых кислот, в частности, дека- ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$) и гекса- ($[V_6O_{17}]^{4-}$) ванадат-ионы, придающие красный цвет растворам и соединениям, в состав которых они входят. При отключении электрического поля должна происходить нейтрализация (насыщение оборванных V-O- связей указанных ионов путем присоединения протонов) с образованием фрагментов (молекул) соответствующих кислот в структуре квазидвумерных слоев – цепочек октаэдров (см. рис. 1.16 а) – оксидной фазы геля.

Важно подчеркнуть, что высшие ванадиевые кислоты нестабильны и в свободном состоянии не существуют. Однако, например, существование комплексов $[V_6O_{17}]^{4-}$ зафиксировано в некоторых металлоорганических соединениях: так в работе [154] описан синтез темно-красных кристаллов $[(2,2'$ -biphen)Co] $V_3O_{8,5}$, содержащих в своем составе гексаванадат-ионы.

Поскольку появившаяся в месте окраски (поли)ванадиевая кислота является метастабильным соединением, окрашенная область через некоторое время исчезает, если прекратить электрополевое воздействие (эффект обесцвечивания при хранении – см. раздел 3.1). При обратной поляризации метастабильная структура в месте окраски разрушается намного быстрее, т.к. водород из окрашенной области под действием поля отрывается от молекул кислоты, выходит в межслоевое пространство и дрейфует к новому катоду, а слои оксидной фазы восстанавливаются до своего первоначального состояния.

Обнаруженный сдвиг края собственного поглощения в оптических спектрах также укладывается в рамки изложенных модельных представлений о механизме электрохромного окрашивания. Дело в том, что трансформация структуры оксидной фазы ксерогеля от сплошных слоев к кластерам, разделенным молекулами (поли)ванадиевой кислоты должно сопровождаться уменьшением ширины запрещенной зоны (аналогично тому, как это происходит при преобразовании аморфного V_2O_5 в нанокристаллический [137], см. рис. 1.23), что

и наблюдается в эксперименте (см. раздел 3.2). Этот же эффект кластеризации, по-видимому, ответственен, по крайней мере отчасти, за рост электрического сопротивления в окрашенном состоянии (см. раздел 3.3).

Разумеется, приведенные соображения являются лишь рабочей гипотезой, и для ее проверки необходимы исследования модификации состава и структуры материала в результате окрашивания при электрохромном эффекте, что и будет сделано в следующей главе.

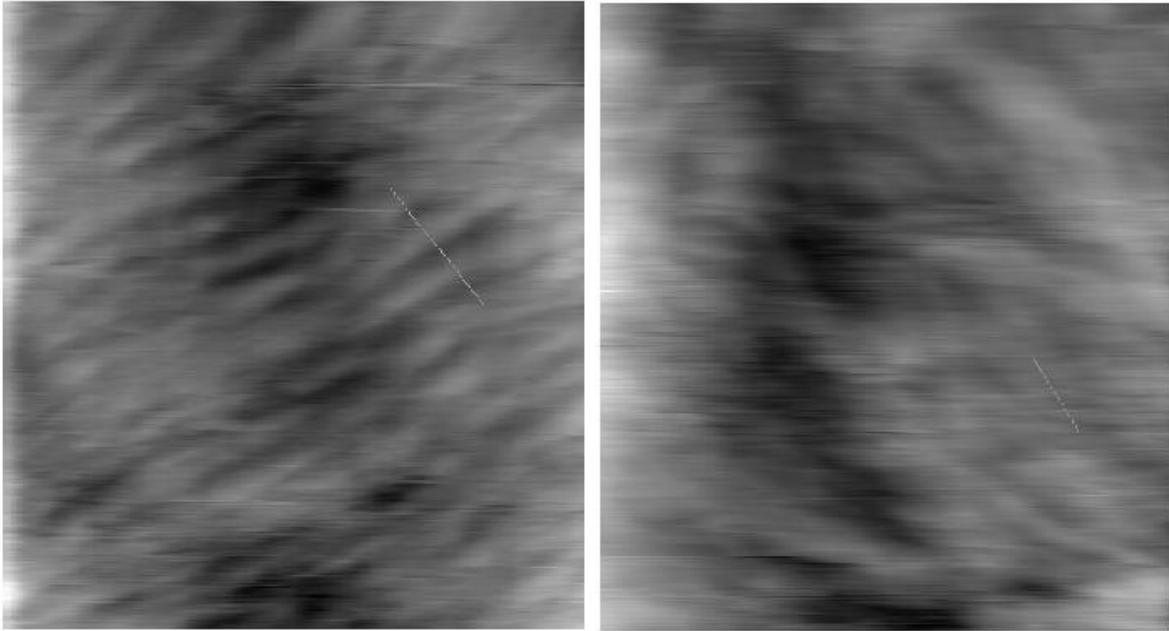
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК КСЕРОГЕЛЯ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

В данной главе рассматриваются результаты исследования атомарного состава, структуры и морфологии поверхности пленок ксерогеля пентаоксида ванадия и их изменения в результате электрополевого воздействия. Для изучения состава и структуры использовались методы рентгеноструктурного анализа (РСА), атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с EDX-анализатором, и ИК-спектроскопии.

4.1. Атомно-силовая микроскопия

С помощью атомно-силового микроскопа были проведены исследования морфологии поверхности образцов пленок ксерогеля пентаоксида ванадия на ситаловой подложке. Исследования проводились до и после электрополевого воздействия. Результаты представлены на рис. 4.1. На рис. 4.1(а) можно увидеть нитевидную структуру поверхности, что обусловлено тем, что молекулы пентаоксида ванадия, соединяясь с молекулами воды, образуют переплетающиеся волокна. Полученные данные хорошо согласуются с литературными сведениями о структуре геля пентаоксида ванадия [67, 72]. На рис. 4.1(б) представлена окрашенная область пленки ксерогеля, в которой наблюдается значительное размытие волокон.

На рис 4.2 показан элемент основного окна программы, в которой происходит снятие экспериментальных данных и их обработка. В программе есть возможность наблюдения профиля по заданному направлению. При помощи данной программы был определен поперечный размер нитей пленки ксерогеля до электрополевого воздействия, который в среднем оказался порядка $12 \div 15$ нм, высоту неоднородности $\sim 2 \div 5$ нм (рис. 4.2 а). Аналогичным образом был определен размер нитей пленки ксерогеля в окрашенном состоянии. Обнаружено, что поперечный размер нитей уменьшился до $4 \div 6$ нм (рис 4.2 б), а высота неоднородностей снизилась до $0,54 \div 0,93$ нм.



Размер области: 193,8 нм × 193,8 нм

(а)

Размер области: 195,3 нм × 195,3 нм

(б)

Рис. 4.1. Изображение поверхности образца до электрополевого воздействия (а), и после электрополевого воздействия (б).

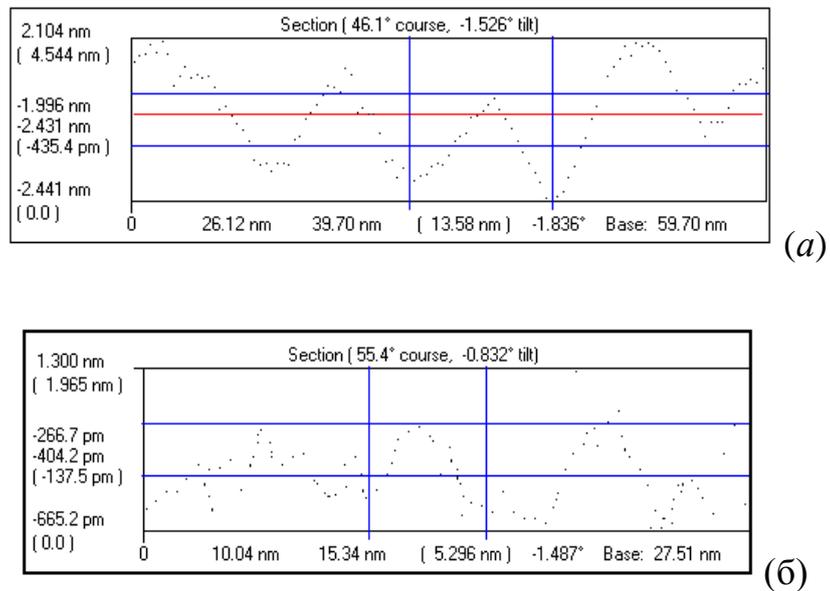
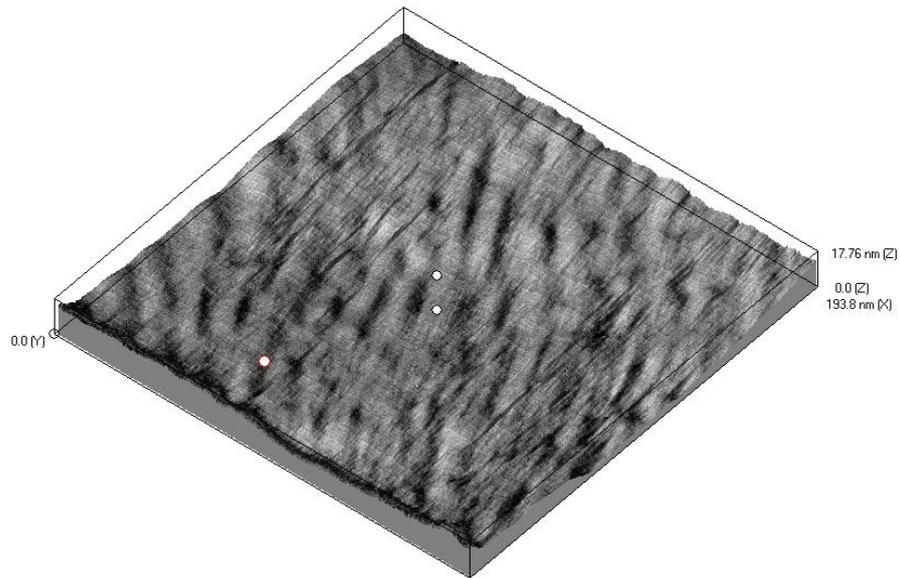
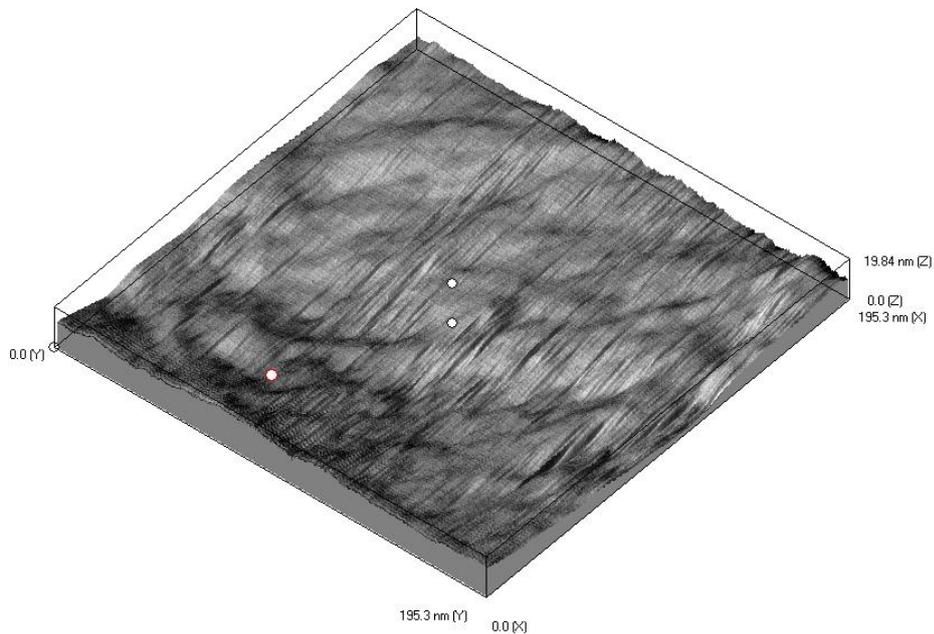


Рис. 4.2. Окно программы, позволяющей определять поперечный размер и высоту неоднородностей пленки ксерогеля. (а) – пленка в исходном состоянии; (б) – окрашенная пленка.

Для более наглядного представления на рис. 4.3 представлено изображение поверхности образца в режиме 3D до и после окрашивания.



(а) Размер области: $193,8 \text{ нм} \times 193,8 \times 17,76 \text{ нм}$



(б) Размер области: $195,3 \text{ нм} \times 195,3 \text{ нм} \times 19,84 \text{ нм}$

Рис. 4.3. Поверхность образца до (а) и после (б) электрополевого воздействия в режиме 3D.

Структура поверхности пленки геля пентаоксида ванадия обусловлена наличием в его составе цепочек молекул V_2O_5 , образующих спутанные волокна, соединенные молекулами воды (см. раздел 1.4.2). В области образования новой фазы наблюдается частичное нарушение (деструкция) волокнистой структуры поверхности пленки, а также изменение высоты неоднородностей и поперечного размера волокон.

Указанные изменения могут быть обусловлены искажением формирующих волокна цепочек ванадий-кислородных октаэдров (рис. 1.16 а) в результате их частичного преобразования в молекулярные комплексы одной из высших поливанадиевых кислот, например гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$. Кроме того, наблюдаемые изменения морфологии поверхности могут отражать и трансформации в структуре ксерогеля, связанные с изменением количества молекул воды в межслоевом пространстве, о чем пойдет речь ниже в разделе 4.3.

4.2. Сканирующий электронный микроскоп

С помощью СЭМ исследовалась морфология поверхности, в дополнение к результатам АСМ. В конце главы 3 было сделано предположение, что изменение цвета пленки не связано с образованием водород-ванадиевой бронзы, а с возникновением другого химического соединения. Чтобы проверить эту гипотезу был проведен качественный анализ элементного состава образцов в предположении изменения химического состава при окрашивании.

Атомарный состав и морфология поверхности изучались до и после электрополевого воздействия для образцов двух типов: полученных контактным способом и полученных с помощью пульверизатора.

Данные о морфологии поверхности, полученные для образцов, нанесенных контактным способом аналогичны результатам атомно-силовой микроскопии, и демонстрируют размытие нитевидной структуры поверхности образца в результате электрополевого воздействия (рис. 4.4).

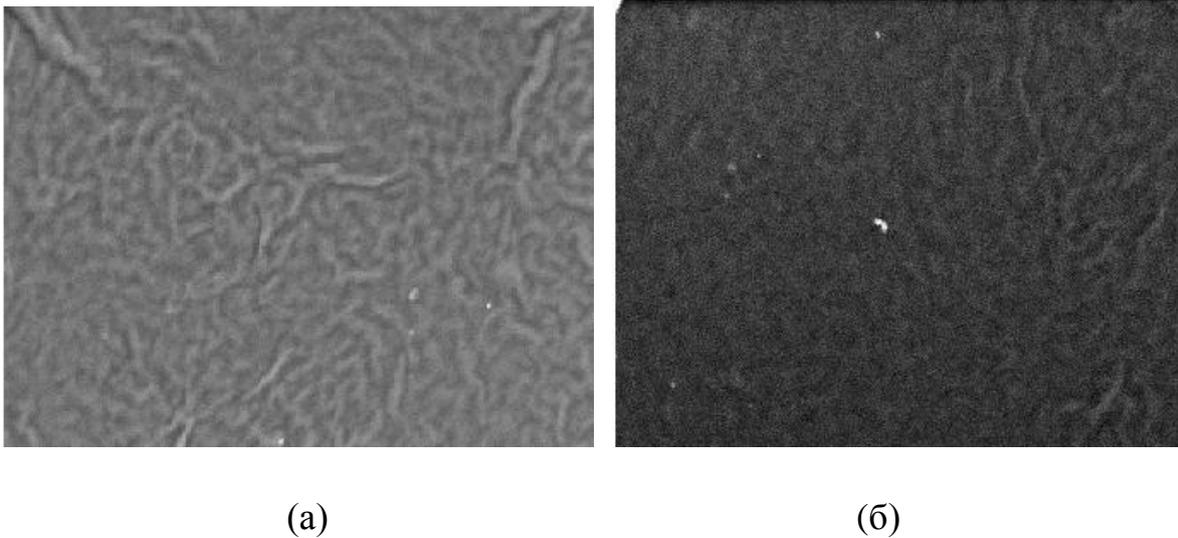
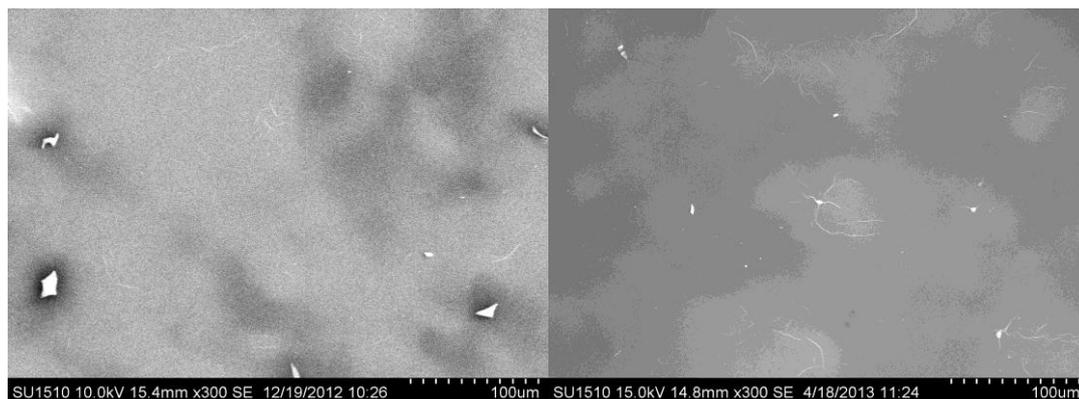


Рис. 4.4. Структура пленки ксерогеля V_2O_5 (а) и после (б) электрополевого воздействия (толщина пленки $d = 2,76$ мкм). Увеличено в 3 000 раз.

В образцах, полученных с помощью пульверизатора, отсутствует нитевидная структура поверхности, что ранее уже отмечалось в литературе [69], тем не менее, внутренний электрохромный эффект в них реализуется, однако его параметры отличаются от аналогичного процесса в пленках, полученных контактным способом. Установлено увеличение стартового напряжения $U \sim 50 \div 100$ В и времени t , необходимого для начала процесса окрашивания до 60 с. Отмечено также значительное замедление скорости роста окрашенной области вокруг катода. Тем не менее, эффект обратим и пленка обратимо меняет окраску в прикатодной области при перемене полярности.

У пленок, полученных с помощью пульверизатора, отсутствует визуальное изменение морфологии поверхности в результате окраски (рис. 4.5), в то время как у образцов, полученных контактным способом, наблюдалось размытие волокнистой структуры.



(a)

(б)

Рис. 4.5. Электронно-микроскопическое изображение пленки пентаоксида ванадия, полученной распылением из пульверизатора (толщина пленки $d = 0,64$ мкм). Увеличено в 300 раз. (а) – исходный образец, (б) – окрашенная пленка.

Таким образом, результаты электронной микроскопии подтвердили исследования, проведенные с помощью атомно-силового микроскопа (см. раздел 4.1). Образцы, пленка ксерогеля в которых получена контактным способом, имеют нитевидную структуру поверхности, которая теряет четкость при электрополевым воздействии.

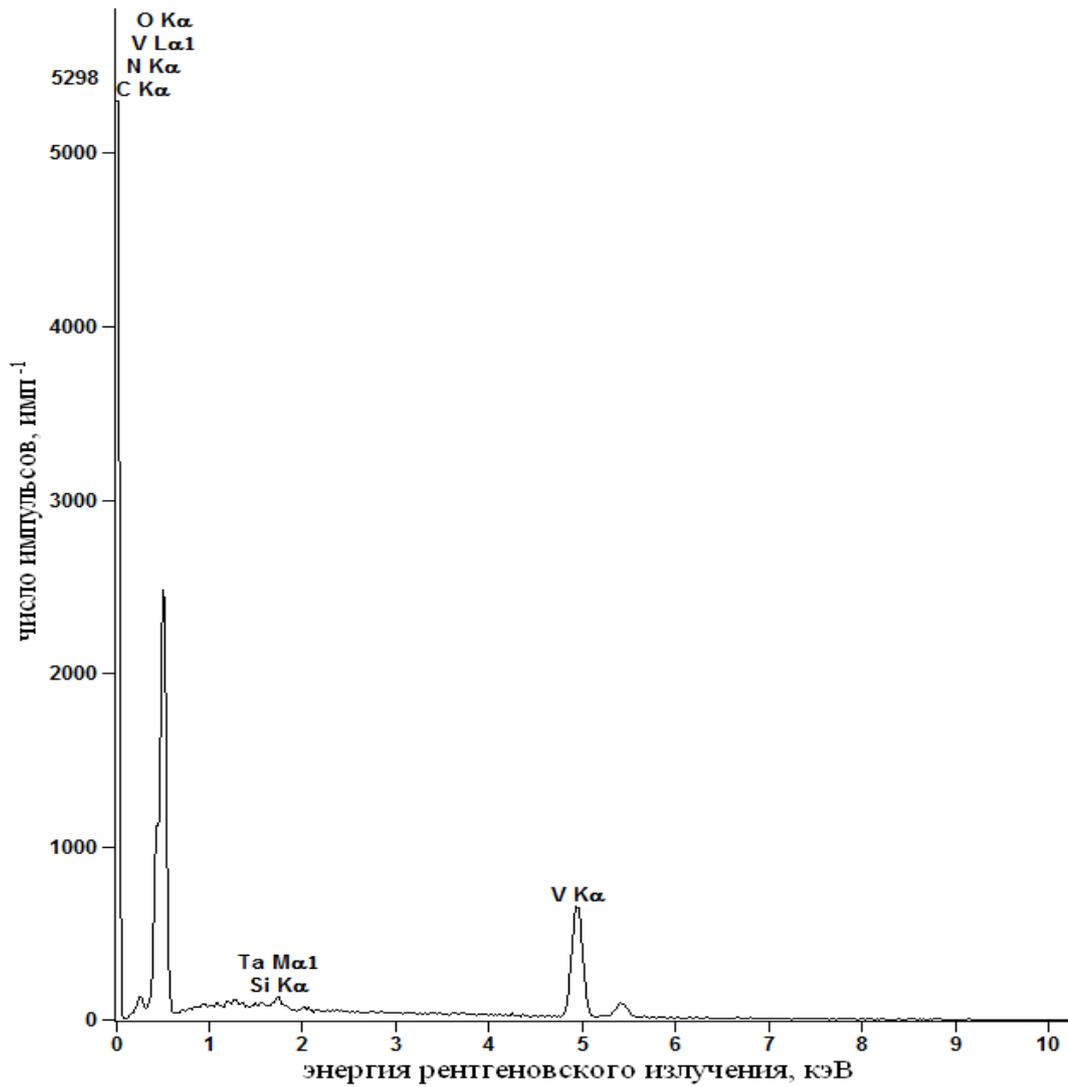
С целью изучения элементного состава пленок V_2O_5 -геля были получены энергодисперсионные (EDX) спектры образцов, а на основе их анализа - данные о качественном и количественном содержании атомов различных элементов. На рис. 4.6 представлен EDX-спектр пленки образца до электрополевого воздействия. Наибольший интерес представляют пики, соответствующие ванадию V(K) с атомной долей $30,4 \pm 0,4$ и кислороду O(K) с атомной долей $67,4 \pm 4,7$.

В таблице под рисунком представлен качественный и количественный анализ образца. Качественный анализ позволяет получить информацию о содержащихся в образце химических элементах, а количественный дает атомную долю элемента, показывающую отношение количества атомов элемента к количеству всех атомов вещества.

Серия измерений атомных долей кислорода и ванадия показала, что их содержание в пленках менялось в рамках нескольких процентов и составляло для кислорода (O) (67%) и ванадия (V) (30%).

Данное соотношение не соответствует теоретической пропорции ванадий-кислорода в пленке, которое для негидратированной пленки составляло бы $O/V = 5:2 = 2,5$, а в гидратированной было бы еще выше. В нашем случае данное соотношение составляет $67:30 \approx 2,23$, что меньше теоретического. Такое расхождение может объясняться тем, что метод EDX-спектроскопии является на самом деле, как указано в разделе 2.4, полуколичественным и не дает точного соотношения элементов, если не использовать эталоны. Подчеркнем однако, что в данной части работы мы и не ставим задачу установить точное количественное содержание атомов того или иного сорта в образце, а лишь пытаемся подтвердить или опровергнуть предположение об изменении химического состава при электрохромном окрашивании.

После электрополевого воздействия окрашенные пленки вновь подвергались анализу, однако принципиальных изменений в EDX-спектрах и элементном составе выявлено не было. Вероятно, изменение оптических свойств пленки не связано с изменением соотношения ванадий-кислород (V/O), которое остается практически неизменным до и после окраски образца. Данный метод не позволяет регистрировать наличие в образцах атомов водорода, что не дает возможности сделать какие-либо выводы об изменении содержания водорода в области окраски.



Элемент	Атомная доля, %	Погрешность, %
С К	1,60	+/- 0,16
Н К	0,35	+/- 0,58
О К	67,37	+/- 4,74
Si L	–	–
Si К	0,20	+/- 0,10
V L	–	–
V К	30,38	+/- 0,45
Ta M	0,12	+/- 0,05
Ta L	–	–
Итого:	100,00	100,00

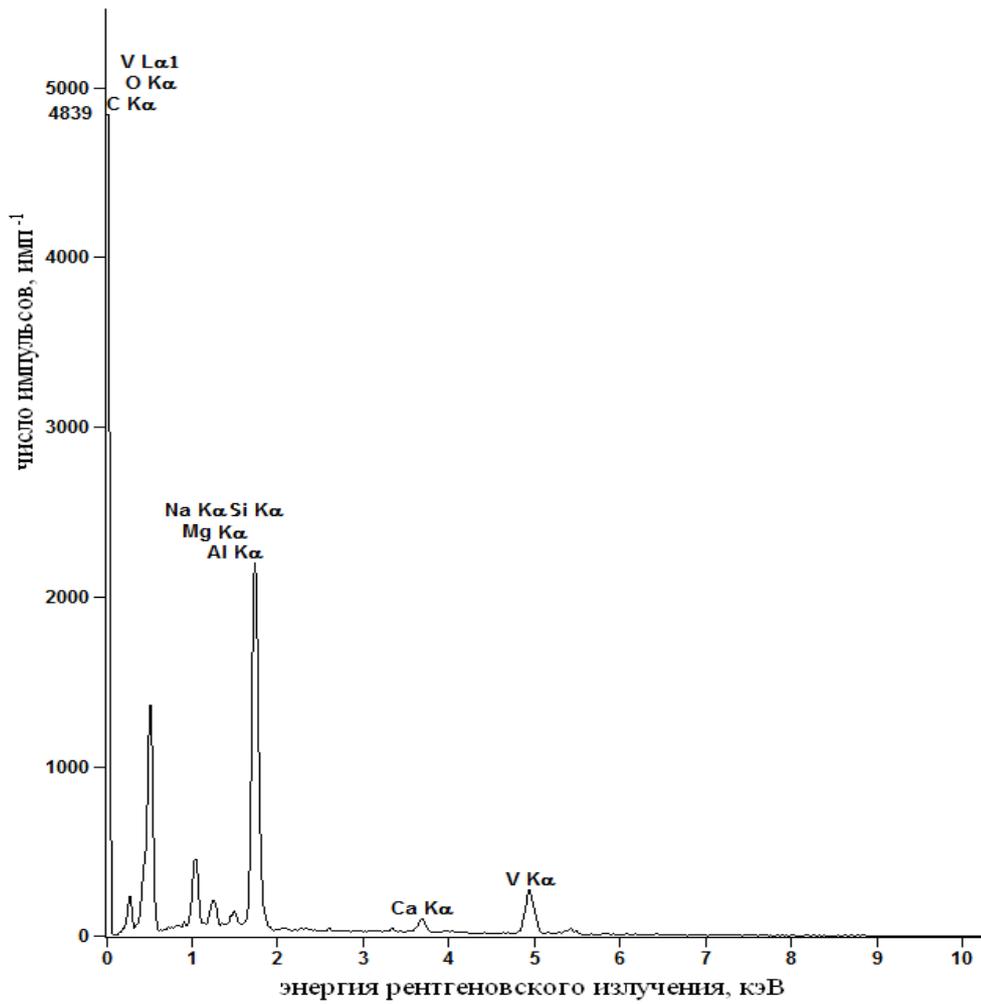
Рис. 4.6. Энергодисперсионные спектры и атомные доли элементов для пленки, нанесенной контактным способом до электрополевого воздействия.

Пленки, изготовленные с помощью пульверизатора, имели очень малую толщину: $d = 0,64 \div 0,87$ мкм. Поэтому для таких пленок отмечался значительный вклад стеклянной подложки, что дало большой процент содержания кремния Si (рис. 4.7).

Это отразилось на общем соотношении атомных долей элементов в серии измерений: кислород (O) ($42\% \div 54\%$), ванадий (V) ($12\% \div 16\%$) и кремний (Si) ($13\% \div 22\%$). Соотношение O/V $47,28:14,77 \approx 3,20$, это больше теоретического значения для V_2O_5 , однако повышенное содержание кислорода может быть связано со значительным вкладом стеклянной подложки в результат анализа.

В окрашенных пленках, полученных методом пульверизации, также не было отмечено каких-либо серьезных изменений в элементном составе в результате электрополевой модификации. Кроме того, в пленках, полученных обоими способами, в небольших количествах ($0,5\% \div 6\%$) обнаружены углерод (C), натрий (Na), магний (Mg), алюминий (Al) и кальций (Ca).

Таким образом, исследования методом СЭМ подтвердили данные, полученные с помощью АСМ, о частичной деструкции нитевидного строения пленок ксерогеля в результате электрохромного окрашивания, а также показали (методом анализа элементного состава с помощью EDX-спектроскопии), что химический состав материала в окрашенной области не изменяется: соотношение ванадий-кислород в после электрополевого воздействия остается неизменным, и новых химических элементов (а стало быть, и других химических соединений, за исключением таковых, включающих в свой состав ванадий, кислород и водород) не появляется. Напомним, что данный метод не позволяет детектировать водород, поэтому остается открытым вопрос о содержании воды в окрашенной области.



Элемент	Атомная доля, %	Погрешность, %
С К	6.02	+/- 0.25
О К	47.28	+/- 3.34
Na К	4.82	+/- 0.15
Mg К	1.46	+/- 0.12
Al К	0.73	+/- 0.07
Si L	—	—
Si К	22.85	+/- 0.20
Ca L	—	—
Ca К	2.08	+/- 0.16
V К	14.77	+/- 0.40
V L	—	—
Итого:	100.00	100.0

Рис. 4.7. Энергодисперсионные спектры и атомные доли элементов для пленки, нанесенной с помощью пульверизатора до электрополевого воздействия.

4.3. Рентгенографический анализ

Нами было сделано предположение об изменении концентрации воды в межслоевом пространстве ксерогеля. В данном разделе приводятся результаты рентгенографического исследования структурных изменений в пленке $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при электрохромном эффекте.

По литературным данным пленки, полученные золь-гель методом и высушенные при комнатной температуре, представляют собой ксерогель $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ или $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ [92, 155, 156]. На рис. 4.8 приведена кривая распределения интенсивности рассеяния исходной пленкой окисла V_2O_5 в сравнении со штрихдиаграммами различных фаз: $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ и V_2O_5 . Видно, что наилучшим образом экспериментальная кривая соответствует штрихдиаграмме гидрата $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$.

В таблице 4.1 приведены межплоскостные расстояния, рассчитанные из экспериментальных максимумов, в сравнение с этими гидратированными кристаллическими фазами пентаоксида ванадия. Первое расстояние, порядка 11-12 Å, соответствует межслоевому расстоянию в гидратах.

На рис. 4.9 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния для исходной и окрашенной пленок. Качественно кривые полностью идентичны, то есть никаких резких структурных изменений при электрополевым воздействии в пленках не происходит. Однако первый максимум на кривой для окрашенной пленки смещен относительно исходного образца в сторону больших значений угла, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния. Аналогичные измерения были проведены в работе [10], где были получены противоположные результаты, т.е. первый максимум для окрашенной пленки смещался в сторону меньших значений угла, что указывало на увеличение межслоевого расстояния. Такая разница в полученных результатах может объясняться различными условиями при окрашивании пленки. В нашем случае, очевидно, пленка окрашивалась в течение большего времени и под воздействием большей разности

потенциалов, что привело к повышенной диссоциации межслоевой воды, и, следовательно, к уменьшению ее содержания в межслоевом пространстве.

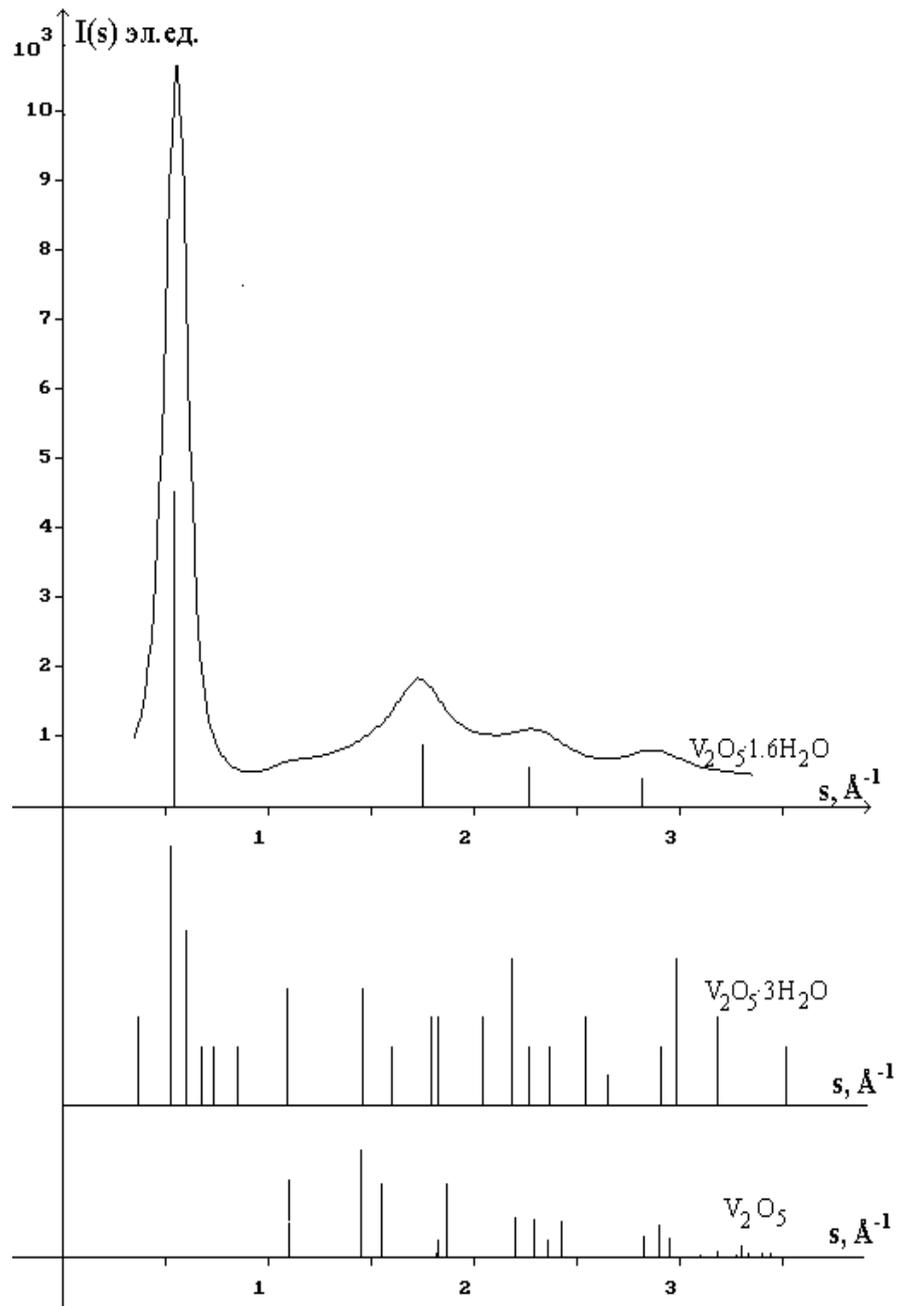


Рис. 4.8. Кривая распределения интенсивности рассеяния исходной пленкой окисла V_2O_5 в сравнении со штрихдиаграммами фаз: а) $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (по литературным данным), б) $V_2O_5 \cdot 3H_2O$, в) V_2O_5 .

Таблица 4.1. Межплоскостные расстояния, рассчитанные из эксперимента для исходной и окрашенной пленок V_2O_5 , в сравнении с различными кристаллическими фазами V_2O_5 .

Эксперимент		Кристаллические фазы		
Исходная пленка	Окрашенная пленка	$V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$	$V_2O_5 \cdot 3H_2O$	V_2O_5
-	-	-	17,40	-
11,97	11,31	11,6	12,19	-
-	-	-	10,69	-
-	-	-	9,52	-
-	-	-	8,62	-
-	-	-	7,47	-
-	-	-	5,79	5,79
-	-	-	4,35	4,41
3,71	3,78	3,9	3,96	4,1
-	-	-	3,54	3,49
-	-	-	3,47	3,41
-	-	-	3,11	-
-	-	-	2,91	2,88
2,80	2,80	2,8	2,79	2,76
-	-	-	2,69	2,69
-	-	-	-	2,61
-	-	-	2,50	2,50
2,23	2,25	2,4	2,40	-

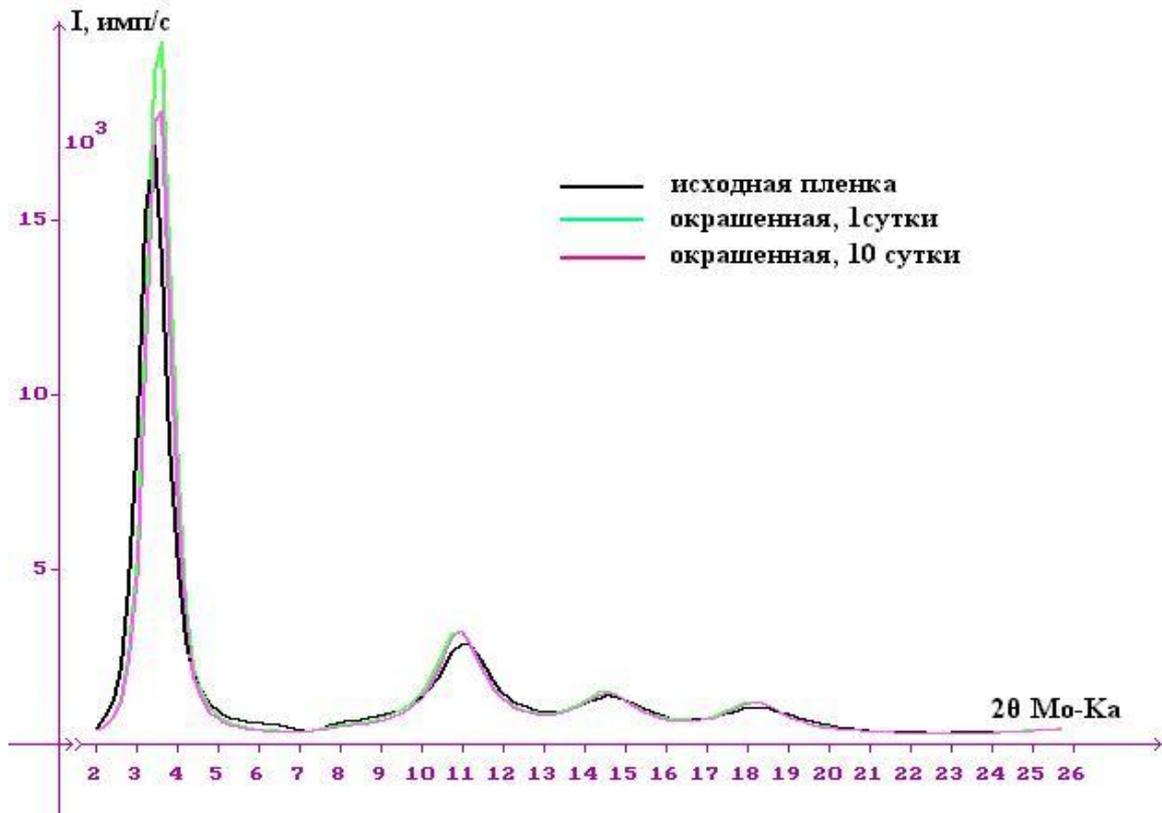


Рис. 4.9. Кривые интенсивности рассеяния $I(s)$ исходной пленкой V_2O_5 , полученной золь-гель методом, до и после окрашивания, нормировка на состав $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$.

На рис. 4.10 показано смещение первого пика на экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния для исходной пленки, окрашенной, затем отснятой через двое суток после окрашивания через и десять суток. Видно, что при старении пленки максимум смещается в сторону больших углов, но пик на кривой, соответствующей образцу, отснятому через 10 дней после окрашивания, не достигает значения максимума кривой интенсивности рассеяния исходной пленкой. В таблице 4.2 показано изменение межслоевого расстояния при старении окрашенного гидрата V_2O_5 .

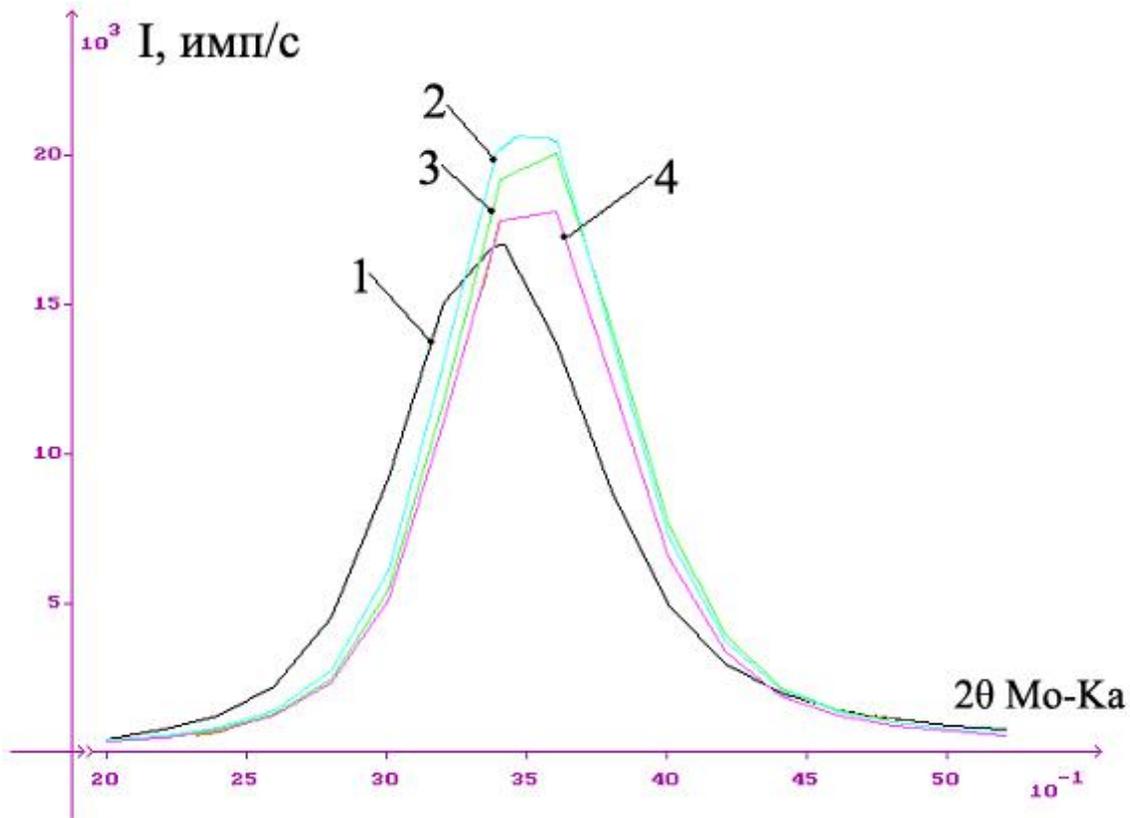


Рис. 4.10. Интенсивности рассеяния первого максимума на кривой распределения интенсивности. (1) – исходный образец, (2) – окрашенная пленка, (3) – через 4 суток, (4) – через 10 суток.

Таблица 4.2. Межслоевые расстояния (Å) для гидрата исходной и окрашенной пленки V_2O_5 .

окрашенная пленка	11,31
через 2 суток	11,32
через 10 суток	11,34
исходная пленка	11,97

Таким образом, при старении образца значение первого межплоскостного расстояния увеличивается, не достигая, однако, через 10 дней, величины, соответствующей исходной пленке.

Полученные в данном разделе результаты позволяют говорить об уменьшении межслоевого расстояния в окрашенной пленке ксерогеля V_2O_5 по сравнению с исходной, что очевидно обусловлено уменьшением количества молекул воды в межслоевом пространстве.

4.4. ИК-спектроскопия

В данном разделе представлены результаты ИК-спектроскопии для исходных и окрашенных пленок для образцов двух типов: пленки ксерогеля на кремниевой подложке и прессованных таблеток (см. раздел 2.1).

- результаты ИК-спектроскопии для пленочных образцов

На рис. 4.11 представлен общий вид ИК-спектра неокрашенной пленки геля пентаоксида ванадия в виде зависимости коэффициента поглощения A от частоты в интервале $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

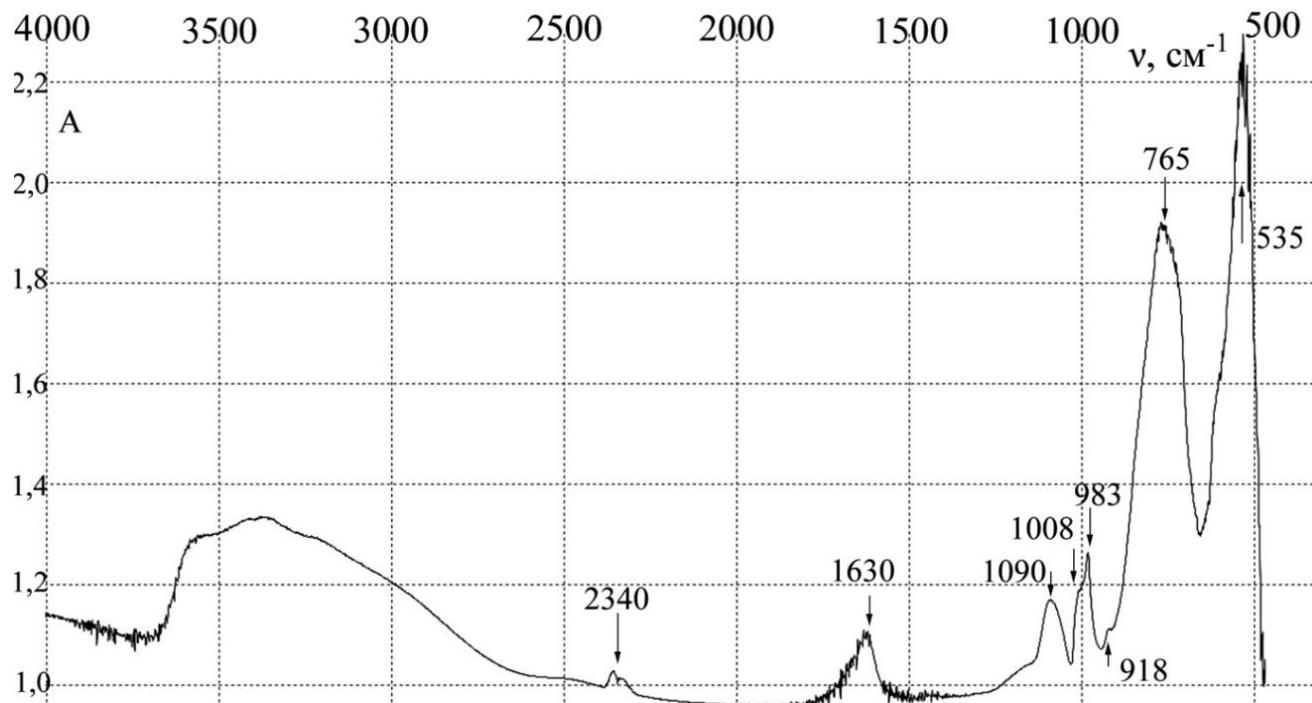


Рис. 4.11. ИК-спектр поглощения пленки геля пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в интервале $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Температура расплава при получении геля $T_p = 800^\circ\text{C}$, подложка – кремний.

Полоса поглощения в интервале $2600 - 3600 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям групп $\text{OH} - \nu(\text{OH})$ - в молекулах воды и в H_3O^+ . Наличие достаточно широкой полосы в этой области свидетельствует о существовании в структуре ксерогеля молекул воды, различающихся положением и энергией образования водородных связей [10].

Интервал $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$ также соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$ [72, 157], что указывает на наличие в образце химически связанной воды.

На рис. 4.12 представлен увеличенный фрагмент спектра неокрашенной пленки ксерогеля в интервале $500 - 2000 \text{ см}^{-1}$.

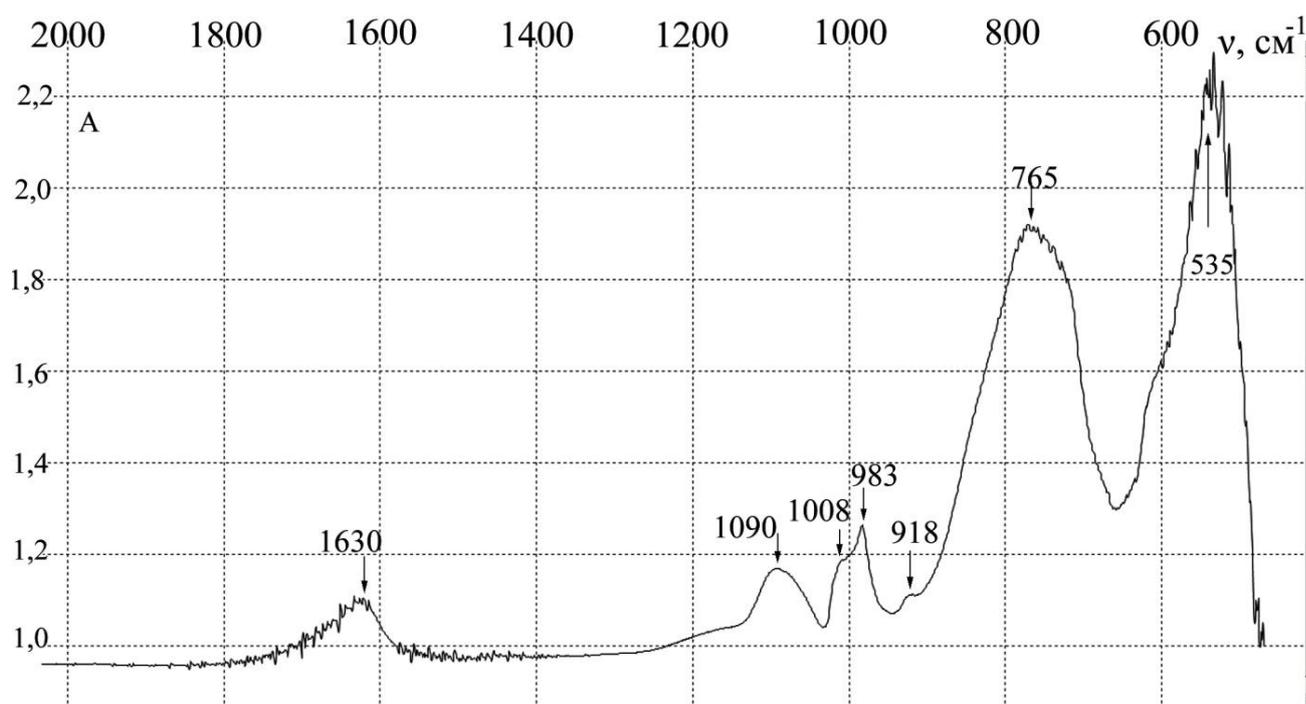


Рис. 4.12. ИК-спектр поглощения пленки геля пентаоксида ванадия $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале $500 - 2000 \text{ см}^{-1}$. Температура расплава при получении геля $T_p = 800^\circ\text{C}$, подложка – кремний.

Широкий пик поглощения с центром в области 1630 см^{-1} соответствует описанным в литературе деформационным колебаниям молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$. В [72] этот пик описан на 1640 см^{-1} и указывает на наличие химически связанной

воды. В работе [157] такой пик находится на частоте $1615 - 1620 \text{ см}^{-1}$. В работе [10] указывается, что интервал $1500 - 1700 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям молекул воды $\delta(\text{HOH})$ с максимумом в районе 1600 см^{-1} .

Пик в области 1090 см^{-1} принадлежит кремниевой подложке и к рассматриваемому материалу отношения не имеет.

Слабовыраженный пик на 1008 см^{-1} в области $1007 - 1013 \text{ см}^{-1}$ [157] приписан максимуму колебаний короткой связи $\text{V}^{5+}=\text{O}$. В работе [2] похожий пик определен на 1015 см^{-1} и описан как $\nu(\text{V}=\text{O})$.

Пик поглощения на 983 см^{-1} в [157] описан на 980 см^{-1} , а в [158] на 989 см^{-1} . В обоих источниках пик определен как валентные колебания ванадий-кислородных связей $\nu_s(\text{V}^{4+}=\text{O})$. (Ксерогель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обычно содержит ионы четырехвалентного ванадия V^{4+} , которые могут находиться в ванадий-кислородных слоях или в составе гидратированных ионов $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ между слоями (см. раздел 1.3.3)).

В нашем спектре на рис. 4.12 наблюдается небольшой пик поглощения в области 918 см^{-1} . В [158] он идентифицирован как 915 см^{-1} характеризующий водородную связь молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия ($\text{V}-\text{O}\cdots\text{H}$). В [2] аналогичный пик определен на 910 см^{-1} .

Пики с центрами около 535 см^{-1} и 765 см^{-1} в литературе описаны как колебания ванадий-кислородных связей с некоторым разбросом частот.

Так в [159] и [160] данные пики на 500 см^{-1} и 760 см^{-1} определяют колебания по связям ванадий-кислород в V_2O_5 , находящимся в плоскости ab (см. раздел 1.4.2).

В [161] эти же пики идентифицированы на 531 см^{-1} и 758 см^{-1} и соответствуют колебаниям $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ и $\delta(\text{V}-\text{O})$. В [157] пик 763 см^{-1} принадлежит к антисимметричному, а 529 см^{-1} – к симметричному валентному колебанию мостиков $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. В [2] пик 760 см^{-1} описан как $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$, а пик 530 см^{-1} как $\delta(\text{V}-\text{O})$.

На рис. 4.13 представлен сравнительный вид ИК-спектров пленки геля пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до и после электрохромного окрашивания в интервале $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Отметим отсутствие изменений высоты полосы поглощения в области $2600 - 3600 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям воды.

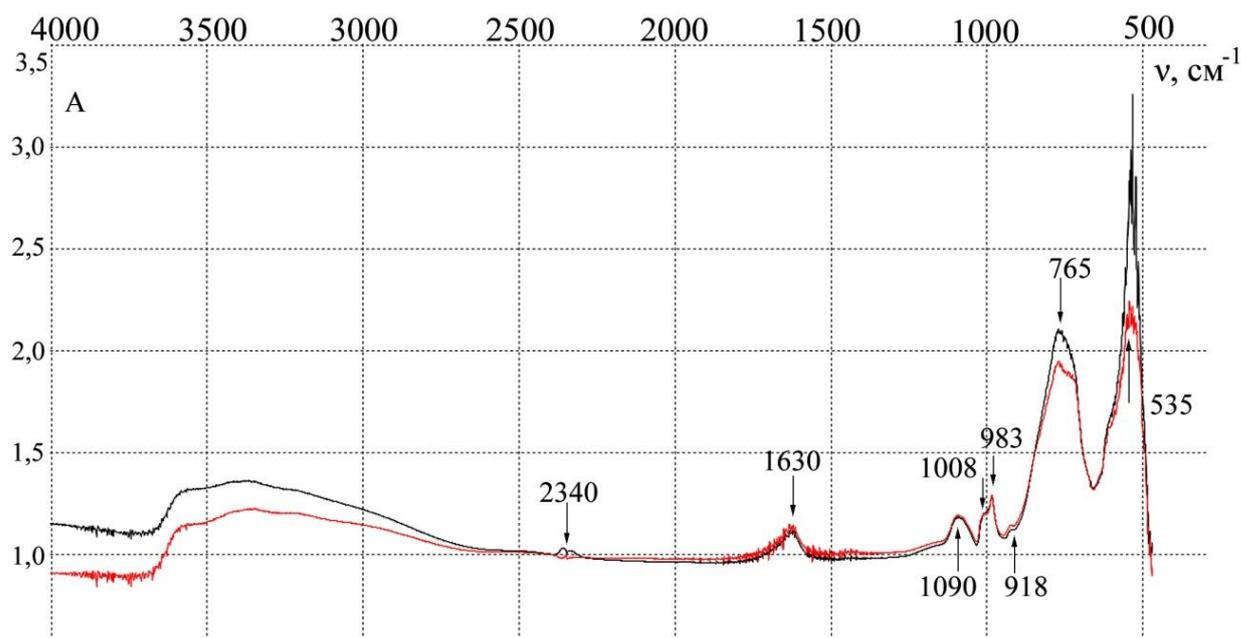


Рис. 4.13. ИК-спектр поглощения пленки геля пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до окраски (черная кривая) и после (красная кривая) в интервале $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Температура расплава при получении геля $T_p = 800^\circ\text{C}$, подложка – кремний.

На рис. 4.14 представлен увеличенный фрагмент ИК-спектров окрашенной и неокрашенной пленок в интервале от 500 до 2000 см^{-1} . Область, выделенная прямоугольником, показывает крупным планом пики на 983 см^{-1} и 1008 см^{-1} , между которыми отчетливо наблюдается разница между пленкой в исходном и окрашенном состоянии.

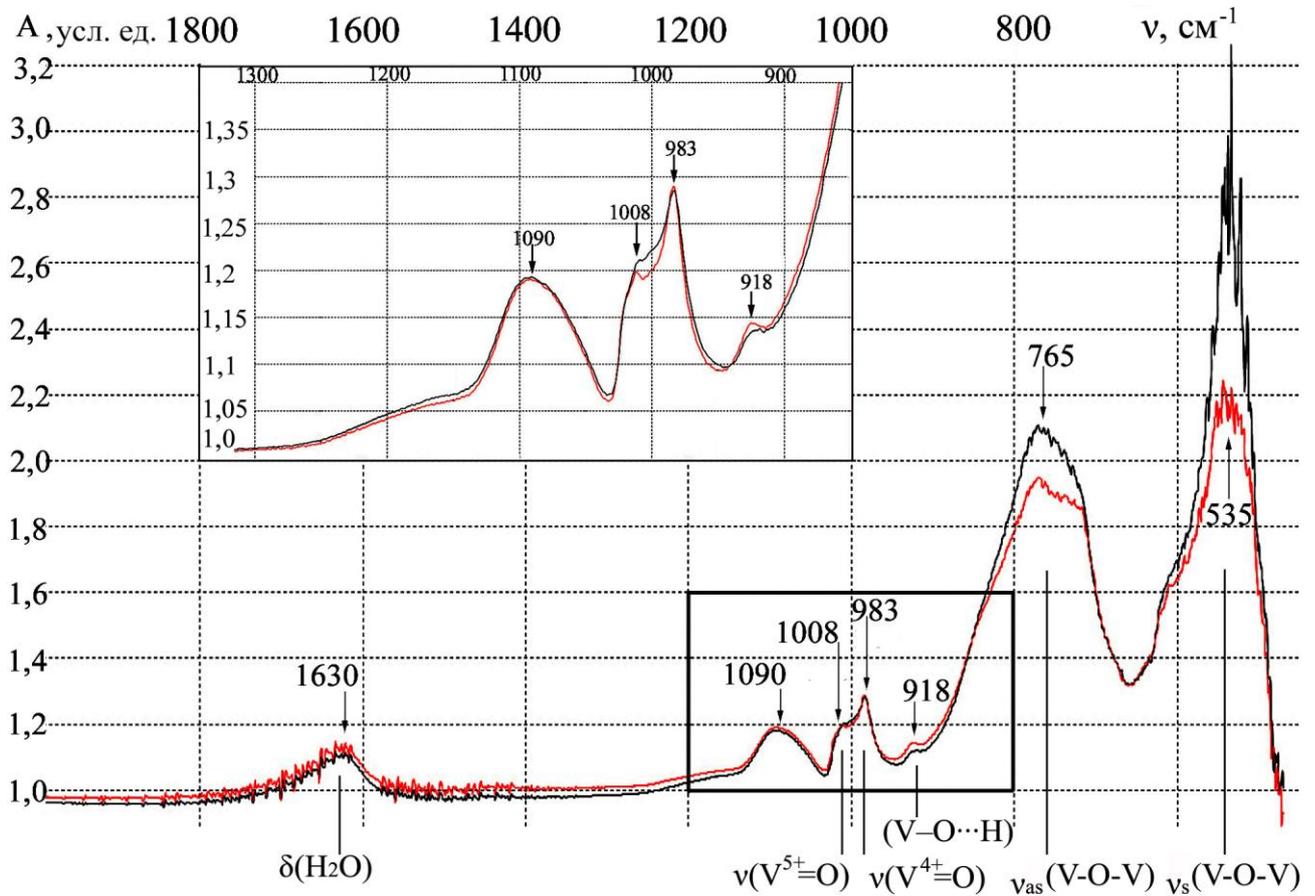


Рис. 4.14. Увеличенный фрагмент ИК-спектра поглощения пленки геля пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ до окраски (черная кривая) и после (красная кривая) в интервале от 500 до 2000 см^{-1} . Температура расплава при получении геля $T_p = 800^\circ\text{C}$, подложка – кремний.

Рассмотрим изменения, произошедшие в спектре в результате окрашивания.

Пик поглощения в области 1630 см^{-1} не показал каких-либо существенных изменений, что указывает на отсутствие изменения количества воды в месте окраски.

Пик на 1008 см^{-1} , соответствующий максимуму колебаний короткой связи $V^{5+}=O$ в результате окраски немного уменьшил интенсивность и стал более выраженным, в целом же на окрашенной пленке наблюдается существенный прогиб участка спектра между пиками 1008 см^{-1} и 983 см^{-1} , соответствующим

валентным колебаниям ванадий-кислородных связей $\nu_s(V^{4+}=O)$. Данные изменения говорят о нарушениях в связях в ванадий-кислородном октаэдре.

Изменения, произошедшие с пиком на 918 см^{-1} , характеризующим водородную связь молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия ($V-O\cdots H$), также не носят существенного характера.

Из сравнения спектров видно, что наиболее существенные изменения на окрашенной пленке произошли с пиками на 531 см^{-1} и 758 см^{-1} , соответствующим колебаниям ванадий-кислородных связей. В результате окрашивания интенсивность обоих пиков значительно уменьшилась. Это может указывать на то, что в области окраски возросло число дефектов за счет разрыва связей: внутри ванадий-кислородного октаэдра или между парами октаэдров в цепочке, т.е. мостиковых связей. Искажение ванадий-кислородного октаэдра могло бы произойти в результате внедрения протонов, что указывало бы на образование новой фазы – ванадиевой бронзы $H_xV_2O_5$, но в таком случае наблюдалось бы смещение пиков, как это показано, например, в [162, 163], где в результате внедрения катионов лития Li^+ в пленку ксерогеля образовалась литиевая бронза $Li_xV_2O_5$. В нашем случае смещения пиков не наблюдается, меняется лишь их интенсивность. Отметим, что при образовании бронзы атомы водорода или щелочного металлов внедряются в существующие пустоты (каналы) между плоскостями октаэдров в слоистой структуре V_2O_5 [164], т.е. этот процесс не требует разрыва V-O связей и, следовательно, он не приводил бы к наблюдаемому уменьшению поглощения в области соответствующих пиков (530 и 760 см^{-1}).

Таким образом, из сравнения спектров видно, что изменения в окрашенной пленке, скорее всего, связаны с образованием многочисленных дефектов структуры пленки ксерогеля. Причем, поскольку изучаемый электрохромный эффект обратим, дефекты, образовавшиеся в результате электрополевого воздействия являются самозалечивающимися, что может объяснять способность пленки восстанавливаться.

- результаты ИК-спектроскопии для образцов в виде таблеток

На рис. 4.15 представлен общий вид ИК-спектра для неокрашенного образца, имеющего вид спрессованной таблетки, изготовленной из смеси высохшей пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и KBr (см. раздел 2.1).

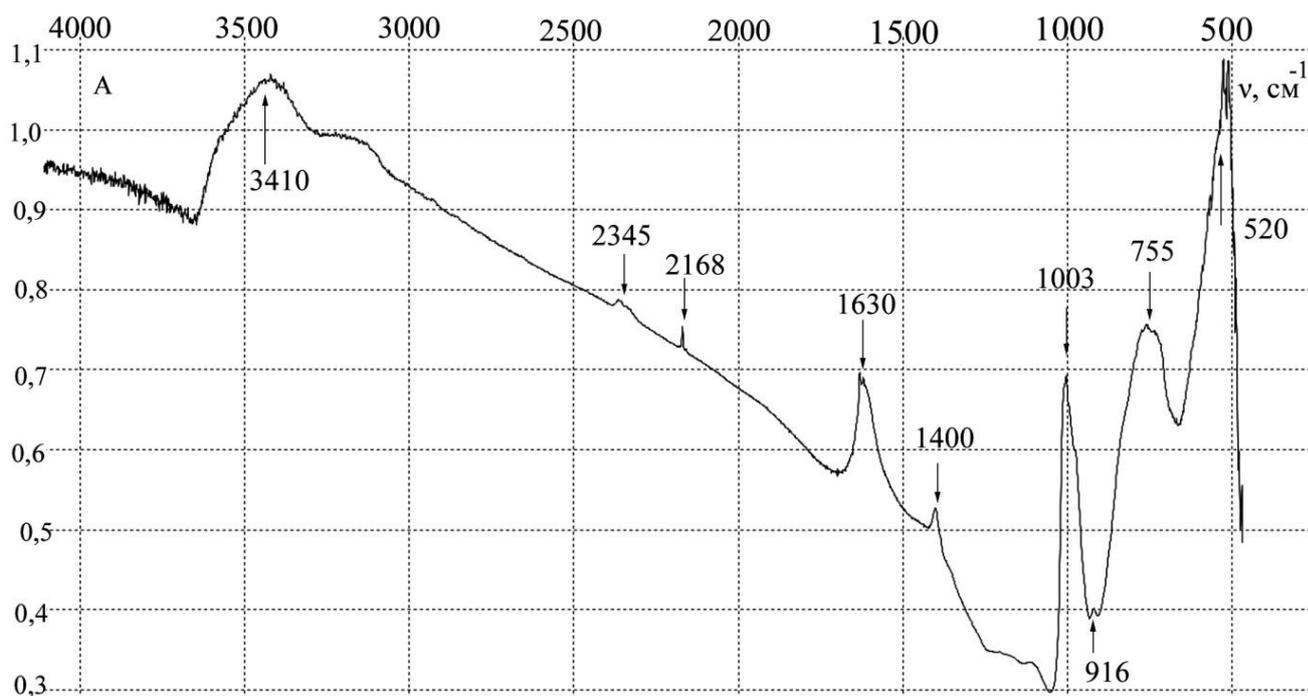


Рис. 4.15. Общий вид ИК-спектра поглощения для таблетки из смеси неокрашенной пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и KBr в интервале $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

Для удобства анализа на рис. 4.16 представлены спектры неокрашенных образцов таблетки и пленки ксерогеля на кремниевой подложке.

Также, для идентификации пиков использовались результаты, полученные авторами работы [161], где образцы изготавливались аналогичным образом – т.е. пленка ксерогеля смешивалась с высушенным KBr и прессовалась в таблетки (см. раздел 1.4.2, рис. 1.17).

В целом следует отметить, что интенсивность спектров поглощения в таблетках меньше, чем в обычных пленках. Из сравнения спектров на рис. 4.16 видно, что пик на 1600 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям

молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$, в таблетке находится на том же месте, но выражен более четко. В [161] данный пик находится на 1610 см^{-1} .

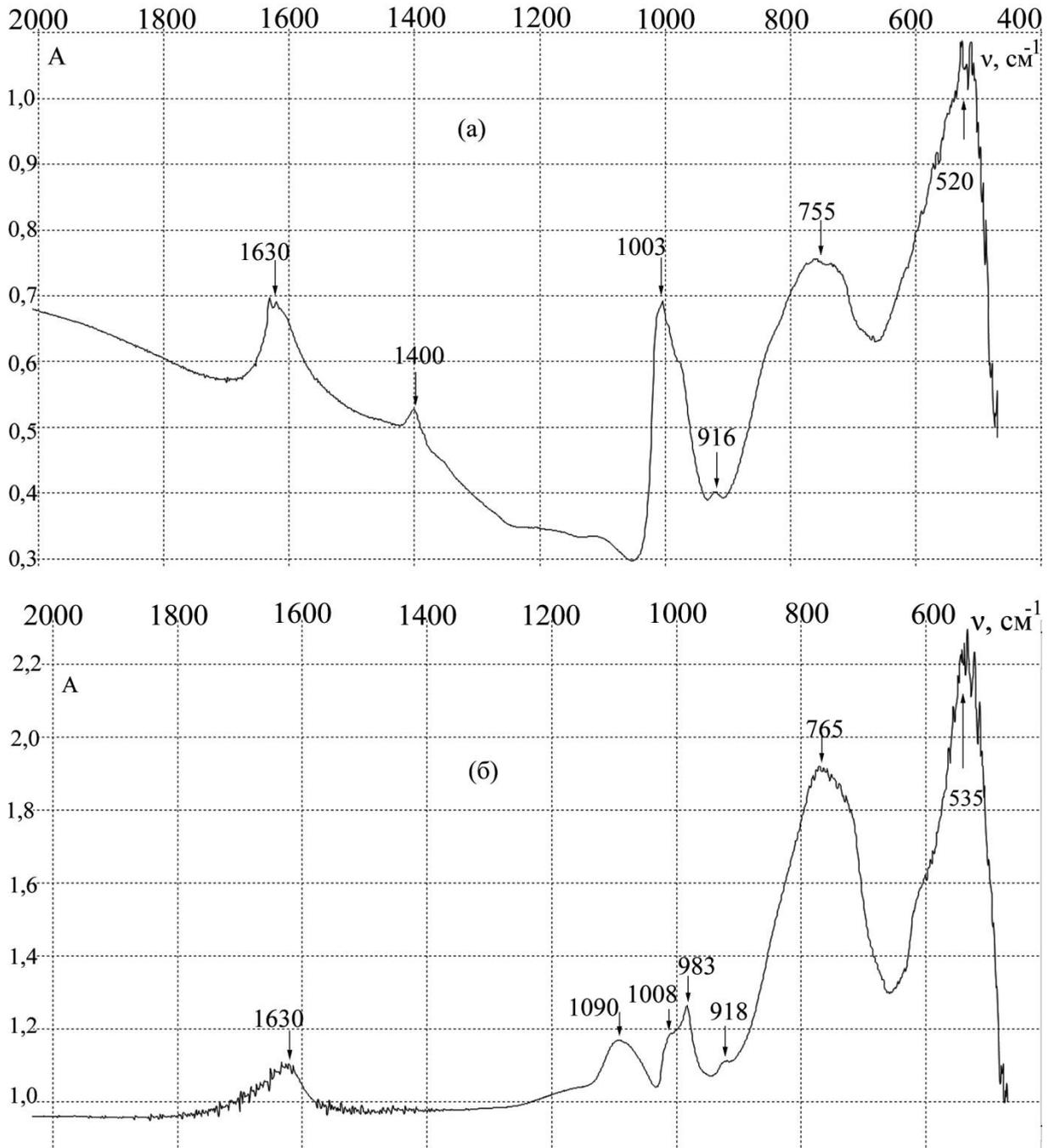


Рис. 4.16. ИК-спектр поглощения образца-таблетки из смеси неокрашенной пленки ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и KBr (a) и обычной пленки ксерогеля на кремниевой подложке (b) в интервале $500 - 2000 \text{ см}^{-1}$.

В спектре таблетки появляется пик поглощения на 1400 см^{-1} , которого не наблюдалось у образца на подложке. В [161] данный пик присутствует на обоих спектрах на 1384 см^{-1} и объясняется влиянием примеси NO_3^- в KBr. Кроме того, в спектре таблетки отсутствует пик на 1090 см^{-1} , который ранее в образце обычной пленки объяснялся влиянием кремниевой подложки.

Следующие два пика на 1003 см^{-1} и слабовыраженный пик расположенный на 980 см^{-1} имеют существенное отличие в сравнении с аналогичными пиками в пленочном образце, где они располагались соответственно на 1008 см^{-1} (максимум колебаний короткой связи $\text{V}^{5+}=\text{O}$) и 983 см^{-1} (валентные колебания ванадий-кислородных связей $\nu_s(\text{V}^{4+}=\text{O})$). Отличие заключается в том, что эти два пика зеркально меняются в образце-таблетке по отношению к аналогичным пикам в пленочном образце. Очевидно, зеркальная смена пиков может быть связана с разрушением пленочной структуры образца при механической обработке и смешиванием с KBr, что привело к появлению большего числа дефектов. Однако в работе [161] присутствует только пик на 1006 см^{-1} , который объясняется колебанием $\nu(\text{V}=\text{O})$ связи и нет подробной детализации по связям $\text{V}^{5+}=\text{O}$ и $\text{V}^{4+}=\text{O}$.

Следующий пик на 916 см^{-1} практически совпадает по положению с пиком на 918 см^{-1} в пленочном образце и соответствует водородной связи молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия ($\text{V}-\text{O}\cdots\text{H}$). В спектрах на рис. 1.17 (см. раздел 1.4.2) такие пики отсутствуют совсем, что может также объясняться механической обработкой образца и разрушением его слоистой структуры.

Пики поглощения на 755 см^{-1} и 520 см^{-1} в таблетке идентичны пикам на 765 см^{-1} и 535 см^{-1} в пленочном образце и соответствуют колебаниям ванадий-кислородных связей в V_2O_5 . В спектрах на рисунке 1.17 (см. раздел 1.4.2) эти пики также ярко выражены и расположены на 758 см^{-1} и 531 см^{-1} и соответствуют деформационным колебаниям $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ связей.

На рис. 4.17 и 4.18 представлены сравнительные спектры таблеток, изготовленных из пленок до и после окраски в различных частотных интервалах.

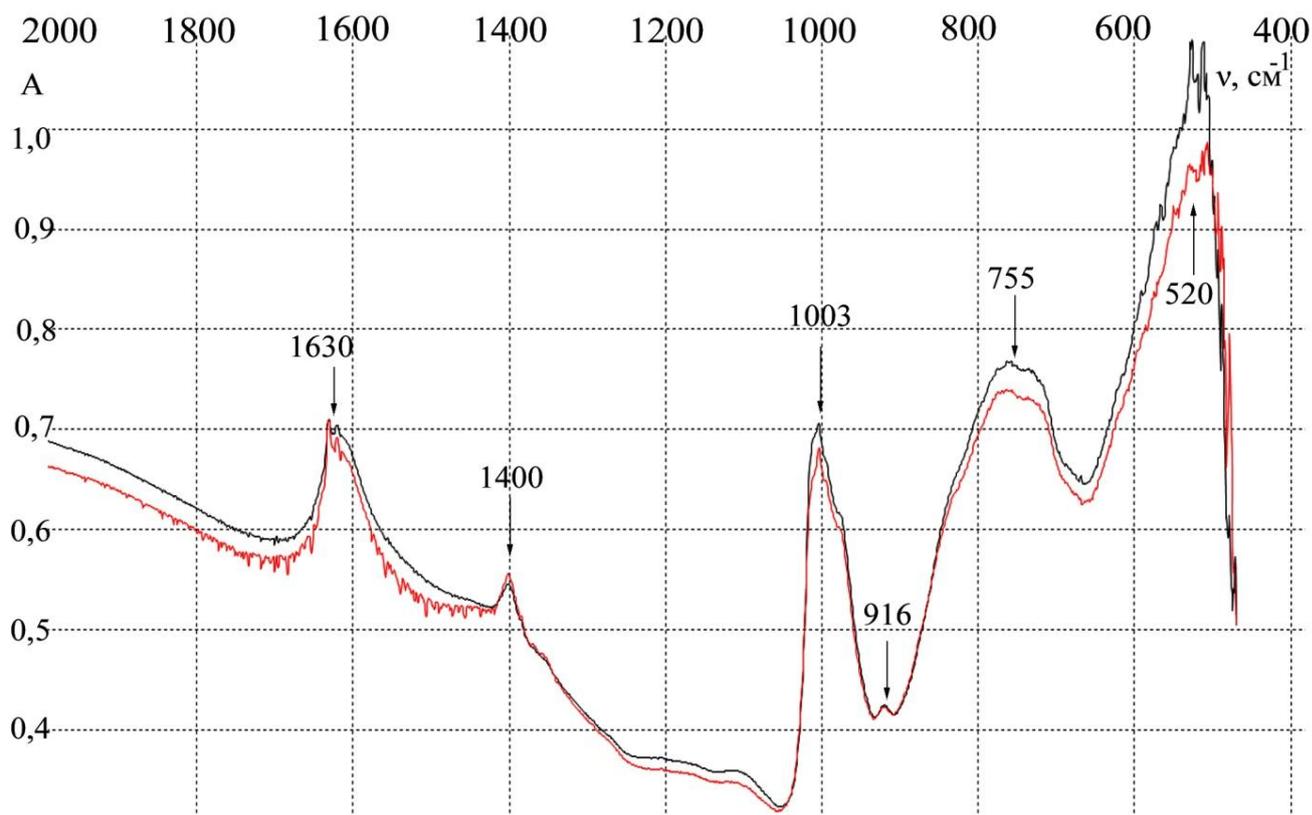


Рис. 4.17. ИК-спектр поглощения образца-таблетки из смеси окрашенной пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и KBr в интервале $500 - 2000 \text{ см}^{-1}$. Черная кривая – до окраски, красная кривая – окрашено.

Сравнение ИК спектров для окрашенного и неокрашенного образцов позволяет сделать аналогичные выводы, что и в случае пленочных образцов. Наибольшие изменения в спектре наблюдаются в области пиков на 531 см^{-1} и 758 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям ванадий-кислородных связей. Спектры таблеток имеют более ровный вид, в отличие от спектров на подложке, у которых часто наблюдается интерференция (например, в области пика на 1600 см^{-1} соответствующего деформационным колебаниям молекулы воды).

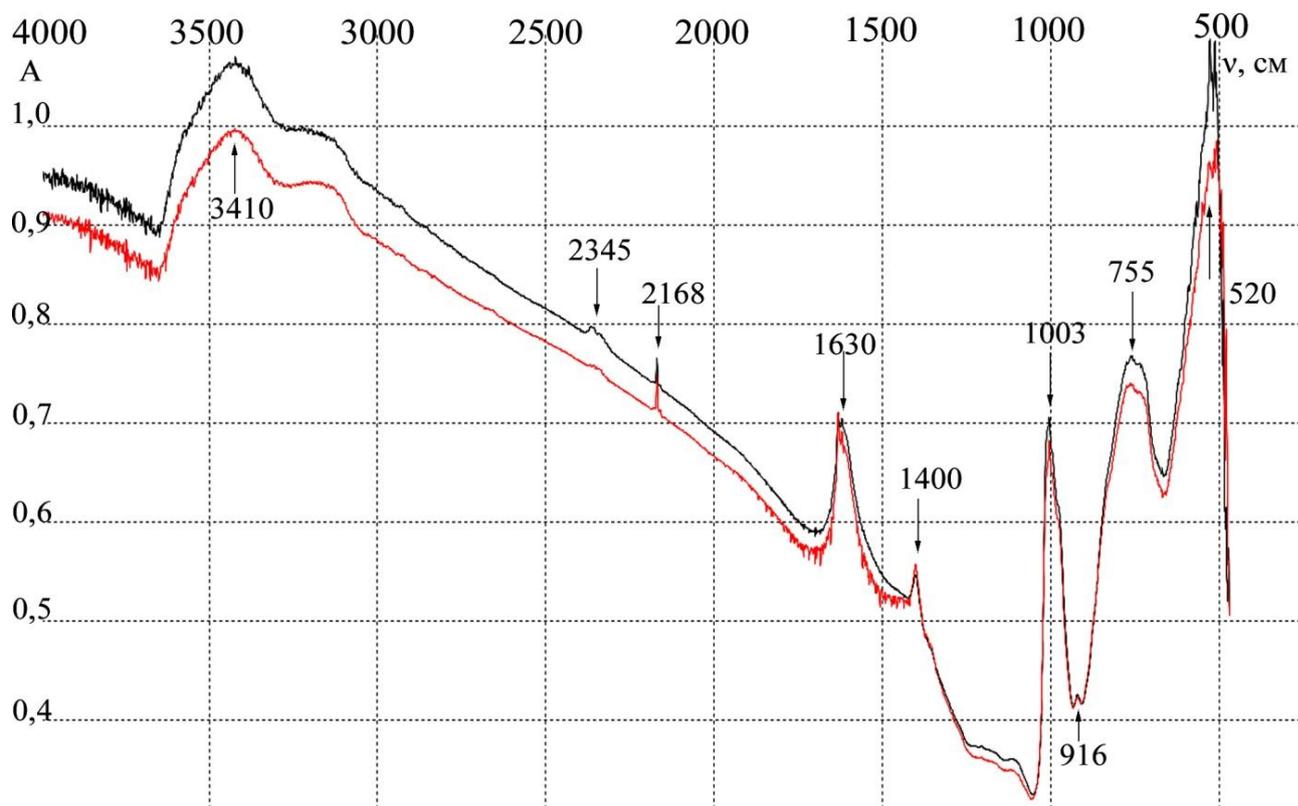


Рис. 4.18. ИК-спектр поглощения образца-таблетки из смеси окрашенной пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и KBr в интервале $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Черная кривая – до окраски, красная кривая – окрашено.

В целом же спектры образцов, приготовленных в виде прессованных таблеток, сходны со спектрами пленок на кремниевой подложке. Некоторое различие связано с разрушением пленочной структуры. После окрашивания в спектрах происходят изменения, одинаковые для обоих типов образцов.

4.5. Обсуждение результатов

Представленные в данной главе результаты исследования состава, структуры и морфологии поверхности пленок ксерогеля пентаоксида ванадия, а также их изменения в результате электрополевого воздействия, позволяют сделать следующие выводы.

Согласно данным АСМ и СЭМ, в области образования новой фазы (соответствующей окрашенному в результате внутреннего ЭХЭ состоянию ксерогеля V_2O_5) наблюдается частичная деструкция волокнистой структуры поверхности пленки. Данные изменения морфологии поверхности могут быть обусловлены искажением формирующих волокна цепочек ванадий-кислородных октаэдров в результате их частичного преобразования в молекулярные комплексы одной из высших поливанадиевых кислот, например гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$ или декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28}$.

Напомним, что такое предположение было сделано в разделе 3.5 предыдущей главы на основе анализа результатов модификации при ЭХЭ электрических и оптических свойств материала.

Результаты РСА позволяют говорить об уменьшении межслоевого расстояния в окрашенной пленке ксерогеля V_2O_5 по сравнению с исходной, что, очевидно, обусловлено уменьшением количества молекул воды в межслоевом пространстве. При этом, по данным ИК спектроскопии, общее количество воды (О-Н связей) не изменяется. Связано это с тем, что химическая формула, например, гексаванадиевой кислоты фактически соответствует составу $3V_2O_5 \cdot 2H_2O$ (а декаванадиевой – $5V_2O_5 \cdot 3H_2O$), т.е. процесс окрашивания можно представить как переход части молекул воды из межслоевого пространства в слои V_2O_5 , с преобразованием их (опять же, частично) в высшие поливанадиевые кислоты.

При этом в ИК спектрах отсутствуют изменения, характерные для образования бронзы $H_xV_2O_5$, что подтверждает вывод, сделанный в главе 3: модификация электрических и оптических свойств не соответствует таковым в случае образования $H_xV_2O_5$. Между тем, можно было бы задать законный вопрос относительно обнаружения новой фазы ($H_4V_6O_{17}$ или $H_6V_{10}O_{28}$) по результатам исследования оптических свойств в видимом диапазоне и в ИК. Здесь следует отметить, что дека- и гекса-ванадиевые кислоты нестабильны, не могут быть выделены в свободном состоянии, и поэтому в литературе нет данных об их

оптических свойствах. Известно, однако, что красный цвет соединений и растворов, содержащих анионы $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ и $[V_6O_{17}]^{4-}$ обусловлен как раз таки их слабым поглощением в красной области спектра, что и наблюдается в наших экспериментах, когда после электрополевого воздействия поглощение света уменьшается в диапазоне $\lambda > 500-600$ нм. Что касается ИК спектров, то там вряд ли можно ожидать каких-либо существенных изменений, связанных с появлением молекул гекса- или дека-ванадиевой кислоты, поскольку их анионы состоят из тех же ванадий-кислородных октаэдров, что и V_2O_5 (рис. 4.19).

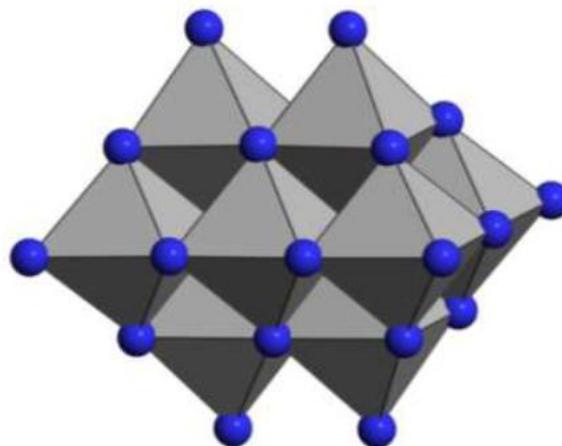


Рис. 4.19. Дека-ванадат ион $V_{10}O_{28}$ [165].

Возможно, что уменьшение поглощения в области пиков на 765 и 535 cm^{-1} (соответствующих связям V-O-V) и незначительная модификация спектра в области полос 1008 и 918 cm^{-1} (см. рис. 4.14) связаны именно с преобразованием части октаэдров в слоях оксидной фазы в молекулы ванадиевых кислот. Отметим также, что более вероятным является образование гекса-ванадиевой кислоты. Дело в том, гекса-ванадат ион V_6O_{17} аналогичен, по-видимому, по строению дека-ванадат иону (рис. 4.19), но меньше его, т.к. состоит из шести, а не из десяти октаэдров, и поэтому лучше вписывается в структуру слоев оксидной фазы ксерогеля (рис. 4.20).

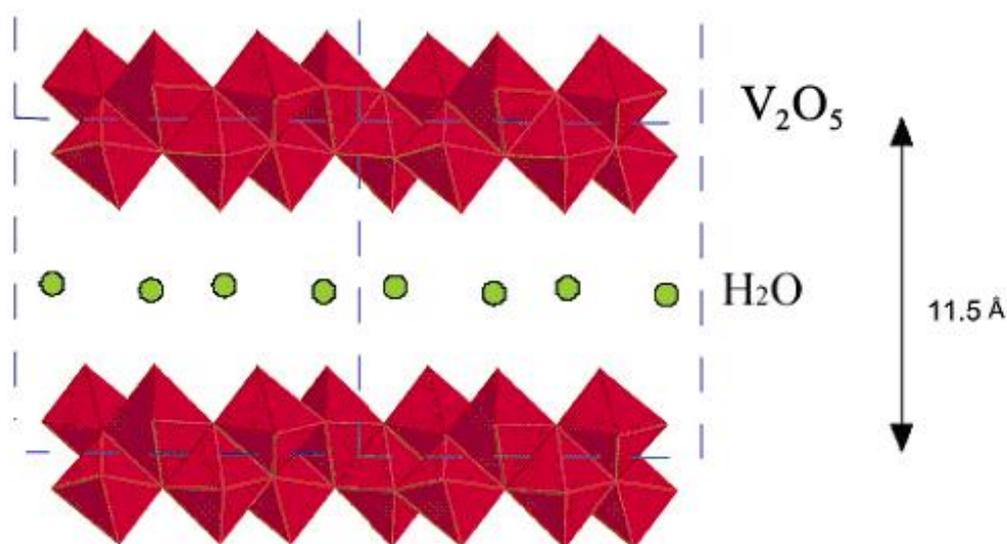


Рис. 4.20. Слоистая структура ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (см. рис. 1.16 а).

Тогда механизм ЭХЭ можно представить так, как это схематически изображено на рис. 4.21. Для образования включения в виде молекулы (или кластера молекул) $H_4V_6O_{17}$ или $H_6V_{10}O_{28}$ («3» на рис. 4.21) требуется разрыв мостиковых V-O-V связей между октаэдрами в слоях оксидной фазы. На возможность такого разрыва связей указывают данные ИК-спектроскопии. Однако утверждать, что происходит разрыв именно мостиковых связей, а не связей V-O внутри октаэдра, можно только в том случае если энергия последних существенно выше. То, что это действительно так, показано на основе квантово-химических расчетов с помощью пакета программ GAMESS (см. Приложение).

исходное состояние (обесцвеченное)



окрашенное состояние

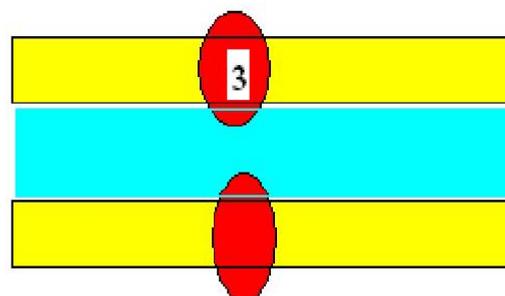


Рис. 4.21. Исходная структура ксерогеля (слева) и ее модификация в результате электрохромного окрашивания (справа). 1 – слои оксидной фазы, 2 – вода, 3 – молекулы гексаванадиевой кислоты ($H_4V_6O_{17}$). Межплоскостное расстояние $d = 11,97 \text{ \AA}$ в исходном состоянии и уменьшается до $11,31 \text{ \AA}$ в окрашенном (см. табл. 4.1) из-за перехода части молекул воды из межслоевого пространства в состав $H_4V_6O_{17}$.

Более детально механизм ЭХЭ можно рассмотреть с помощью химии пятивалентного ванадия в водных растворах, которая является хорошо изученной областью за последние 50 лет [89] (см. также раздел 1.3). Так, например, хорошо известно, что пентаоксид ванадия легко образует коллоидные растворы темно-красного цвета, где наночастицы оксокомплексов ванадия представлены широким набором производных мета-, пиро- и поливанадиевых кислот в зависимости от pH и мольного содержания ванадия и воды (рис. 4.22). Гель пентаоксида ванадия хорошо растворяется в кислых растворах с образованием поливанадиевых комплексов, из которых наиболее известны гексаванадиевые $V_6O_{17}^{4-}$ [$HV_6O_{17}^{3-}$] и декаванадиевые $V_{10}O_{28}^{6-}$ [$HV_{10}O_{28}^{5-}$]. Эти поливанадиевые комплексы (гексаванадаты и декаванадаты) отвечают за ярко-красный цвет растворов, а пятивалентный ванадий соединен с кислородом в поливанадатах преимущественно с координационным числом 6, т.е. представлен октаэдрами (а декаванадат только октаэдрами).

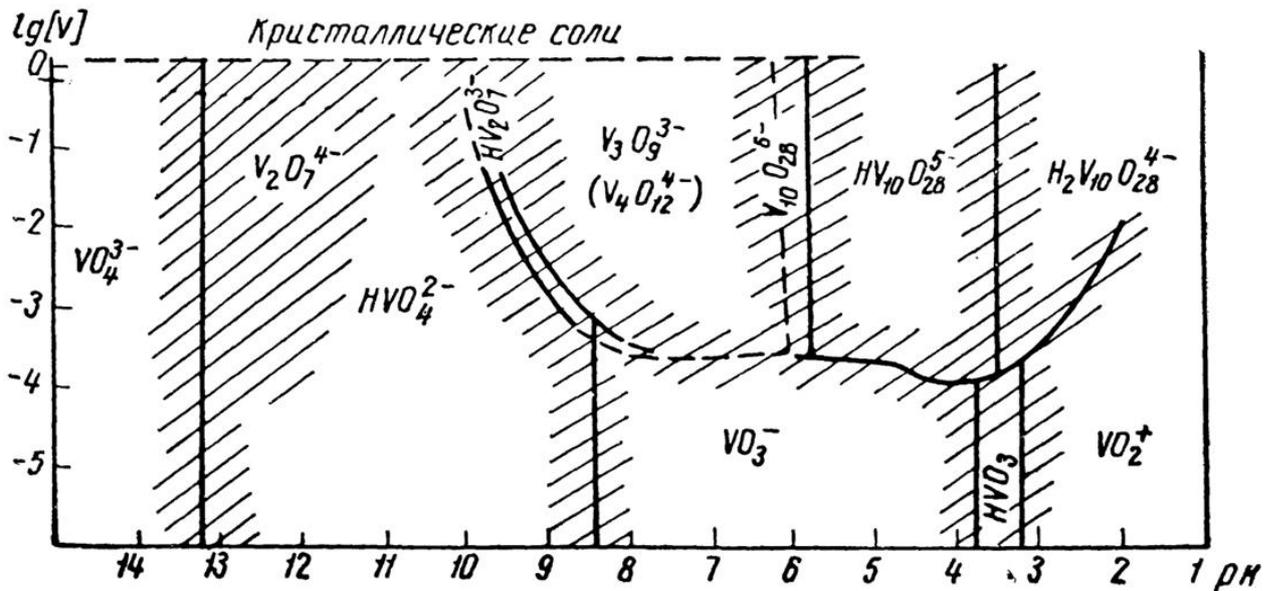
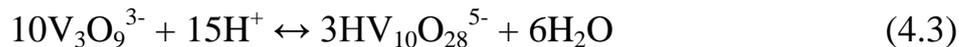
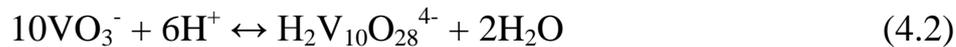
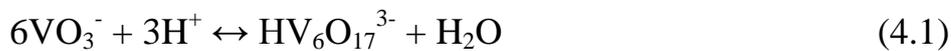


Рис. 4.22. Диаграмма состояния ванадия (V) в водных растворах при комнатной температуре [89].

В частности, имеются следующие варианты реакции осадков в зависимости от pH и мольного содержания воды:



Однако образовавшиеся гекса- и декаванадат-ионы в свободном виде не существуют и стремятся стабилизироваться, присоединяя положительные ионы. Установлено, что в осадках кислых растворов геля существуют реакции поликонденсации поливанадатов в кластерные структуры, происходящие, например, по следующей схеме (рис. 4.23):

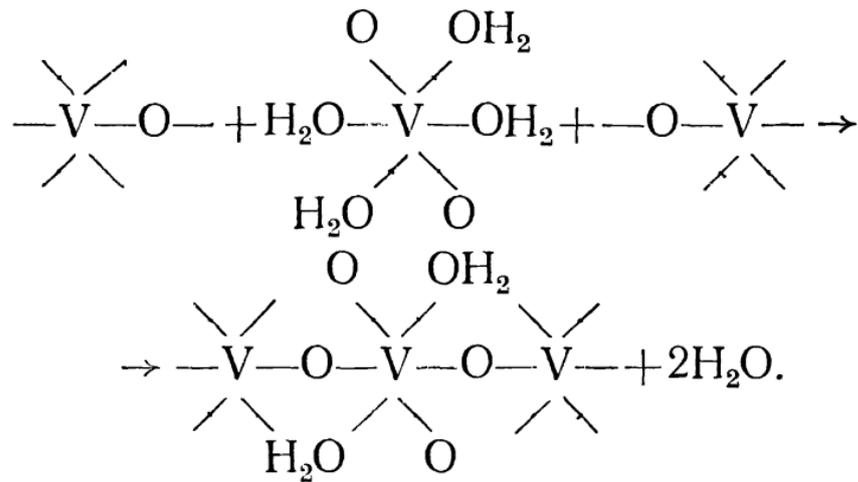


Рис. 4.23. Реакция поликонденсации декаванадат иона ($\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$) и ванадил-иона (VO_2^+) [89].

Тогда механизм ЭХЭ с точки зрения химии пятивалентного ванадия можно представить следующим образом:

1. На границах кристаллитов существуют свободные радикалы в виде метаванадат, ортованадат и поливанадат ионов.

2. При протонировании происходит разрыв мостиковых связей (см. Приложение). При этом сначала радикалы отделяются от границ кристаллитов (например, метаванадат-ионы VO_3^-). Далее по реакциям (4.1 – 4.3) может происходить их превращение в поливанадат-ионы. Кроме того, в кислой среде часть метаванадат-ионов VO_3^- превращается в ванадил-ионы VO_2^+ по реакции (4.4).

3. Так как ванадат-ионы отрицательны и отталкиваются друг от друга, для их стабилизации в каркасной структуре геля как раз и нужны положительные ванадил-ионы. Таким образом, декаванадат-ион стабилизируется ванадил-ионами (VO_2^+ и $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$), например, по схеме поликонденсации на рис. 4.23.

В результате, при движении протонов к катоду и понижении в этой области pH-фактора, в составе слоев оксидной фазы ксерогеля (на границах кристаллитов и, возможно, на поверхностях пленок) при ЭХЭ могут появляться новые

кластеры, представляющие собой соединения поливанадат-ионов. Необходимо также учитывать, что в сильном электрическом поле может иметь место дополнительное ослабление мостиковых связей за счет разнонаправленности сил, действующих на отрицательный заряд электронного облака перекрывающихся орбиталей и положительные заряды ионных остовов. Однако данный эффект может, на наш взгляд, играть роль лишь дополнительного триггер-механизма, способствующего процессу электрополевой модификации, а в основе данного процесса лежит все-таки электрохимическое преобразование с участием протонов, о чем свидетельствует хотя бы уже тот факт, что окрашенная область локализована в области катода, а не по всей площади образца, где приложено электрическое поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В процессе исследования внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия и изменений, происходящих в пленках при электрополевым воздействии, установлено следующее.

1. Внутренний электрохромный эффект в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ проявляется в обратимом изменении цвета пленки с темно-коричневого на ярко-красный. Определены оптимальные параметры, необходимые для эффективной реализации данного эффекта: стартовое напряжение для начала процесса окраски $U \approx 10$ В (для типичной толщины пленки ~ 1 мкм), при этом сила тока составляет $I = 2 \div 4$ мА, время t_0 с момента подключения образца к электродам и до начала изменения цвета пленки варьируется в зависимости от толщины пленки образца от 5 до 35 секунд. Эффект наблюдается в двухэлектродной планарной системе и в «сэндвич»-структуре в прикатодной области в отсутствие электролита. Данный эффект обратим – при перемене полярности окрашенная область исчезает. Пленки, оставленные на воздухе после выключения поля, способны восстанавливаться и вновь многократно окрашиваться.

2. Модель механизма внутреннего электрохромного эффекта основана на гипотезе о разрыве мостиковых связей V-O-V между ванадий-кислородными октаэдрами в цепочках V_2O_5 под воздействием протонов, образующихся в результате диссоциации воды в межслоевом пространстве ксерогеля. Гипотеза подтверждена экспериментальными данными и квантово-химическим расчетом энергий ванадий-кислородных связей. Показано, что энергия мостиковых связей меньше, чем связи V-O внутри самого октаэдра, что дает возможность рассматривать «мостики» как места наиболее вероятного разрыва связей протонами с последующим образованием фрагментов, состоящих из высших поливанадиевых кислот, типа гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$ или декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28}$, придающих красный цвет растворам и

соединениям, в которые они входят. Молекулы вновь образовавшейся фазы метастабильны и разрушаются при перемене полярности или после прекращения электрополевого воздействия, чем объясняется обратимость эффекта и способность пленки к восстановлению.

3. По данным АСМ и СЭМ в окрашенной области наблюдается частичное разрушение волокнистой структуры поверхности пленки. Визуально поверхность становится более размытой, отмечено уменьшение поперечных размеров волокон, характерных для структуры геля пентаоксида ванадия от 12-15 нм до 4-6 нм. Согласно представленной в работе модели электрохромного эффекта, такие изменения обусловлены искажением формирующих волокна цепочек ванадий-кислородных октаэдров в результате их частичного преобразования в молекулярные комплексы одной из высших поливанадиевых кислот.

4. Рентгенографическое исследование структурных изменений в пленке $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при электрохромном эффекте показало уменьшение межслоевого расстояния, что обусловлено уменьшением количества молекул воды в межслоевом пространстве. При этом по данным ИК спектроскопии общее количество воды (О-Н связей) не изменяется, что может объясняться переходом части молекул воды из межслоевого пространства в слои V_2O_5 , с частичным преобразованием их в высшие поливанадиевые кислоты.

5. При электролевой модификации происходят значительные изменения в оптических характеристиках, вызванные трансформацией структуры оксидной фазы ксерогеля от сплошных слоев к кластерам, разделенным молекулами поливанадиевой кислоты. Этим обусловлен сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область в спектрах пропускания, соответствующий уменьшению ширины запрещенной зоны с $E_g = 2,30$ эВ в исходном состоянии до $E_g = 2,10$ эВ в окрашенном состоянии. Кроме того, в окрашенном состоянии наблюдается существенное уменьшение поглощения (увеличение коэффициента пропускания) в длинноволновой области спектра, что обеспечивает наблюдаемое изменение цвета.

6. Данные ИК-спектроскопии показали, что основные изменения при внутреннем электрохромном эффекте в пленках ксерогеля происходят в ванадий-кислородных цепочках (наблюдается уменьшение интенсивности пиков, соответствующих связям V-O), и заключаются в образовании многочисленных дефектов, способных к самозалечиванию. Согласно представленной модели, дефекты представляют собой включения молекул поливанадиевой кислоты.

7. Поэтапный отжиг приводит к уменьшению количества межслоевой воды, что уменьшает количество протонов, необходимых для реализации внутреннего ЭХЭ, а это, в свою очередь, приводит к постепенному исчезновению эффекта. После термообработки при температурах выше 450°C происходит дегидратация, и внутренний электрохромный эффект в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия не наблюдается.

8. В окрашенной области происходит значительное увеличение импеданса, что указывает на образование фазы, не соответствующей бронзе $H_xV_2O_5$, которая, как правило, наблюдается при «классическом» электрохромном эффекте и приводит к уменьшению сопротивления. Кроме того, обнаружен сдвиг максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область низких частот и возрастание времени релаксации по сравнению с исходной пленкой, обусловленные появлением большого количества «медленных» релаксаторов в виде OH^- -групп вследствие диссоциации воды в электрическом поле.

9. Вольт-амперные характеристики планарной структуры содержат участок насыщения тока, что можно объяснить частичной компенсацией дрейфовой и диффузионной составляющих ионного тока, где диффузионная составляющая возникает в результате градиента концентраций ионов H^+ и OH^- , накопленных у катода и анода.

10. Электрохромный эффект в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия устойчив к различным воздействиям: травлению в растворах кислот и солей, легированию ионами W^{6+} , электромагнитному излучению в ультрафиолетовом диапазоне. Также опытные образцы выдерживают до 10^4

циклов переключения, а электрохромный эффект наблюдается в пленках, имеющих возраст свыше 5 лет. Возможность реализации такого ЭХЭ в «сэндвич»-структуре делает его перспективным для практических приложений.

В заключение выражаю глубокую благодарность сотрудникам кафедры физики твердого тела ПетрГУ В.П. Малиненко за помощь в проведении импедансной спектроскопии и обсуждение результатов, Л.А. Луговской за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа, В.Б. Пикулеву за помощь в проведении ИК-спектроскопии и обсуждение результатов; кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники В.П. Чугину за помощь и анализ результатов СЭМ, а также заведующему кафедрой Г.Б. Стефановичу за помощь при подготовке и проведении экспериментов и обсуждение результатов, кафедры электроники и электроэнергетики А.А. Величко за помощь и анализ результатов АСМ, П.П. Борискову за помощь в квантово-механических расчетах МО ЛКАО, кафедры общей физики О.Я. Березиной за помощь при подготовке и проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Особую благодарность выражаю своему научному руководителю А.Л. Пергаменту за поддержку и помощь в работе над диссертацией.

Список сокращений

ЭХЭ – электрохромный эффект

ЭХМ – электрохромный материал

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

EDX – Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)

ИК – инфракрасный

МО ЛКАО – молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей

Список использованной литературы

- 1) Livage J. Vanadium Pentoxide Gels / J. Livage // Chemistry of Materials. – 1991. – V. 3. – № 4. – pp. 578–593.
- 2) Захарова Г.С. Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия (V) / Г.С. Захарова, В.Л. Волков // Успехи химии. – 2003. – № 72 (4). – с. 346–362.
- 3) Vernardou D. State-of-the-art of chemically grown vanadium pentoxide nanostructures with enhanced electrochemical properties / D. Vernardou // Advanced Materials Letters. – 2013. – № 4(11). – pp. 798–810.
- 4) Chernova N.A. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics / N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillonb, M.S. Whittingham // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – № 19. – pp. 2526–2552.
- 5) Захарова Г.С. Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубулены на их основе: синтез, строение, свойства. Дисс. на соискание ст. доктора хим. наук. Екатеринбург, 2007.
- 6) Granqvist C.G. Advances in chromogenic materials and devices / C.G. Granqvist, S. Green, G.A. Niklasson, N.R. Mlyuka, S. von Kr. mer, P. Georen // Thin Solid Films. – 2010. – № 518. – pp. 3046–3053.
- 7) Гаврилюк А.И. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах нольфрама и молибдена / А.И. Гаврилюк, Н.А. Секушин // Л.: 1990. – 104 с.
- 8) Pereira L. Electrochromic materials for smart devices / L. Pereira // EPOSS Anual Forum Lisbon. – 2010.
<http://www.smart-systems-integration.org/public/documents/publications>.
- 9) Казакова Е.Л. Внутренний электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия / Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.С. Гаврилова (Яковлева) // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – т. 3. – № 2. – с. 153–156.

- 10) Казакова Е.Л. Электронные и ионные процессы в гидратированном пентаоксиде ванадия / Е.Л. Казакова // Дисс. канд. ф.-м.н. Петрозаводск, 2002.
- 11) Kazakova E. Vanadium Oxide Gel Films: Optical and Electrical Properties, Internal Electrochromism and Effect of Doping / E. Kazakova, O. Berezina, D. Kirienko, N. Markova // Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing. – 2014. – v. 2. – № 1. – pp. 7–19.
- 12) Monk P.M.S. Electrochromism and Electrochromic Devices / P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky // Cambridge University Press. – 2007.
- 13) Гаврилюк А.И. Электрохромизм в пленках V_2O_5 / А.И. Гаврилюк, Ф.А. Чудновский // Письма и ЖТФ. – 1977. – т. 3. – № 4. – с.174–177.
- 14) Livage J. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review / J. Livage, D. Ganguli // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001 – v. 68 – pp. 365–381.
- 15) Aegerter M.A. Electrochromism in Materials Prepared by the Sol-Gel Process / M.A. Aegerter, C.O. Avellandera, A. Pawlica, M. Atic // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – v. 8. – pp. 689–696.
- 16) Гуртов В.А. Физика окисных пленок / В.А. Гуртов, П.А. Райкерус, В.П. Малиненко. – Петрозаводск, 1988. – с. 86.
- 17) Лусис А.Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение / А.Р. Лусис // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научн. трудов. Рига, 1981. – с. 13–37.
- 18) Dautremont-Smith W.C. Transition metaloxide electrochromic materials and displays: a review: Part 1: oxides with cathodic coloration / W.C. Dautremont-Smith // Displays. 1982. – v. 3 – № 1. – pp. 3–22.
- 19) Avendano E. Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungstenoxide and nickeloxide films / E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. Azens // Thin Solid Films. – 2006. – v. 496. – № 1. – pp. 30–36.

- 20) Granqvist C.G. Electrochromism of 3d transition metaloxides / C.G. Granqvist // *Solar Energy Materials*. – 1991. – v. 22. – № 2–3. – pp. 107–117.
- 21) Somani P.R., Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future / P.R. Somani, S. Radhakrishnan // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – v. 77. – № 1. – pp. 117–133.
- 22) Хуболов Б.М. Экспериментальное исследование образцов электрохромного элемента // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы: Электронный журнал*. – 2008. – № 9.
URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2008/9/30/publication/332>
- 23) Михайлов Д.О. Твердотельные электрохромные индикаторы / Д.О. Михайлов, В.В. Ефанова, А.М. Михайлова. // *Электрохимия*. – 2011. – т. 47. – № 8. – с. 931–937.
- 24) Электрохромные материалы и индикаторы на их основе: обзор // *Радиоэлектроника за рубежом. Информационный бюллетень*. – 1983. – В.7 (979). – с. 1–10.
- 25) Dane T.G. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions / T.G. Dane, C.T. Robert, C.D. Anne // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – № 20. – pp. 9585–9592.
- 26) Chaoyi Yan. Stretchable and Wearable Electrochromic Devices / Yan Chaoyi, Kang Wenbin, Jiangxin Wang, Cui Mengqi, Xu Wang, Ce Yao Foo, Kenji Jianzhi Chee, Pooi See Lee // *Acsnano*. – 2014. – v. 8 – № 1. – pp. 316–322.
- 27) Wang Bin, Synthesis and Electropolymerization of 1,4-Bis(2-Thienyl)-2,5-Difluorobenzene and its Electrochromic Properties and Electrochromic Device Application / Bin Wang, Tianyu Kong, Jinsheng Zhao¹, Chuansheng Cui, Renmin Liu, Qingpeng He // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – № 7. – pp. 615–630.
- 28) Da Silva A.J.C. Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives / A.J.C. da Silva, F.A. Ribeiro Nogueira, J. Tonholo,

- A.S. Ribeiro // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – v. 95. – pp. 2255–2259.
- 29) Гусев А.Л. Перспективы применения гибких электрохромных панелей на объектах ЖКХ и транспортных средствах / А.Л. Гусев, Т.Н. Кондырина, В.В. Куршева, И.А. Пищурова, О.Н. Ефимов, С.А. Кондратов, А.В. Ванников // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2009. – № 10 (78). – с. 122–137.
- 30) Žmija J. New organic electrochromic materials and their applications / J. Žmija, M.J. Małachowski. // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2011. – № 48/1. – pp. 14–23.
- 31) Koduru H.K., Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V_2O_5 thin films grown on flexible substrates / H.K. Koduru, H.M. Obili, G. Cecilia. // *International Nano Letters*. – 2013. – pp. 3–24.
- 32) Казакова Е.Л. Электронные и ионные процессы в гидратированном пентаоксиде ванадия / Е.Л. Казакова, Л.А. Луговская, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2003. – т. 5. – № 2. – с. 187–192.
- 33) Кузьминов Ю.С. Особенности технологии монокристаллов сложных оксидных соединений с дефицитом кислорода // *Кристаллография*. – 2006. – т. 51. – №3. – с. 533–541.
- 34) Laurinavichute V. Cathodic electrocrystallization and electrochromic properties of doped rechargeable oxotungstates / V. Laurinavichute, S. Vassiliev, L. Plyasova, I. Molina, A. Khokhlov, L. Pugolovkin, M. Borzenko, G. Sirlina // *Electrochimica Acta*. – 2009. – v. 54. – pp. 5439–5448.
- 35) Barbosa P.C. Solid-State Electrochromic devices using pTMC/PEO blends as polymer electrolytes / P.C. Barbosa, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, A.J. Parola, F. Pina, Carlos Pinheiro // *Electrochimica Acta*. – 2010. – v. 55. – № 4. – p. 1495–1502.

- 36) Фисюк А.С. Поли(алкилтетратифен-*alt*-1,3,4-оксадиазол) - новый представитель сопряженных полимеров / А.С. Фисюк, Р. Демадрил, А. Пронь, М. Леви // Новые направления в химии гетероциклических соединений. – 2009. – с. 91–92.
- 37) Бетс В.В. Получение и электрохромные свойства тонких пленок оксида никеля / В.В. Бетс, Ю.А. Бендерс // Электрохромизм. Сб. науч. трудов. Рига, 1987 – с. 121–131.
- 38) Белозеров В.В. Механизм электрохромного эффекта в пятиокиси ниобия / В.В. Белозеров, Ю.И. Малюк, Л.И. Скатков // Физика окисных пленок: Тез. докл. II Всесоюзной науч. конф. – Петрозаводск, 1987. – ч.1. – с. 32–33.
- 39) Кузьмина М.Ю. Явление электрохромного эффекта в тонких пленках оксида титана. / М.Ю. Кузьмина, М.П.Кузьмин // Химия и металлургия. – 2011. – № 2. – с. 136–142.
- 40) Суровой Э.П. Исследование процесса изменения окрашивания пленок WO_3 , MoO_3 и гетероструктур на их основе / Э.П. Суровой, Н.В. Борисова, И.В. Титов // Междунар. конф. Физико-химические процессы в неорганических материалах. Доклады. – 2004. – т. 2. – с. 480–483.
- 41) Burachas S. Lead tungstate crystals for the ALICE/CERN experiment / S. Burachas, S. Beloglovski, I. Makov, Y. Saveliev // Nucl. Instrum. Methods A. – 2002. – v. 486. – pp. 83–88.
- 42) Тутов Е.А. Функциональные свойства гетероструктур кремний/несобственный оксид / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Н. Бормонтов // Письма в ЖТФ. – 1997. – т. 23. – № 12. – с. 7–13.
- 43) Тутов Е.А. Детектирование диоксида азота аморфными пленками триоксида вольфрама / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, А.Ю. Андрюков // Письма в ЖТФ. – 2000. – т. 26. – № 3. – с. 38–43.
- 44) Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты // М.: Наука, 1986. – с. 172.

- 45) Djaoued Y. Electrochromic Devices Based on Porous Tungsten Oxide Thin Films / Y. Djaoued, S. Balaji and R. Bruning // Journal of Nanomaterials, 2012. – 9 p. URL: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/674168/>
- 46) Naijoh Y. Multi-Layered Electrochromic Display / Y. Naijoh, T. Yashiro, S. Hirano, Y. Okada, S. Kim, K. Tsuji, H. Takahashi, K. Fujimura, H. Kondoh. // IDW '11. – 2011. – p. 375–378.
- 47) Liang Lin. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ultrathin nanosheets / Lin Liang, Jiajia Zhang, Yingying Zhou, Junfeng Xie, Xiaodong Zhang, Meili Guan, Bicao Pan, Yi Xie // Scientific Reports. – 2013.
URL: <http://www.nature.com/srep/2013/130603/srep01936/full/srep01936.html>
- 48) Zhang J. Electrochromic behavior of WO_3 nanotree films prepared by hydrothermal oxidation / J. Zhang, X.L. Wang, X.H. Xia, C.D. Gu, J.P. Tu // Solar Energy Materials & Thin Films. – 2011. – v. 95. – № 8. – pp. 2107–2112.
- 49) Costa C. Inkjet Printing of Sol–Gel Synthesized Hydrated Tungsten Oxide Nanoparticles for Flexible Electrochromic Devices / C. Costa, C. Pinheiro, I. Henriques, C.A.T. Laia // ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. – № 4 (3). – pp. 1330–1340.
- 50) Sermon P.A. Studies of hydrogen spillover. Part 1.—Study of the rate, extent and products of hydrogen spillover from platinum to the trioxides of tungsten and molybdenum / P.A. Sermon, G.C. Bond // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1976. – v. 72. – pp. 730–744.
- 51) Wright C.J. Inelastic neutron scattering spectra of the hydrogen tungsten bronze $\text{H}_{0.4}\text{WO}_3$ // Journal of Solid State Chemistry. – 1977. – v. 20. – pp. 89–92.
- 52) Клявинь Я.К. Электрохромный эффект в тонких слоях WO_3 : роль пористости слоев / Я.К. Клявинь, Я.Я. Клеперис, А.Р. Лусис, Я.Я. Пиннис Физика и химия стеклообразующих систем: Межвуз. сб. научн. трудов. – Рига: ЛГУ, 1979. – с. 130–140.

- 53) Berak J.M., Sienko M.J. Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals / J.M. Berak, M.J. Sienko // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1970. – v. 2. – pp. 109–133.
- 54) Klymchenko A.S. Electrochromic Modulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer: The New Principle in Design of Fluorescence Sensors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – 11. – № 124(41). – pp. 12372–9.
- 55) Sanader Z. Cation induced electrochromism in 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH): Tuning optical properties of aromatic rings / Z. Sanader, C. Brunet, M. Broyer, R. Antoine, P. Dugourd, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecký // *Chemical Physics Letters*. – v. 570. – pp. 22–25.
- 56) Da Shan Shang. Understanding the conductive channel evolution in Na: WO_{3-x}-based planar devices / Da Shan Shang, Peining Li, Tao Wang, Egidio Carria, Jirong Sun, Baogen Shen, Thomas Taubner, Iliia Valov, Rainer Waser, Matthias Wuttig // *Nanoscale*. – 2015. – № 7. – pp. 6023–6030.
- 57) Da Shan Shang. Visualization of the conductive channel in a planar resistance switching device based on electrochromic materials / Da Shan Shang, Lei Shi, Ji-Rong Sun, Bao-Gen Shen // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – v. 111. – pp. 053504–7.
- 58) Березина О.Я. Гибкая оптическая ячейка с переменным коэффициентом пропускания на основе триоксида вольфрама / О.Я. Березина, Д.А. Кириенко, Н.П. Маркова, Г.Б. Стефанович // *ПЖТФ*. – 2015. – т. 41. – в. 10. – с. 7–14.
- 59) Bali K. Conduction mechanism in vanadium pentoxide xerogel films / K. Bali, L.B. Kiss, T. Sz Or_Enyi, M.I. Torok, I. Hevesi // *Journal de Physique*. – 1987. – № 48 (3). – pp.431–434.
- 60) Dullberg P. Uber das Verhalten in wasseriger Losung / P. Dullberg // *Zs. Phys. Chem*. – 1903. – Bd 45. – № 2. – pp. 129–181.

- 61) Ducret L.P. Quadrivalent and quinquevalar vanadium / L.P. Ducret // *Ann. Chim. France.* – 1952. – v. 6. – pp. 705–707.
- 62) Rossotti T.J.C. Biquilibrium studies of Polyanion / T.J.C. Rossotti, H. Rossotti // *Acta Chem. Scand.* – 1954. – v.10. – pp. 957–969.
- 63) Нве Шван У. Сорбционное извлечение ванадия (V) из разбавленных растворов. Дисс. на соискание ст. к.ф.-м.н. Москва, 2014.
- 64) Клячко Ю.А. Курс химического качественного анализа / Ю.А Клячко, С.А.Шапиро // М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960.
- 65) Музгин В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков // М.: Наука. – 1981 – с. 216.
- 66) Каталог минералов.
URL: <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/21.html>
- 67) Плетнев Р.Н. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп / Р.Н. Плетнев // М.: Наука, 1986. – 160 с.
- 68) Muller E. Herstellung kolloider Vanadinsaure nach einer neuen Dispersions method / E. Muller // *Zs. Chem. Industr. der Kolloide.* – 1911. – Bd. 8. – № 2. – pp. 302–303.
- 69) Darling R.B. Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides / R.B. Darling, S. Iwanaga // *Sadhana.* – 2009. – v. 34. – part 4. – pp. 531–542.
- 70) Артамонова О.В. Исследование процесса образования гидратированных оксидов на наномасштабном уровне / Артамонова О.В. // *Научный Вестник ВГАСУ*, 2013. – в. 2(7). – с. 3–10.
- 71) Филиппов Е.А. Золь-гель процесс / Е.А. Филиппов, А.С. Палков, И.И. Кокорин // "Радиохимия", 1980. – т. 22. – № 3. – с. 305–315.
- 72) Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия / В.Л. Волков // Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1987. – 180 с.

- 73) Jahr K.F. Über Einschlußkomplexe mit Decavanadationen / K.F. Jahr, J. Fuchs, F. Preuss // Chem. Ber. – 1963. – v. 96. – p. 2. – pp. 556–559.
- 74) Chauveau F. Les anions d'eriv'es du vanadium pentavalent / F. Chauveau // Bull. Soc. Chim. France. – 1960. – № 5. – pp. 810–818.
- 75) Masumi Ushio. Hydrothermal synthesis of fibrous vanadate crystal in the system $V_2O_5-H_2O$ / Ushio Masumi // Nippon Kagaku Kaishi. – 1978. – № 9. – pp. 1232–1236.
- 76) Перышков Д.В. Влияние предыстории получения на упорядочение структурных элементов ксерогелей пентаоксида ванадия / Д.В. Перышков // Доклады Академии наук. – 2006. – т. 406. – № 2. – с. 203–208.
- 77) Lombre J. Preparation et etude des hydrates d'oxides de vanadium / J. Lombre, L. Nejen, G. Lefebvre // J. Chem. Res. – 1978. – pp. 5301–5308.
- 78) Березина О.Я. Влияние способа изготовления и легирования на свойства пленок оксидов ванадия / О.Я. Березина, В.П. Зломанов, Д.А. Кириенко, А.Л. Пергамент, С.С. Татевосян, Д.С. Яковлева // Современные проблемы науки и образования: Электронный журнал. – 2013. – № 4. – 9 с.
URL: <http://www.science-education.ru/110-9646>
- 79) Gerland B.W. Obttener de l'acide vanadique / B.W. Gerland // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – v. 19. – pp. 501–510.
- 80) Huttig G.F. Das system vanadinpentoxyd–wasser / G.F. Huttig, A. Konig // Anorg. Allgem. Chem. – 1930. – Bd. 193. – pp. 81–92.
- 81) Robinson R.A. Phaserule Study of the system $Na_2O-V_2O_5-H_2O$ / R.A. Robinson, G.B. Jones, A.B.Wylie, J.Brundell // Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand. – 1938. – v. 68. – pp. 390–398.
- 82) Макаров С.З. Изотермы растворимости и твердости фазы системы $V_2O_5-H_2SO_4-H_2O$ / С.З. Макаров, А.Г. Репа // Изв. АН СССР. ОХН, 1940. – № 3. – с. 349–377.
- 83) Duvall C. Termogravimetry of analytical precipitations / C. Duvall, A. Morette // Anal. Chim. Acta. – 1950. – v. 4. – pp. 490–497.

- 84) La Salle M.J. Entropie und Structur des Pervanadyliono / M.J. La Salle, J.W. Cobble // *J. Phys. Chem.* – 1955. – v. 59. – pp. 519–524.
- 85) Федоров П.И. Растворимость в системе пятиокись ванадия–серная кислота / П.И. Федоров, Н.П. Слотвинский–Сидак, Г.Н. Цимбалист // *Журнал неорганической химии.* – 1963. – т. 8. – с. 2593–2596.
- 86) Федоров П.И. Растворимость в системе $V_2O_5-NH_3-H_2O$ при $25^\circ C$ / П.И. Федоров, Л.М. Акулкина, Е.С. Разгон // *Журнал неорганической химии.* – 1967. – т. 12. – с. 195–198.
- 87) Rossoti F.J.C. Isopolyvanadates in acidic media / F.J.C. Rossoti, H. Rossotti // *Acta chem. scand.* – 1956. – v. 10. – pp. 957–984.
- 88) Glemser O. Ergebnisse und Probleme von Verbindungen der System Oxyd – Wasser / O. Glemser // *Angew. Chem.* – 1961. – Bd 73. – № 24. – pp. 785–805.
- 89) Ивакин А.А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / А.А. Ивакин, А.А. Фотиев // *Свердловск, 1971.* – вып. 24. – с. 6–24.
- 90) Плетнёв Р.Н. О химической природе гидратированной пятиокиси ванадия / Р.Н. Плетнёв, А.А. Ивакин, В.В. Горшков, А.К. Чирков // *Докл. АН СССР.* – 1975. – т. 224. – № 1. – с. 106–108.
- 91) Ивакин А.А. Условия образования дека-, гекса- и додекаванадатов кальция, стронция и бария / А.А. Ивакин, И.Г. Чуфарова, Н.И. Петунина // *Журн. неорган. химии.* – 1977. – т. 22. – № 6. – с. 1470–1474.
- 92) Ивакин А.А. Растворимость и условия образования поливанадатов натрия и калия / А.А. Ивакин, А.П. Яценко, О.В. Корякова, М.В. Кручинина // *Журн. неорган. химии, 1979.* – т. 24. – № 10. – с. 2646–2651.
- 93) Чуфанова И.Г. Состав, синтез и некоторые физико–химические свойства додекаванадатов s-, d- и p-элементов / И.Г. Чуфарова, А.А. Ивакин, Н.И. Петунина // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1979. – т. 15. – № 5. – с. 856–859.

- 94) Ильясова А.К. Гидратированная пятиокись ванадия – полимер слоистого строения / А.К. Ильясова, Р.А. Гескина, Г.К. Тараборин и др. // Журнал неорганической химии, 1983. – т. 28. – № 2. – с. 279–282.
- 95) Drabik M. Tremal reactivity and ^1H NMR spectroscopy of $\text{Sr}_{1-x}\text{H}_{2x}\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot\text{aq}$ / M. Drabik, L. Zurkova, J. Gobier // J. Therm. Anal. – 1983. – v. 26. – № 1. – pp. 73–80.
- 96) Aldebert P. Layered structure of vanadium pentoxide gels / P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, J. Livage // Mat. Res. Bull. – 1981. – v. 16. – № 6. – pp. 669–676.
- 97) Ottaviano L., RF sputtered electrochromic V_2O_5 films / L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone, A.M. Salvi. // Optical Materials. – 2007. – № 27. – pp. 307–313.
- 98) Плетнев Р.Н. ЯМР в гидрате додекаванадиевой кислоты / Р.Н. Плетнев, О.В. Корякова, Л.А. Переляева, А.А. Иваин // В кн.: III Всесоюз. совещ. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Свердловск: ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1982. – 42 с.
- 99) Плетнев Р.Н. Локальные электрические и магнитные взаимодействия в химии оксидных соединений переходных элементов: Автореф. дис. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1980. – 42 с.
- 100) Vanderborre M.T. Etude par spectroscopie infrarouge de l'eau adsorbée sur un xerogel d'oxide de vanadium / M.T.Vanderborre, R. Prost, E. Huard, J. Livage // Mat. Res. Bull. – 1983. – v. 18. – № 9. – pp. 1133–1142.
- 101) Livage J. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides / J. Livage // Coordination Chemistry Reviews. – 1999. – v. 190–192. – pp. 391–403.
- 102) Aldebert P. Vanadium pentoxide gels. III. X-ray and neutron diffraction study of highly concentrated systems one-dimensional swelling / P. Aldebert, H.W. Haesslin, N. Baffier, J. Livage // J. Colloid. A. Interface Sci. – 1984. – v. 98. – № 2. – pp. 478–483.

- 103) Aldebert P. Vanadium pentoxide gels. IV. Anomalous interfolier water a low-temperature neutron diffraction evidence / P. Aldebert, H.W. Haesslin, N. Baffier, J. Livage // *J. Colloid. A. Interface Sci.*, 1984. – v. 98. – № 2. – pp. 484–488.
- 104) Legendre J.–J. Vanadium pentoxide gels. I. Structural study by electron diffraction / J.–J. Legendre, J. Livage // *J. Colloid. A. Interface Sci.* – 1983. – v. 94. – № 1. – pp. 75–83.
- 105) Legendre J.–J. Vanadium pentoxide gels. II. Structural study by X-ray diffraction / J.–J. Legendre, P. Aldebert, N. Baffier, J. Livage // *J. Colloid. A. Interface Sci.* – 1983. – v. 94. – № 1. – pp. 84–89.
- 106) Petkov V. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique / V. Petkov, P. N. Trikalitis, E.S. Bozin, S.J. L. Billinge, T. Vogt, M.G. Kanatzidis. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – № 124. – pp. 10157–10162.
- 107) Livage J. Sol–gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels / J. Livage // *Solid State Ionics.* – 1996. – v. 86–88. – p.2. – pp. 935–942.
- 108) Семенов Д.А. Влияние метода синтеза на электрохимические характеристики ксерогелей V_2O_5 при внедрении лития / Д.А. Семенов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.Г. Козлова, Е.А. Померанцева, А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».* – 2007. – № 4(48). – с. 82–86.
- 109) Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накомото // М.: Мир. – 1966. – 411 с.
- 110) Bullo J. Semiconducting properties of of amorphous V_2O_5 layers deposited from gels / J. Bullo, O. Gallais, M. Cauthier, J. Livage // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – v. 36. – № 12. – pp. 986–988.

- 111) Barboux P. Diffusion protonique dans les xerogels de pentoxyde de vanadium / P. Barboux, N. Baffier, R. Morineau, J. Livage // *Solid State Ionics*. – 1983. – v. 9–10. – № 2. – pp. 1073–1080.
- 112) Sanchez C. Semiconducting properties of V_2O_5 gels / C. Sanchez, F. Bobonneau, R. Morineau, J. Livage // *J. Philos. Mag. B*. – 1983. – v. 47. – № 3. – pp. 279 – 290.
- 113) Bullo J. Thin layers deposited from V_2O_5 gels. A conductivity study / J. Bullo, D. Gourier, O. Gallais, M. Gauthier, J. Livage // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1984. – v. 68. – № 1. – pp. 123 – 134.
- 114) Бондаренко В. Гидратированные соединения ванадия / В. Бондаренко, В. Волков, А. Плешановас // *ФТТ*. – 1993. – т. 35. – № 12. – с. 3189–3197.
- 115) Kahn A. ESR of T^{4+} in amorphous and crystalline V_2O_5 / A. Kahn, J. Livage, R. Collongues // *Phys. Status Solidi. (a)*. – 1974. – v. 26. – № 1. – pp. 175–179.
- 116) Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис // М.: Мир. – 1982. – т. 1.2. – 358 с.
- 117) Bullo J. Experimental determination of disorder energy in amorphous V_2O_5 layers deposited from gel / J. Bullo, D. Gourier, O. Gallais, M. Gauthier, J. Livage // *Phys. Stat. Sol.* – 1981 – v. 68.– pp. 357–361.
- 118) Badot J.C. Dielectric study of $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ xerogel in broad frequency range ($10^4 - 10^{10}$) Hz / J.C. Badot, A. Pourrue-Lamer, N. Baffier // *J. Phys. (France)*. – 1985. – v. 46. – № 12. – pp. 2107–2115.
- 119) Anaissi F.J. Long-term aging of vanadium(V) oxide xerogel precursor solutions: structural and electrochemical implications / F.J. Anaissi, G.J.-F. Demets, E.B. Alvarez, M.J. Politi, H.E. Toma // *Electrochimica Acta*. – 2001. – № 47. – pp. 441–450.
- 120) Jin A. Electrical and electrochemical characterization of poly (ethylene oxide)/ V_2O_5 xerogel electrochromic films / A. Jin, W. Chen, Q. Zhu, Y. Yang,

- V.L. Volkov, G.S. Zakharova. // *Solid State Ionics*. – 2008. – № 179. – pp. 1256–1262.
- 121) Ивакин А.А. Ионный обмен катионов щелочных металлов и аммония на додекаванадиевой кислоте / А.А. Ивакин, А.П. Яценко, Р.Н. Плетнев, В.В. Горшков // *Журнал прикладной химии*. – 1978. – т. 51. – № 9. – с. 1993–1997.
- 122) Aldebert P. V_2O_5 gels: a versatile host structure for intercalation / P. Aldebert, N. Baffier, J.-J. Legendre, J. Livage // *Rev. Chim. Mineral.* – 1982. – v. 19. – № 4–5. – pp. 485–495.
- 123) Lemerle J. Condensation process in polyvanadic acid solutions / J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – v. 42. – № 1. – pp. 17–20.
- 124) Livage J. Sol–gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels / J. Livage // *Solid State Ionics*. – 1996. – v. 86–88. – p. 2 – pp. 935–942.
- 125) Ozer N. Electrochemical properties of sol–gel deposited vanadium pentoxide films // *Thin Solid Films*. – 1997. – v. 305. – pp. 80–87.
- 126) Partlow D.P. Switchable vanadium oxide films by a sol – gel process / D.P. Partlow, S.R. Gurkovich, K.C. Radford, L.J. Denes // *J. Appl. Phys.* – 1991. – v. 70. – № 1. – pp. 443–452.
- 127) Бонч–Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч–Бруевич, С.Г. Калашников // М.: Наука. – 1977. – 678 с.
- 128) Тауц Я. Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра / Я. Тауц // *Успехи физических наук*. – 1968. – № 94. – с. 501–534.
- 129) Ramis Mustafa. Oksuzoglu, of post–annealing on electrical, structural and optical properties of vanadium oxide thin films / Ramis Mustafa Oksuzoglu, Pinar Bilgic, Mustafa Yildirim, OkanDeniz // *Optics & Laser Technology*. – 2013. – № 48. – pp.102–109.

- 130) Carolyn Rubin Aita. Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide / Carolyn Rubin Aita, Ying-Li Liu, Mei Lee Kao, Steven D. Hansena // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – v. 60. – № 2. – pp. 749–753.
- 131) Kaid M. A. Characterization of Electrochromic Vanadium Pentoxide Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis // *Egypt. J. Solids*. – 2006. – v. 29. – № 2. – pp. 273–291.
- 132) Ashour A. Physical properties of V₂O₅ sprayed films / A. Ashour, N. Z. El-Sayed // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2009. – v. 11. – №3. – pp. 251 – 256.
- 133) Benmoussa M. Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies / M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, E.I. Ameziane // *Thin Solid Films*. – 2002. – № 405. – pp. 11–16.
- 134) Masetti E. Sputter deposited cerium-vanadium oxide: optical characterization and electrochromic behavior / E. Masetti, F. Varsano, F. Decker, A. Krasilnikova // *Electrochimica Acta*. – 2001. – № 46. – pp. 2085–2090.
- 135) Aita C.R. Optical Behavior of Sputter-Deposited Vanadium Pentoxide / C.R. Aita, Y.-L. Liu, M.L Kao, S.D. Hansen // *J. Appl. Phys.* – 1986. – № 62. – pp. 749–753.
- 136) Parker J.C. The Optical Properties of Vanadium Pentoxide Determined From Ellipsometry Measurements and Band Structure Calculations / J.C. Parker, D.J. Lam, Y.-N. Xu, W.Y. Ching // *Phys. Rev.* – 1990. – B. 42. – pp. 5289–5293.
- 137) Ramana C.V. Grain size effects on the optical characteristics of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films / C.V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain // *Phys. stat. sol.* – 2003. – p. 199. – № 1. – R4–R6.
- 138) Фотиев А.А. Ванадаты. / А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос // М.: Наука. – 1998. – 272 с.
- 139) Chakrabarti A. Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study / A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, M. Petersen // *The American Physical Society*. – 1999. – v. 59. – № 16. – pp. 583–590.

- 140) Najdoski M. Effect of Deposition Conditions on the Electrochromic Properties of Nanostructured Thin Films of Ammonium Intercalated Vanadium Pentoxide Xerogel / M. Najdoski, V. Koleva, A. Samet // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – v. 118 (18). – pp. 9636–9646.
- 141) Deb S.K. Optical and photoelectric properties and color centers in thin films of tungsten oxide / S.K. Deb // *Philosophical Magazine*. 1973. – v. 27. – pp. 801–822.
- 142) Chang L.E. Electrochemichromic Systems for Display Applications / L.E. Chang, B.L. Gilbet, T.I. Sun // *J. Electrochem. Society*. – 1975. – № 122. – p. 955.
- 143) Faughman B. Model for the bleaching of WO_3 electrochromic films by an electric field / B. Faughman, R. Crandall, M. Lampert // *Appl. Phys. Lett.* – 1975. – № 27. – p. 275.
- 144) Heksh H.N. Mechanism of electrochromism in WO_3 / H.N. Heksh, W.E. Krater, J.H. MacGee // *Appl. Phys, Lett.* – 1975. – № 27. – p. 646.
- 145) Березина О.Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства оксидов ванадия. Дисс. на соискание ст. к.ф–м.н. Петрозаводск, 2007.
- 146) Яковлев Р.А. Автоматизированная установка для исследования характеристик МДП–транзисторов / Яковлев Р.А., Климов И.В., Листопадов Ю.М. // *Приборы и техника эксперимента*, М.: Наука. – 2004. – № 2. – с. 166.
- 147) Справочник химика. URL: <http://chem21.info/>
- 148) Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко // Киев: "Вища Школа". – 1980. – 400 с.
- 149) Корзо В.Ф. Диэлектрические пленки в микроэлектронике / В.Ф. Корзо, В. Н. Черняев // М.: Энергия. – 1977. – 368 с.
- 150) Огрин Ю.Ф. Эффект переключения в кристаллах пятиоксида ванадия / Ю.Ф. Огрин, З.Э. Кунькова, А.А. Абдуллаев // *Микроэлектроника*. – 1973. – т. 2. – № 6. – с. 559–561.

- 151) Березина О.Я. Модификация свойств пленок гидратированного пентаоксида ванадия методами плазменной и ионно–лучевой обработки. / О.Я. Березина, Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, Д.С. Яковлева, А.А. Величко, Е.Л. Казакова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – т. 7. – № 2. – с. 123–129.
- 152) Ивакин А.А. Ионный обмен катионов щелочных металлов и аммония на додекаванадиевой кислоте / А.А. Ивакин, А.П. Яценко, Р.Н. Плетнев, В.В. Горшков // Журн. Прикл. Химии. – 1978. – т. 51. – № 9. – с. 1993–1997.
- 153) Lemerle J. Condensation process in polyvanadic acid solutions / J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1980. – v. 42. – № 1. – pp. 17–20.
- 154) Cai–Ming Liu. Dehydrogenative coupling of phenanthroline under hydrothermal conditions: crystal structure of a novel layered vanadate complex constructed of 4,8,10–net sheets: [(2,2′–biphen)Co]V₃O_{8,5} / Cai–Ming Liu, Song Gao, Hui–Zhong Kou // Chem. Commun. – 2001. – pp. 1670–1671.
- 155) Ozer N. Structural and optical properties of sol – gel deposited proton conducting Ta₂O₅ films / N. Ozer, C.M. Lampert // J. Sol–Gel Sci. Technol. – 1997. – v. 8. – pp. 703 – 709.
- 156) Плетнев Р.Н. ЯМР в оксидных соединениях ванадия / Р.Н. Плетнев, В.А. Губанов, // М.: Наука. – 1979. – с. 88–92.
- 157) Захарова Г.С. Нанокompозиты и нанотрубулены на основе ксерогелей V_{1,67}Ti_{0,33}O_{5±δ}·nH₂O (Т = Ti, Mo) / Г.С. Захарова, В.Л. Волков // Фазовые переходы, упорядоченные состояния, новые материалы: Электронный журнал. – 2007. – № 2.
URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2007/2/11/publication/128>
- 158) Суворова О.Н. Интеркаляция 5,10,15,20–тетракис[1–(3–сульфонатопропил)–пиридиний–4–ил]порфиринов в V₂O₅·nH₂O / О.Н.

- Суворова, Д. Вёрле, Е.А. Щупак, А.И. Кириллов, Т.И. Лопатина, Г.С. Забродина. // Макрогетероциклы. – 2010. – № 3(2–3). – pp. 134–138.
- 159) Vandenborre M.T. Etude par spectroscopie infra-rouge de l' eau adsorbée sur un xerogel d' oxyde de vanadium / M.T. Vandenborre, R. Prost, E. Huard, J. Livage // Mat. Res. Bull. – 1983. – v. 18. – №9. – pp. 1133 – 1142.
- 160) Repelin Y. Structural study of gel of V₂O₅: normal coordinate analysis / Y. Repelin, E. Husson, L. Abello, G. Lucazeau // Spectrochimica Acta. – 1985. – v. 41A. – № 8. – pp. 993 – 103.
- 161) Семенов Д.А. Влияние метода синтеза на электрохимические характеристики ксерогелей V₂O₅ при внедрении лития / Д.А. Семенов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.Г. Козлова, Е.А. Померанцева, А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – № 4(48). – с. 82–86.
- 162) Hajzeri M. Sol-gel vanadium oxide thin films for a flexible electronically conductive polymeric substrate / M. Hajzeri, A. Surca Vuk, L.S. Perse, M. Colovic, B. Herbig, U. Posset, M. Krzmann, B. Orel // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2012. – № 99. – pp. 62–72.
- 163) Anaissi F.J. Long-term aging of vanadium(V) oxide xerogel precursor solutions: structural and electrochemical implications / F.J. Anaissi, G.J.-F. Demets, E.B. Alvarez, M.J. Politi, H.E. Toma. Long // Electrochimica Acta. – 2001. – № 47. – pp. 441–450.
- 164) Evans Jr. H.T. Crystal chemistry of the natural vanadium bronzes / H.T. Evans Jr., J. M. Hughes // American Mineralogist. – 1990. – v.75. – pp. 508–521.
- 165) Nakamura S. Hydrogen-bonded aggregates of protonated decavanadate anions in their tetraalkylammonium salts / S. Nakamura, T. Ozeki // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – pp. 472–480.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет энергетических характеристик химических связей в слоях оксидной фазы ксерогеля пентаоксида ванадия

1. Методика квантово–химических расчетов

В последнее время в физике и химии твердых тел, а также в вопросах материаловедения микро– и наноэлектроники все большее внимание стало уделяться молекулярным моделям, позволяющим выделить отдельный фрагмент твердотельной структуры. Такой подход в существенной степени акцентирует внимание исследователей на локальных особенностях и свойствах моделируемых объектов, в том числе на природу химической связи в совершенных кристаллах и аморфных состояниях диэлектриков, полупроводников и металлов; спектроскопических характеристиках отдельных дефектов; релаксации кристаллической решетки при появлении примеси; свойствах чистых поверхностей; адсорбции атомов и т.д.

Основной идеей, связывающей твердотельную структуру с молекулярными моделями, является выделение отдельного фрагмента (кластера), обладающего той же симметрией (ближнего порядка) химических связей (в том числе точечной), что и кристалл, а также насыщение оборванных связей кластера за счет его окружения атомами тех или иных элементов. Это так называемый кластерный подход с успехом применяется для исследований разнообразных веществ и эффектов химии твердого тела, физической химии и материаловедения [1].

Конечно, на первый план здесь выступает вопрос обоснованности кластерной модели исследования твердого тела в целом и для каждого конкретного случая в частности. Для области химии дефектов и примесей в полупроводниках, например, этот подход “работает” и дает хорошие результаты в сопоставлении с экспериментом, в других случаях, где сильно проявляются коллективная (зонная) природа твердого тела он неприемлем. Основная проблема кластерных моделей – это физическое обоснование выделения молекулярного

фрагмента по размерам и его окружению (если требуется) тем или иным типом атомов, не нарушающего свойства реального материала по симметрии ближнего порядка. В условиях неограниченного вычислительного ресурса этот вопрос, конечно, решается увеличением размеров кластера до масштабов, где граничные эффекты могут быть пренебрежимы. Но реально фрагмент “стоимостью” 500 атомов и более при вычислениях с помощью серьезных (неэмпирических) квантово–химических методов это “непозволительная роскошь” даже для мощных ЭВМ станций на базе многопроцессорных параллельных вычислительных схем.

Существует большое множество программ квантово–химических расчетов, среди которых мы остановили свое выбор на пакете Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System), являющейся одной из самых популярных программ для теоретического исследования свойств химических систем. Основным его достоинством является бесплатный доступ к исходным текстам программы при одновременном широкомасштабном охвате основных вычислительных алгоритмов, что GAMESS весьма привлекательным как для его прямого вычислительного применения, так и для апробации новых интересных алгоритмов на основе его исходного кода. Возможности GAMESS и инсталляции для различных PC можно найти на сайте автора программы проф. А.А. Грановского (<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>) (см. также обзорную статью [2]). На данный момент имеется последняя версия Gamess (FireFLy 8.0.1 (01.01.2014)) на этом сайте.

Основная концепция современной квантовой химии [3], базируется на теории молекулярных орбиталей (МО), которая дает представление о распределении электронной плотности и объясняет свойства молекул. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохранивших индивидуальность атомов. В молекуле (как и в атоме) имеются дискретные энергетические состояния отдельных электронов с их самосогласованным движением в поле друг друга и всех ядер молекулы. Предполагается, что все

электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим МО.

Существуют 3 типа МО: связывающие, разрыхляющие и несвязывающие. МО имеет связывающий характер для данной пары атомов, если в промежутке между атомами на линии связи (для σ -связи) или параллельно ей (для π -связи) ее знак не меняется. Заселение таких орбиталей электронами способствует упрочнению связи между атомами. Связывающие орбитали имеют более низкие энергии и преобладают в группе занятых МО.

МО имеет разрыхляющий характер для данной пары атомов, если в промежутке между атомами на линии связи (для σ -связи) или параллельно ей (для π -связи) ее знак изменяется. Заселение таких орбиталей ослабляет связь между атомами и их энергии довольно малы (по модулю), поэтому орбитали, преимущественно разрыхляющие по характеру, обычно не заселены. Несвязывающая МО – это орбиталь, не проявляющая заметных связывающих или разрыхляющих свойств.

Как известно, энергия химической связи (энергия диссоциации) может быть определена только в молекулах с малым числом атомов, где их любое соединение является внешним по отношению к молекуле, то есть связь может быть разорвана с образованием отдельного радикала и атомного иона. Тогда энергия химической связи может быть оценена по разнице между энергией молекулы и суммы энергий ее двух фрагментов, а корректность этой величины определена только для двухатомной структуры. В последнем случае разрыв не затрагивает деформацию никаких других связей, которых просто нет. Для многоатомных систем выбираются другие сравнительные критерии прочности связей. В первую очередь это порядок связи, определяемый как полуразность чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Чем выше порядок, тем она прочнее, но этот критерий достаточно грубый и при сравнимых значениях порядков связей требуются более точные характеристики.

Одним из самых первых (и до сих пор востребованным) квантово-химических подходов к расчету молекулярных структур является метод МО как линейной комбинации атомных орбиталей (АО) – кратко МО ЛКАО. Химическую связь можно характеризовать количественно, оценивая вклады в этой комбинацию различных АО в МО. Для наших целей основными критериями прочности химических связей являются полная заселенность перекрывания между атомами (A и B) по Малликену, которая определяется из выражения [4]:

$$q_{AB} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} Q_{\mu\nu} \quad (1),$$

где суммирование проводится по всем АО μ атома A и всем АО ν атома B , а $Q_{\mu\nu}$ – недиагональная сумма интеграла

$$\int \rho(r) dr = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n, \quad (2),$$

где $\rho(r)$ и n – электронная плотность и полное число электронов соответственно, $P_{\mu\nu}$ – элементы матрицы плотности, $S_{\mu\nu}$ – матрица интегралов перекрывания на базисных волновых функциях атомов. Положительное значение величины q_{AB} указывает на значительную электронную заселенность в области между атомами A и B . Это указывает на сильное связывание. И наоборот, отрицательное значение q_{AB} указывает на отток электронной плотности из этой области и на разрыхляющий характер взаимодействий.

Анализ по Малликену заключается в том [3], что электронные заселенности делятся поровну между каждой рассматриваемой парой атомов. Это деление электронов между атомами без учета природы последних не вполне корректно. Тем не менее, анализ заселенностей орбиталей по Малликену проводится всеми современными квантово-химическими программами, в том числе GAMESS и используется в качестве оценки прочности связей многоатомных системах [5].

2. Постановка задачи

В связи с исследованиями данной работы представляет интерес и определенную актуальность оценить связь V–O в молекулярном фрагменте, моделирующую реальную химическую связь в аморфном гидратированном пентаоксиде ванадия с целью анализа возможных структурных превращений последнего при электрохромном эффекте.

В наших исследованиях мы ограничивались размерами молекулярных фрагментов кристалла гидратированного пентаоксида ванадия до 150 атомов, что составляет максимально до 36 оксиднованадиевых октаэдров. Основой для создания V_2O_5 кластера являлись кристаллические структуры $V_2O_5 \cdot n(H_2O)$ с длинами связей и углами между атомами V–O по данным работ [6, 20].

Фрагменты анализируемых структур представлены на рисунке 1. Поскольку расстояние между плоскостями в $V_2O_5 \cdot 1,6(H_2O)$ по оси *c* составляют выше 10 Å [6], а их слабая связь осуществляется по координационно–водородному типу, мы ограничились кластерами в виде отдельных листов в плоскости (110) с симметрией точечной группы C_{2v} (по классификации Шенфлиса [7]) характерной для кристалла V_2O_5 [20].

Насыщение оборванных связей V–O по границе фрагмента осуществлялась элементами четвертого периода, проявляющих устойчивую (или квазиустойчивую) валентность +2 и +3 в соединениях с кислородом: Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Из четвертого периода (ванадия) исключены из анализа: кальций (устойчиво двухвалентный), скандий (устойчиво трехвалентный), титан (устойчиво четырехвалентный), а также сам ванадий, проявляющий переменную валентность, но крайне неустойчив в валентности +2 [8, 9]. Предварительные расчеты, проведенные для случаев насыщения оборванных связей кластеров одновалентными (H, Na, K) элементами, что является типичным для кластерного подхода [1], показали отсутствие сходимости, и в дальнейшем эти атомы не использовались. Следует отметить, что выбор двухвалентных элементов позволяет в два раза сократить число граничных атомов кластера по сравнению с

водородом и щелочными металлами при сохранении точечной группы симметрии C_{2v} . Кроме того, элементы переходных металлов третьей группы имеют в соединениях с кислородом $s-p-d$ гибридизацию валентных электронов [9], что исключает из анализа, например, более тяжелые элементы пятой группы с f -электронами на внешней оболочке.

Положение каждого граничного атома (M) (рис. 1) определялась на основании длин связей M–O равных суммарному ионному радиусу M^{2+} и O^{2-} по классификации Полинга [10], уточненной в [11] (табл. 1), и сохранения симметричности их соединения с двумя внешними атомами кислорода и общей симметрии кластера (C_{2v}).

Таблица 1. Ионные радиусы элементов по данным [11].

Элемент	Валентность +2, радиус, nm	Валентность +3, радиус, nm	Валентность –2, радиус, nm
Cr	0.08	0.061	–
Mn	0.083	0.062	–
Fe	0.076	0.062	–
Co	0.074	0.059	–
Ni	0.071	0.062	–
O	–	–	0.14

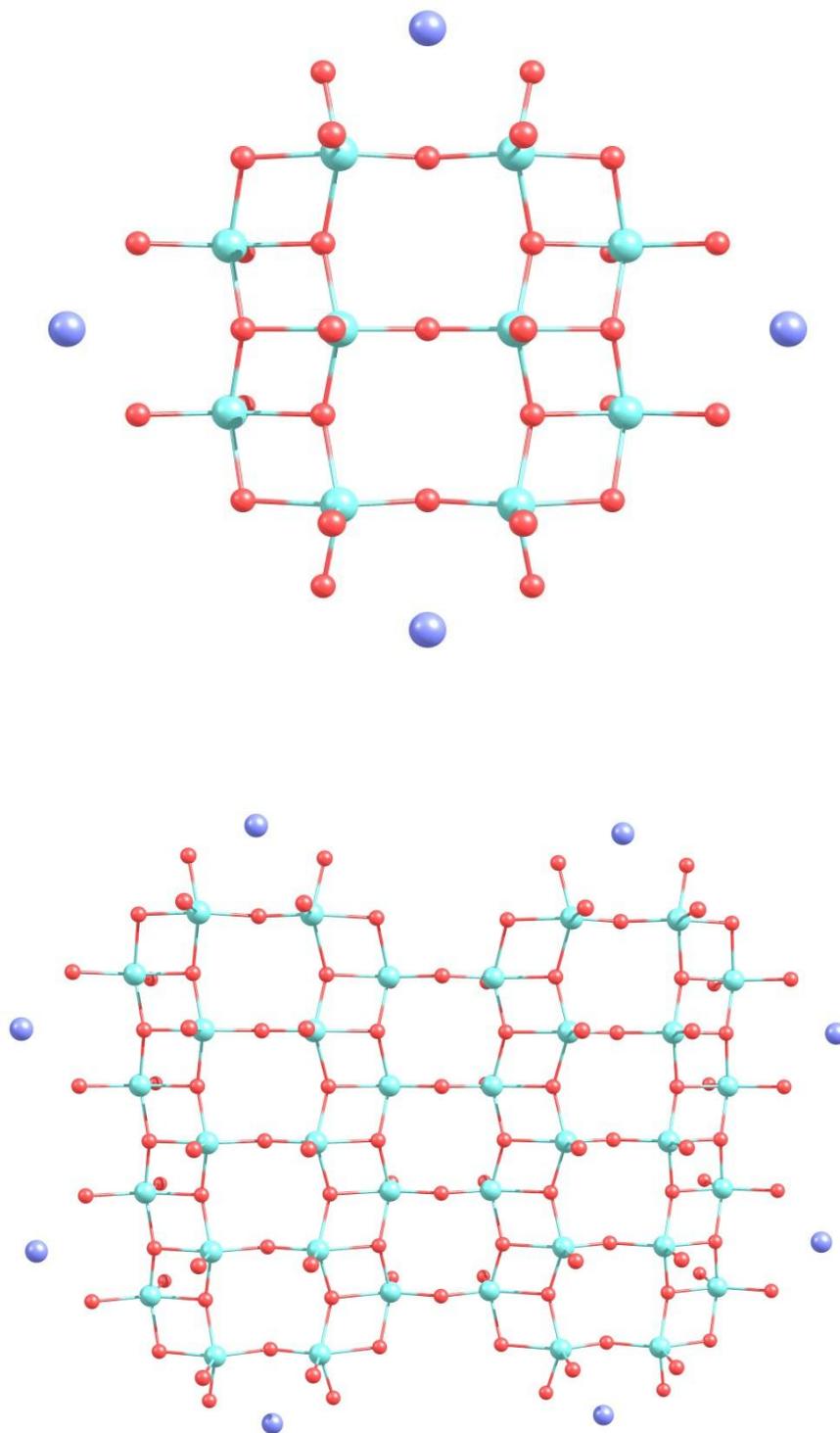


Рис. 1. Расчетные кластеры (заряд – 0, мультиплетность – 1): а) $M_4V_{10}O_{31}$ и б) $M_8V_{36}O_{102}$ (M – Ca, Cr, Mn, Fe, Co и Ni).

Подчеркнем, что настоящий кластерный подход анализа химических связей $V_2O_5 \cdot nH_2O$, а именно выбор и положение граничных атомов не может быть полностью обоснован, и эта проблема превращается в отдельную сложную, сугубо теоретическую задачу вне рамок экспериментальных исследований данной работы.

Расчет молекулярных характеристик кластеров проводился по заданию команды `RUN=ENRGY` (группа `$CONTRL` в GAMESS), позволяющая определять общую энергию молекулярных фрагментов, порядок связей и заселенности уровней Малликену. Использовался самогласованный алгоритм Хартри – Фока – Рутана [3] для закрытых оболочек (RHF) с учетом корреляции электронов с помощью функционала плотности B3LYP (метод DFT) в валентно–расщепленном базисе с поляризационными функциями TZVP (triplet zeta valence plus polarization). Этот подход к расчету оксиднованадиевых комплексов применялся разными авторами [12–15], и в основном соответствует методикам расчета оксидных соединений на основе других переходных металлов [16–18].

Отдельным вопросом анализа является традиционно связанная с квантово–химическими расчетами оптимизация геометрии молекулярных структур (`RUN=OPTIMIZE` группа `$CONTRL` в GAMESS). Эта процедура должна быть необходима для определения силовых констант связей V–O, расчета ИК–спектра, а также общего представления об устойчивости исследуемых кластеров. Но в многоатомной молекуле силовые константы имеют только полуколичественные корреляции с порядками связей и не служат достаточно надежными критериями прочности взаимодействия атомов. То же самое касается расчета ИК–спектра, чья информативность при ограничениях поставленной задачи весьма сомнительна по отношению к реальному эксперименту. Дело в том, что процедура оптимизации затрагивает координаты всех атомов кластера, а неизменность длин и углов V–O связей, соответствующих данным [6], – принципиальное условие в нашей постановке задачи. Попытки стабилизации по минимуму энергии исследуемых структур только за счет изменения положений граничных атомов наталкиваются

на значительные трудности, в том числе и по использованию вычислительных ресурсов. Это превращается в отдельную квантово–химическую задачу, которую не удалось решить в рамках расчетов данной работы.

3. Результаты и обсуждения

В табл. 2 представлены результаты квантово–химических расчетов для четырех видов кластеров с элементами окружения Mn и Co. Решения для кластеров с тремя другими граничными элементами (Cr, Fe и Ni) показали по сходимости медленный (колебательный) характер и далее не анализировались. По всей видимости, металлы, проявляющие устойчивость в двух– и трех валентных состояниях в качестве элементов, насыщающих оборванные кислородные связи, лучше подходят для данных оксиднованадиевых структур.

Основной результат расчета – это сравнительная характеристика прочности V–O связей в октаэдре. Исследовались мостиковая V–O¹ и граневая V–O² и вершинная V–O³ связи (рис. 2).

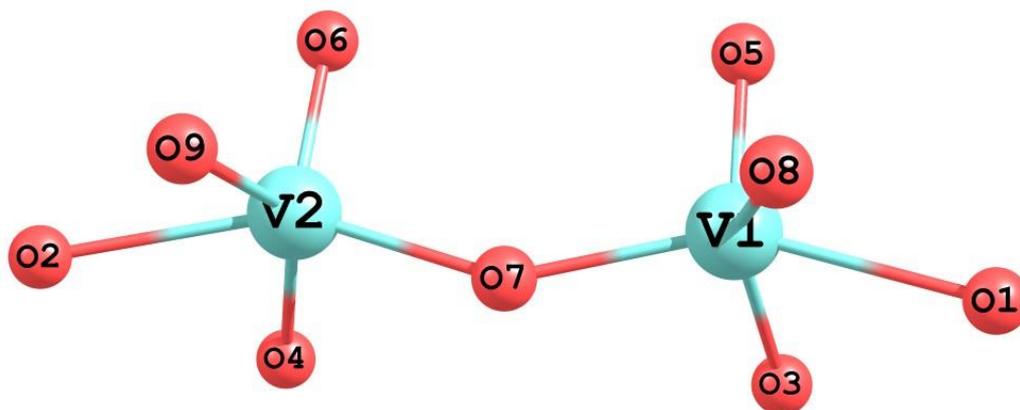


Рис. 2. Положение расчетных октаэдральных связей в кластере: V–O¹ – мостиковая связь (V2–O7 или V1–O7); V–O² – граневая связь в основании (V2–O4 или V1–O3); V–O³ – связь в вершине (V2–O6 или V1–O5).

Названия двух последних связей определены исходя из их положений: $V-O^1$ – “мостик” $V-O-V$, $V-O^2$ – связь в основании пирамиды, участвующая в соединении по граням октаэдров, $V-O^3$ – связь в вершине (самая короткая). Как видно из таблицы 2, две последних связи значительно прочнее мостиковой и по порядку связи, и по заселенности перекрывания АО (в 1,5–2 раза) для всех вариантов кластеров. Отметим также, что из всех связей вершинная связь ($V-O^3$) самая прочная.

Таблица 2. Расчетные характеристики кластеров.

Кластеры\ Характеристики	Энергия, хартри	Порядок связи			Заселенность перекрывания		
		$V-O^1$	$V-O^2$	$V-O^3$	$V-O^1$	$V-O^2$	$V-O^3$
$Mn_4V_{10}O_{31}$	-13057,8	0,843	0,963	1,782	0,0972	0,1590	0,2568
$Mn_8V_{36}O_{102}$	-40560,1	0,523	0,584	0,984	0,0668	0,1482	0,2090
$Co_4V_{10}O_{31}$	-13803,1	0,717	0,797	1,254	0,0834	0,1338	0,2352
$Co_8V_{36}O_{102}$	-42059,8	0,403	0,478	0,674	0,0252	0,0650	0,2010

Также можно отметить, что прочность всех анализируемых связей меньше для фрагментов с большим числом атомов (октаэдров). К сожалению, эту тенденцию нельзя проследить далее, с ростом размера кластеров по причине резкого увеличения машинных ресурсов счета. Тем не менее можно предположить, что устойчивость структур в плоской геометрии с V_2O_5 октаэдрами падает с их увеличением. Реально существующие слои в симметрии дальнего порядка должны удерживаться (стабилизироваться) координационно связанной водой, которая в данной постановке задачи не учитывалась.

Литература

- 1) Губанов В.А. Квантовая химия твердого тела / В.А. Губанов, Э.З. Курмаев, А.Л. Ивановский // М: Наука. – 1984. – 304 с.
- 2) Немухин А.В. Молекулярное моделирование с программой PC Games: от двухатомных молекул до ферментов / А.В. Немухин, Б.Л. Григоренко, А.А. Грановский // Вестн. моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2004. – т. 45. – № 2. – с. 75–102.
- 3) Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов // М.: Мир, 2001. – 519с.
- 4) Цирельсон В.Г. Химическая связь и межмолекулярные взаимодействия. Конспект лекций по квантовой химии / В.Г. Цирельсон // Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 81 с.
- 5) Борисов Ю.А. Оценка прочности связей Si—C в каркасных метилсилсесквиоксанах и металлометилсилсесквиоксанах на основе расчетов методом функционала плотности / Ю.А. Борисов, В.С. Папков, Н.В. Сергиенко, Б.Г. Завин, М.И. Бузин. // Известия Академии наук. серия химическая. – 2010. – № 5. – с. 861–865.
- 6) Livage J. Vanadium Pentoxide Gels / J. Livage // Chemistry of Materials. – 1991. – V. 3. – № 4. – pp. 578–593.
- 7) Егоров–Тисменко Ю.К. Кристаллография / Ю.К. Егоров–Тисменко, Г.П. Литвинская, Ю.Г. Загальская // М.: Изд-во МГУ. – 1992.
- 8) Ария С.М. Краткое пособие по химии переходных элементов / С.М. Ария, И.Н. Семёнов // Изд. ЛГУ, 1972. – 141 с.
- 9) Rao C.N.R. Transition metal oxides / C.N.R. Rao // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1989. – v.40. p. 291–326.
- 10) Полинг Л. Природа химической связи / Л. Полинг // М.: Наука, 1947.
- 11) Бугаенко Л.Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения

- потенциалов ионизации / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко // Вест. МГУ, серия 2 Химия. – 2008. – т. 49. – № 6. – с. 363–384.
- 12) Asmis K.R. Vanadium Oxide Cages: Infrared Spectra of Cluster Anions and Size-Induced d-Electron Localization / K.R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. – № 44. – p. 3122.
- 13) Asmis K.R. Structural Variability in Transition Metal Oxide Clusters: Gas Phase Vibrational Spectroscopy of $V_3O_{6-8}^+$ / K.R. Asmis, T. Wende, M. Brümmer, O. Gause, G. Santambrogio, E. C. Stanca-Kaposta, J. Döbler, A. Niedzielac, J. Sauer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – v.14 (26). – p. 9377.
- 14) Воротилова Л.С. Неэмпирический квантово-химический расчет ГЭП в позициях ядер ^{51}V в щелочных метаванадатах / Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, С.А. Лавров, Б.Ф. Щеголев // *ФТТ.* – 2002. – т. 44. – № 10. – с. 1780–1784.
- 15) Авдеев В.И. Моделирование активных центров нанесенных катализаторов V_2O_5/SiO_2 и V_2O_5/TiO_2 . Теоретический анализ оптических свойств методом DFT / В.И. Авдеев, Г.М. Жидомиров // *Журнал структурной химии.* – 2005. – т. 46. – № 4. – с. 599–612.
- 16) Stefanovich E.V. Ab initio study of water adsorption on TiO_2 (110): molecular adsorption versus dissociative chemisorption / E.V. Stefanovich, T.N. Truong // *Chemical Physics Letters.* – 1999. – № 299. – pp. 623–629.
- 17) Власенко В.Г. Квантово-химический расчет методом функционала плотности рентгеновских флуоресцентных спектров димерного карбонила $Mn_2(CO)_{10}$ / В.Г. Власенко, А.В. Шуваев, И.А. Зарубин. // *Журнал структурной химии.* – 2010. – т. 51. – № 2. – с. 303–310.
- 18) Урваев Д.Г. Роль оксокомплексов Se, Ga и 3d-металлов в генерации синглетного кислорода. Диссертация на соискание степени к. х. н., Уфа, 2014. – 119 с.

- 19) Hay P.J. Ab initio effective core-potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals / Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – № 82. – p. 299.
- 20) Bachmann H.G. The crystal structure of vanadium pentoxide / H.G. Bachmann, F.R. Ahmed, W.H. Barnes // Zeitschrift fur Kristallographie. –1961. – Bd. 115. – pp. 110–131.