Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

УДК 544.164.032.52

Оригинальная статья

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА

Б.М. Хуболов

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

boris_khubolov@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.421

Аннотация: Приведён краткий обзор проблемы электрохромизма в неупорядоченных тонких пленках сложных оксидов вольфрама на основе экспериментальных результатов, опубликованных ранее. Рассмотрены проблемы ионно-электронного упорядочения в сложных оксидах вольфрама M_xWO_3 ($M = Na, K$ и $x = 0,3$), их взаимосвязь с динамикой процесса электрохромного окрашивания в этих конденсированных системах. Рассмотрены возможные пути решения обозначенных проблем. Отправной точкой нашего похода к исследованию электрохромизма и разработки физических основ технологии электрохромных устройств явился отказ от общепринятого электрохимического рассмотрения этого явления. Мы убеждены в том, что электрохромный эффект является чисто твердотельным эффектом, происходящим в конденсированной системе с сильной электронной корреляцией. Электронная структура твердого тела, имеющаяся на границе раздела твердое тело-электролит в значительной степени, управляет характером и скоростью реакций, которые протекают на его поверхности. В случае окислов роль, которую играет электронная структура особенно сложна. Все изложенное указывает на необходимость рассмотрения влияния глубоких уровней в объеме оксидной вольфрамовой бронзы и на ее поверхности, граничащей с электролитом на процесс электрохромного окрашивания.

Ключевые слова: сложные оксиды вольфрама, электрохромный эффект, оксидная вольфрамовая бронза, тонкая пленка, монокристалл.

1. Введение

Прогресс в области электроники в значительной мере основан на поиске функциональных материалов, которые могут обладать и металлическими, и полупроводниковыми, и диэлектрическими свойствами, в зависимости от требований, предъявляемых к ним и реализуемых при одновременном управлении электрохромными, магнитными и решёточными подсистемами этих материалов. К таким материалам относятся сложные оксиды переходных металлов, и, в частности, сложные оксиды вольфрама. Среди оптоэлектронных устройств для современной техники необходимы такие, которые модулировали бы световой поток под действием электрического тока. На основе таких устройств возможно создание экономичных индикаторов, дисплеев, автоматических диафрагм, светоклапанов и их разновидностей, обладающих высокими техническими и эстетическими характеристиками. Эти приборы длительно разрабатываются на основе электрохромного эффекта, суть которого заключается в изменении оптических свойств некоторых материалов под

действием электрического тока и напряжения. Электрохромные материалы (ЭХМ), которым присущи явления электрохромизма, могут быть органической и неорганической природы. Если органические ЭХМ, в большинстве своем, жидкости, то неорганические – твердые тела, позволяющие создавать тонкоплёночные покрытия, являющиеся основой электрохромных устройств (ЭХУ). В качестве неорганических ЭХМ используют обычно оксиды переходных металлов: вольфрама, молибдена, ниобия, ванадия и т.д. Окрашивание ЭХМ зависит как от величины, так и от знака приложенного электрического напряжения. Поэтому ЭХМ условно можно разделить на две группы: катодные и анодные. Первые окрашиваются при подаче на них отрицательного напряжения, а вторые – положительного. В заключение следует отметить следующее. Окислы металлов, сложные оксиды переходных металлов, к которым относятся и сложные оксиды вольфрама – оксидные вольфрамовые бронзы (M_xWO_3 , где $M - Na, K, Li, Cs, Tl$ и $0 < x < 1$), как правило, диэлектрики в стехиометрическом состоянии, полупроводники при нарушении стехиометрии. При больших уровнях легирования приобретают металлическую проводимость. Ширина запрещенной зоны меняется в широких пределах, так что их тонкие пленки могут быть прозрачны для видимого диапазона, но могут иметь и большой коэффициент поглощения в диапазоне длин волн видимого света. Все это определило широчайшее использование их в оптоэлектронике в качестве:

- проводящих прозрачных пленок;
- фотопроводящих с большим коэффициентом поглощения;
- пленок с переменным коэффициентом поглощения, управляемым электрическим током или светом (так называемые электрохромные и фотохромные материалы).

Наибольший интерес представляют тонкие поликристаллические или аморфные пленки сложных оксидов вольфрама, в частности оксидных вольфрамовых бронз, вследствие их относительно малой цены при разработанной технологии, во-первых, и, во-вторых, из-за возможности получать оптические и кинетические свойства, недостижимые на монокристаллах. Однако, надо отметить трудности, стоящие перед исследователями и технологами, работающими с такими объектами, так как это – неупорядоченные структуры с межфазными процессами, обладающими нелинейными свойствами.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Среди электрохромных материалов наибольшее внимание было уделено триоксиду вольфрама WO_3 . Основным объектом изучения являлись аморфными тонкие пленки триоксида вольфрама, полученные вакуумной конденсацией. Электрохромизм этих пленок изучался многими

исследователями, что достаточно полно изложена в работах [1-4]. Основным недостатком тонких пленок триоксида вольфрама являлся ограниченный срок службы из-за их деградации как при хранении, так и при эксплуатации [2].

Следующим перспективным в плане ЭХУ материалом исследовался сложный оксид вольфрама – оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ). ОВБ, помимо способности изменять свой цвет при поляризации в жидком электролите, обладают исключительной химической стойкостью к воздействию минеральных растворителей, широкой областью гомогенности по составу, набором различных структур кристаллической решётки, различными типами проводимости. Этот класс соединений относится к нестехиометрическим и представляет собой, по определению, данному Озеровым [5] и Коллонгом [6], твердые растворы внедрения в решетку WO_3 атомов одно-, двух- и трехвалентных металлов. Общая формула этих соединений имеет вид $M'_xM''O_3$, где M' – это внедренные металлы Na, K, Li, Cs, Tl и т.д., а M'' – это Mo, W, V, Nb , а величина x для различных оксидных бронз может изменяться от 0 до 1. В зависимости от количества внедренного металла меняются и их физико-химические свойства: цвет, структура, электропроводность и так далее. Кристаллическая решетка ОВБ построена из октаэдров триоксида вольфрама, между которыми имеются пустоты, куда без искажения решетки может поместиться ион, по размеру равный или меньше иона кислорода. В зависимости от того, как соединены октаэдры WO_3 друг с другом и какие формы пустоты образуются при этом, получают структуры той или иной кристаллической симметрии.

Оксиды переходных металлов [7] и, в частности, ОВБ [8], интенсивно изучаются как перспективные материалы для многих областей современной электроники. Однако, механизм поглощения центрами окраски, наводимыми приложенным напряжением или пропущенным током, остается дискуссионным [9-11]. Мы убеждены в том, что электрохромный эффект является чисто твердотельным эффектом, происходящим в конденсированной системе с сильной электронной корреляцией. Все модели электрохромизма в триоксиде вольфрама и в ОВБ исходили из двух положений:

1. электрохромное окрашивание обусловлено инжекцией протонов и электронов в электрохромный материал;
2. вследствие такой инжекции образуется водородно-вольфрамовая бронза, ответственная за электрохромный эффект.

Хотя было принято считать, что протоны принимают участие в создании центров окраски, тем не менее, детальной атомно-микроскопической картины процессов электрохромного окрашивания, соответствующей накопленным экспериментальным данным, не было.

Модель образования вольфрамовой бронзы при электрохромном окрашивании не давала ни ясности, ни детализировки, даже качественно, этого процесса с точки зрения физики конденсированного состояния.

Отправной точкой нашего подхода к исследованию электрохромизма и разработки физических основ технологии ЭХУ явился отказ от общепринятого электрохимического рассмотрения этого явления.

Электрохромный эффект – это процесс изменения характера, взаимодействия электромагнитного излучения, падающего на конденсированное тело, при изменении кинетических характеристик электронной подсистемы данного тела. При этом, электролитический контакт лишь обеспечивает инжекцию дырок или электронов в электрохромных материал. При таком подходе к электрохромному процессу становятся едиными и механизмы термохромизма и фотохромизма, в которых падающее излучение или термонагрев обеспечивает изменение кинетических характеристик электронной подсистемы фотохромного или термохромного материала.

С точки зрения физики конденсированного состояния электрохромный эффект состоит из двух электронных процессов в конденсированной системе. Во-первых, инжекции (экстракции) электронов (дырок) на локализованные состояния (из локализованных состояний) вблизи уровня Ферми с состояний (на состояния) на границе электрохромный материал / жидкий электролит (твердый электролит). Локализованные состояния создаются, по нашим экспериментальным данным [12,13], группой атомов, в которую входят ион $W(+6)$, ион $Li(+1)$, $Na(+1)$, $K(+1)$, $Cs(+1)$ или ион $H(+1)$ в триоксиде вольфрама и вакансии кислорода. Во-вторых, электронного перехода: внутри центрального $d-d$ перехода или перехода с переносом заряда типа металл-лиганд (ПЗМЛ).

Рассмотрим качественно первый электронный процесс. Если полупроводник находится в контакте с электролитом, то равновесие между электролитом и полупроводником является динамическим, т.е. сопровождается непрерывным обменом носителей заряда между ионами электролита и поверхностью полупроводника. Так как окрашивание тонкой плёнки (ТП) ОББ происходит при отрицательном потенциале на ней, то электроны из валентной зоны оксидной вольфрамовой бронзы переходят на акцепторы в электролите, адсорбированные на поверхности бронзы. Иначе, этот процесс можно рассматривать как инжекцию дырок с акцепторных состояний в электролите в валентную зону полупроводника согласно формуле:

$$H(0) = H(+) - e(+). \quad (1)$$

Теоретический анализ подобных реакций, названных в дальнейшем окислительными, был выполнен Геришером [15, 16] на основе

предположения о том, что электроны совершают туннельный переход между уровнями с одинаковой энергией в электролите и на поверхности полупроводника.

Для системы тонкая пленка ОВБ / протонный электролит инжекция дырок с протонных состояний у поверхности бронзы происходит не в валентную зону, а на локализованные состояния вблизи уровня Ферми, образованные сложным комплексом, содержащим ион вольфрама, ион щелочного металла и вакансию кислорода. Определение полной структуры плотности состояний (ПС) данного материала требует знания равновесного положения атомов (атомной структуры), их нормальной моды колебаний (фононной структуры) и происхождения возбужденной электронной подсистемы. Хотя такую информацию можно получить с теми или иными ограничениями в кристаллических материалах, где периодичность помогает решать проблему с помощью приближений, для аморфных конденсированных сред это значительно труднее [9].

В отличие от твёрдых кристаллических тел, где энергетические состояния примесных центров, дна зоны проводимости или потолка валентной зоны определяются однозначно, в жидких средах можно говорить лишь о средних значениях их характерных энергий, в силу взаимодействия электронов и ионов с окружающей средой – полярной жидкостью. Флуктуации взаимодействий смещают энергетические уровни в сторону больших или меньших значений от наиболее вероятного значения. Флуктуации энергетических состояний, усреднённые по времени, дают для каждого компонента redox-пары гауссовское распределение энергии уровня вблизи среднего характерного значения, если колебания сольватированной оболочки носят гармонический характер.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов на основе работ, опубликованных ранее [17, 18], определенно указывает на то, что при электрохромном окрашивании происходит инжекция дырок с адсорбированного на поверхности аморфной ТП сложного оксида вольфрама (ОВБ) протона на дефектные состояния вблизи уровня Ферми. Никакой инжекции протонов в электрохромный материал нет. В лучшем случае, там возможна диффузия нейтральных атомов водорода.

Данных о возможной роли нейтральных атомов водорода $H(0)$ в создании центров электрохромной чувствительности в наших экспериментах не получено. Наоборот, общеизвестно, что электрохромные пленки оксидов вольфрама и сложных оксидов вольфрама (ОВБ) при их вакуумной конденсации требуют наличия паров воды в вакуумной камере. Без этого фактора никакого окрашивания тонкой пленки при контакте с протонным электролитом не происходит. Кроме того, пленки сложных оксидов вольфрама (ОВБ), не содержащие водорода, ни в своей исходной

структуре, ни в объеме вакуумной камеры при их конденсации, тем не менее, обладают электрохромной чувствительностью, существенно зависящей от отклонения от стехиометрии по кислороду.

Вопрос о физической природе второго электронного перехода, обуславливающего возникающее поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне и составляющего суть электрохромного эффекта (ЭХЭ), на данный момент не прояснён до конца и требует дополнительных исследований. Но, тем не менее, с уверенностью можно говорить о том, что индуцируемый в ЭХЭ пик поглощения не является результатом акта поглощения падающего электромагнитного излучения электронами зоны проводимости.

3. Заключение

Оксиды металлов, сложные оксиды переходных металлов, к которым относятся и оксидные вольфрамовые бронзы, как правило, диэлектрики в стехиометрическом состоянии, полупроводники при нарушении стехиометрии, а при больших уровнях легирования приобретают металлическую проводимость. Ширина запрещенной зоны меняется в широких пределах, так что их тонкие пленки могут быть прозрачны для видимого диапазона, но могут так же и иметь большой коэффициент поглощения в диапазоне длин волн видимого света. Всё это определило широчайшее использование их в оптоэлектронике в качестве:

- прозрачных проводящих пленок;
- фотопроводящих плёнок с большим коэффициентом пропускания;
- пленок с переменным коэффициентом поглощения, управляемым электрическим током или светом (так называемые электрохромные и фотохромные материалы).

Наибольший интерес представляют тонкие поликристаллические или аморфные пленки оксидов вследствие их относительно малой цены при разработанной технологии, во первых, и, во-вторых, из-за возможности получать оптические и кинетические свойства, недостижимые на монокристаллах. Однако, надо отметить трудности, стоящие перед исследователями и технологами, работающими с такими объектами, так как это – неупорядоченные структуры с межфазными процессами, обладающими нелинейными свойствами.

Библиографический список:

1. **Oi, T.** Electrochromatic materials / T. Oi // Annual Review of Materials Science. – 1986. – V. 16. – P.185-201. DOI: 10.1146/annurev.ms.16.080186.001153.
2. **Deb, S.K.** Optical and photoelectric properties and colour centers in thin films of tungsten oxide / S.K Deb // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 1973. –V. 27. – I. 4. – P. 801-822. DOI: 10.1080/14786437308227562.

3. **Фаунен, Б.В.** Электрохромные дисплеи на основе WO_3 / Б.В. Фаунен, Р.С. Крэнделл // В кн.: Дисплеи; под ред. Ж.М. Панкова. – М.: Мир, 1982. – С. 228-266.
4. **Dautremont-Smith, W.C.** Transition metal oxide electrochromic materials and displays. Part 1: oxides with cathodic coloration / W.C. Dautremont-Smith // *Displays*. – 1982. – V. 3. – I. 1. – P. 3-22. DOI: 10.1016/0141-9382(82)90061-0.
5. **Озеров, Р.П.** Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, вольфрама и молибдена / Р.П. Озеров // *Успехи химии*. – 1955. – Т. 24. – Вып. 6. – С. 951-984.
6. **Коллонг, Р.** Нестехиометрия. Неорганические материалы переменного состава / Р. Коллонг; пер. с фр. Ф.М. Спиридонова; под ред. Б.И. Покровского. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
7. **Котванова, М.К.** Синтез и исследование электропроводящих оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама / М.К. Котванова, Э.И. Перов // *Фундаментальные исследования*. – 2004. – № 3. – С. 125.
8. **Леонова, Л.С.** Вольфрамовые оксидные бронзы с тяжелыми щелочными металлами / Л.С. Леонова, А.В. Левченко, Е.И. Москвина и др. // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – № 5. – С. 629-636.
9. **Colton, R.J.** Photochromism and electromism in amorphous transition metal oxide films / R.J. Colton, A.M. Guzman, J.W. Rabalais // *Accounts of Chemical Research*. – 1978. – V. 11. – I. 4. – P. 170-176. DOI: 10.1021/ar50124a008.
10. **Секушин, Н.А.** Электрохромизм аморфных тонких пленок WO_3 в условиях дефицита протонов / Н.А. Секушин // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – № 12. – С. 1448-1453.
11. **Chang, I.F.** Electrochromic systems for display applications / I.F. Chang, B.L. Gilbert, T.I. Sun // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1975. – V. 122. – I. 7. – P. 955-962. DOI: 10.1149/1.2134377.
12. **Хуболов, Б.М.** Инжекция дырок и их локализация на дефектных состояниях на границе электрохромночувствительных монокристаллов и аморфных тонких пленок сложного оксида вольфрама / Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2007. – Т. 71. – № 8. – С. 1200-1203.
13. **Хуболов, Б.М.** Исследование электронной структуры монокристаллов и тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз методом рентгеноэлектронной спектроскопии / Б.М. Хуболов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2003. – № 7. – С. 43-48.
14. **Као, К.** Перенос электронов в твердых телах / К. Као, В. Хуанг; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – Ч. 1. – 352 с.
15. **Gerischer, H.** Über den ablauf von redoxreaktionen an metallen und an halbleitern iii. halbleiterelektroden / H. Gerischer // *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*. – 1961. – Bd. 27. – S. 48-79. DOI: 10.1524/zpch.1961.27.1_2.048.
16. **Gerischer, H.** Semiconductor electrode reactions / H. Gerischer // In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical engineering*. – V. 1: Electrochemistry; ed. by P. Delahay, C.W. Tobias. – New York: Wiley – Interscience Publishers, 1961. – P. 139-232.
17. **Хуболов, Б.М.** Спектры поглощения аморфных тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз / Б.М. Хуболов, Ж.Х. Хоконова, В.П. Подлинов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2004. – № 2. – С. 95-99.
18. **Хуболов, Б.М.** Электрохромная эффективность аморфных тонких пленок сложного оксида вольфрама / Б.М. Хуболов, Ж.Х. Хоконова, В.П. Подлинов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2004. – № 7. – С. 86-90.

References:

1. Oi T. Electrochromatic materials, *Annual Review of Materials Science*, 1986, vol. 16, pp. 185-201. DOI: 10.1146/annurev.ms.16.080186.001153.
2. Deb S.K. Optical and photoelectric properties and colour centers in thin films of tungsten oxide, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1973, vol. 27, issue 4, pp. 801-822. DOI: 10.1080/14786437308227562.
3. Faunen B.V., Krendell R.S. *Elektrokhromnye displei na osnove WO_3* [Electrochromic displays on the basis of WO_3], *Displays*, ed. by Zh.M. Pankov. Moscow, Mir Publ., 1982, pp. 228-266 (In Russian).
4. Dautremont-Smith W.C. Transition metal oxide electrochromic materials and displays. Part 1: oxides with cathodic coloration, *Displays*, 1982, vol. 3, issue 1, pp. 3-22. DOI: 10.1016/0141-9382(82)90061-0.
5. Ozerov R.P. Kristallokhimiya kislorodnykh soedineniy vanadiya, vol'frama i molibdena [Crystallochemistry of oxygen compounds of vanadium, tungsten and molybdenum], *Russian Chemical Reviews*, 1955, vol. 24, issue 6, pp. 951-984. (In Russian).
6. Collongues R. *La non-stoechiometrie*. Paris, Masson, 1971, 230 p. (in French).

7. Kotvanova M.K., Perov E.I. Vol'framovye oksidnye bronzy s tyazhelymi shchelochnymi metallami [Tungsten Oxide Bronzes with Heavy Alkali Metals], *Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental research]*, 2004, no. 3, p. 125. (In Russian).
8. Leonova L.S., Levchenko A.V., Moskvina E.I. et al. Tungsten oxide bronzes with alkali metals, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, issue 5, pp. 593-601. DOI: 10.1134/S1023193509050188.
9. Colton R.J., Guzman A.M., Rabalais J.W. Photochromism and electromism in amorphous transition metal oxide films, *Accounts of Chemical Research*, 1978, vol. 11, issue 4, pp. 170-176. DOI: 10.1021/ar50124a008.
10. Sekushin N.A. Electrochromism of amorphous WO_3 films under the conditions of proton deficiency, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, issue 12, pp. 1340-1345. DOI: 10.1134/S1023193509120040.
11. Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T.I. Electrochromic systems for display applications, *Journal of the Electrochemical Society*, 1975, vol. 122, issue 7, pp. 955-962. DOI: 10.1149/1.2134377.
12. Khubolov B.M., Podlinov V.P. Injection of holes and their localization in defect states at the interface between an electrochromically sensitive single crystal and an amorphous thin film of a complex tungsten oxide, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2007, vol. 71, issue 8, pp. 1164-1167. DOI: 10.3103/S1062873807080333.
13. Khubolov B.M. Issledovanie elektronnoj struktury monokristallov i tonkikh plenok natrij-vol'framovykh bronz metodom rentgenoelektronnoj spektroskopii [Electronic structure study of single crystals and thin films of sodium-tungsten bronze by X-ray electron spectroscopy method], *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovan [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques]*, 2003, no. 7, pp. 43.-48 (In Russian).
14. Kao K.C., Hwang W. Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors. Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt, Pergamon Press, 1981, xx, 663 p.
15. Gerischer H. Über den ablauf von redoxreaktionen an metallen und an halbleitern iii. halbleiterelektroden, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 1961, bd. 27. ss. 48-79. DOI: 10.1524/zpch.1961.27.1_2.048. (In German).
16. Gerischer H. Semiconductor electrode reactions, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical engineering*, vol. 1: Electrochemistry, ed. by P. Delahay, C.W. Tobias. New York, Wiley – Interscience Publishers, 1961, pp. 139-232.
17. Khubolov B.M., Khokonova Zh. Kh., Podlinov V.P. Spektry pogloshcheniia amorfnykh tonkikh plenok oksidnykh vol'framovykh bronz [Absorption spectra of amorphous thin films of tungsten oxide bronzes], *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovan [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques]*, 2004, no. 2, pp. 95-99. (In Russian).
18. Khubolov B.M., Khokonova Zh. Kh., Podlinov V.P. Elektrokromnaya effektivnost' amorfnykh tonkikh plenok slozhnogo oksida vol'frama [Electrochromatic efficiency of amorphous thin films of tungsten complicated oxide], *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovan [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques]*, 2004, no. 7, pp. 86-90. (In Russian).

Original paper

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROCHROMIC COMPLEX TUNGSTEN OXIDES

B.M. Khubolov

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.421

Abstract: A brief review of the problem of electrochromism in disordered thin films of complex tungsten oxides is given on the basis of experimental results published earlier. The problems of the ion-electron ordering in complex tungsten oxides M_xWO_3 ($M = Na$ or K and $x = 0,3$) are regarded as well as their relationship with the dynamics of the process of electrochromic coloring in these condensed systems. Possible ways of solving the indicated problems are considered. The starting point of our campaign to study the electrochromism and to develop the physical grounds of the technology of electrochromic devices was the rejection of the generally accepted electrochemical consideration of this phenomenon. We are convinced that the electrochromic effect is a purely solid-state one occurring in a condensed system with a strong electron correlation. The electronic structure of a solid at the solid-electrolyte interface largely controls the nature and rate of reactions that take place on its surface. In the case of oxides, the role played by the electronic structure is particularly complex. All of the above indicates the need to consider the effect of deep levels in the bulk of the oxide tungsten bronze and on

its surface, bordering the electrolyte, on the process of electrochromic coloring.

Keywords: complex tungsten oxides, electrochromic effect, tungsten oxide bronze, thin film, monocrystal.

Хуболов Борис Магомедович – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Управления научных исследований и инновационной деятельности, заведующий лабораторией электрохромных материалов кафедры экспериментальной и теоретической физики Института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Boris M. Khubolov – Ph. D., Leading Researcher, Scientific Research and Innovation Department, Head of the Laboratory of Electrochromic Materials, Department of Experimental and Theoretical Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 04.09.2021; после рецензирования/revised: 04.10.2021; принята/accepted 11.10.2021.