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

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ НАТРИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

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/2021.13.430

Аннотация: В работе измерены спектральные зависимости оптической плотности аморфных тонких пленок оксидной натрий-вольфрамовой бронзы тетрагональной структуры состава $Na_{0,3}WO_3$, конденсированной на стеклянные подложки, термостатированные при температурах 373, 473 и 573 К, а так же отожженные на воздухе и в вакууме, и электрохромно окрашенных. В качестве исследуемой оптической характеристики была выбрана оптическая плотность D , пропорциональная, как известно, коэффициенту поглощения. Спектральные измерения пленок, осажденных на подложки в диапазоне температур 373, 473 и 573 К показали однотипность спектральных характеристик, с пиком экситонного поглощения в ближнем ультрафиолете. Полоса минимального поглощения лежит в диапазоне длин волн 400 ÷ 460 нм, а примесного поглощения – широкой полосой в области 650 ÷ 1000 нм с максимумом в диапазоне 900 ÷ 1000 нм. Подобная спектральная характеристика и определяет сине-голубой цвет тонкой пленки на просвет. Изучение оптических свойств тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз представляет собой актуальную задачу.
Ключевые слова: натрий-вольфрамовая бронза, тонкая пленка, монокристалл, электрохромный эффект, оптическая плотность, спектральные характеристики.

1. Введение

В данной работе представлены спектры поглощения аморфных тонких пленок (α -ТП) оксидных натрий-вольфрамовых бронз. Как известно, монокристаллы и тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) обладают электрохромным эффектом – изменением оптических характеристик (оптической плотности) при токовом, полевым, электрохимическом или фото-воздействии. В результате изменения оптических характеристик появляется широкая полоса оптического поглощения, которая возникает вследствие электрохромного эффекта, сохраняется после снятия воздействия длительное время и исчезает при «обратном» воздействии (ток или поле другой полярности, фото-воздействие другого диапазона). Индуцированная полоса поглощения лежит, как правило, в видимой или инфракрасной области, очень широка, бесструктурна, имеет значительную интенсивность. Спектральные характеристики α -ТП ОВБ имеют хорошо выраженный спад фундаментального поглощения при $\lambda \sim 340 \div 400$ нм. Между полосой фундаментального поглощения и индуцированной при электрохромном эффекте лежит окно прозрачности в узком спектральном диапазоне

400÷460 нм. Это окно определяет цвет соединения на просвет. Аморфные тонкие пленки ОВБ имеют голубой, синий или темно-синий цвет в зависимости от степени окрашивания. Принято считать электрохромное окрашивание процессом электрохимическим, и предложен целый ряд моделей электрохромного окрашивания. Следует заметить, что признанные модели электрохромного окрашивания носят, как правило, качественный характер в рамках электрохимического описания процессов, практически не рассматривая электронную систему электрохромного материала (ЭХМ) и не детализируя оптические переходы, их природу, кинетику, зависимость от тонкопленочной технологии.

Таким образом, для достижения основной цели работы – разработки и освоения технологии изготовления электрохромных приборов, необходимо проведение научно-исследовательской работы по решению ряда задач фундаментального характера.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Вакуумную конденсацию аморфных тонких пленок оксидной натрий-вольфрамовой бронзы состава $Na_{0,3}WO_3$ проводили методом дискретного испарения при давлении порядка $(1\div 5)\cdot 10^{-3}$ Па на термостатированные при температурах 373, 473 и 573 К стандартные стеклянные планшайбы, применяемые для входных окон видиконов и покрытые тонкой пленкой оксида индия, легированного оловом (ИТО – indium tin oxide). Исходным материалом служили монокристаллы тетрагональной структуры состава $Na_{0,3}WO_3$, полученные электрохимическим синтезом в гальваностатическом режиме. Катодный продукт просеивали до порошка с размером микрочастиц 50÷120 мкм. Более крупные монокристаллы отбирались для снятия рентгенофотоэлектронных спектров (РФЭС) и кривых температурной зависимости и других электронных свойств монокристаллов для сравнительного анализа. После последовательной отмытки порошка и монокристаллов длительным кипячением в 15% растворе $NaOH$, дистиллированной воде и спирте проводились анализы структуры и состава бронз химическим, спектрометрическим и рентгенофазовым методами. Метод дискретного испарения при вакуумной конденсации материалов сложного состава хорошо известен, поэтому мы не останавливаемся на деталях, которые можно найти в работах [1, 2]. Этот метод позволил нам получить аморфные тонкие пленки того же состава, что и исходный монокристалл, т.е. $Na_{0,3}WO_3$. Вопреки нашим ранним представлениям, все три группы тонких пленок, отличающиеся температурой подложки при вакуумной конденсации, были одинаковы по структуре – аморфны. Этот вывод сделан нами по результатам исследований методами электронной дифракции пленок, полученных на монокристаллических подложках KCl

[3]. В данной работе представлены результаты исследований оптической плотности аморфных тонких пленок $Na_{0,3}WO_3$, конденсированных при температурах подложки 373, 473 и 573 К, а так же отожженных на воздухе и в вакууме, и электрохромно окрашенных. После проведенных на воздухе измерений оптической плотности, свеженапыленные пленки отжигались в вакууме последующим измерением оптической плотности. Затем, эти же пленки отжигались на воздухе и измеряли их оптическую плотность. Свеженапыленные пленки после снятия их спектров поглощения так же отжигались на воздухе, без предварительного отжига в вакууме. Далее, одна группа пленок сразу после напыления подвергалась электрохромному окрашиванию. Другая группа пленок после напыления подвергалась отжигу на воздухе с последующим окрашиванием электрохромно. Измерение оптической плотности проводилось на спектрофотометре СФ-26 при комнатной температуре. В канале сравнения находилась стеклянная планшайба с тонкой пленкой ИТО. Луч, выходящий из монохроматора, падал на поверхность пленки, а не стекла, т.е. на поверхность α -ТП $Na_{0,3}WO_3$. На данном этапе исследований нас интересовал общий качественный вид кривой, поэтому указанная методика была признана достаточной.

На рис. 1 приведены типичные спектральные зависимости оптической плотности аморфных тонких пленок $Na_{0,3}WO_3$, конденсированных при различных температурах подложки. Все полученные вакуумной конденсацией пленки имеют однотипные спектральные характеристики с широкой полосой примесного поглощения с максимумом на длине волны порядка 900÷1000 нм. На рис. 2 приведены спектры поглощения для тонкой пленки $Na_{0,3}WO_3$, конденсированной при температуре подложки, равной 473 К, при различных условиях.

Полученные пленки прозрачны в полосе 400÷460 нм и достаточно интенсивно поглощают на остальных частотах видимого диапазона, что и обуславливает голубой цвет α -ТП ОВБ на просвет. Отожженные на воздухе пленки становятся прозрачными. Спектральные характеристики обесцвеченных таким образом пленок имеют вместо одной широкой полосы примесного поглощения 3–5 полос очень малой интенсивности. Напрашивается вывод, что и широкая полоса поглощения для окрашенных пленок – окрашенных технологически – представляет из себя суперпозицию этих полос, которые проявляются при обесцвечивании тонких пленок. Таким образом, считая центры поглощения центрами окрашивания, мы должны признать существование, как минимум, трех типов центров окраски в α -ТП ОВБ. Так как интенсивность этих спектральных полос уменьшается при отжиге на воздухе, естественно связать уменьшение концентрации центров с внедрением O_2 в пленку.

Рис. 1. Спектры оптической плотности аморфных тонких пленок $Na_{0,3}WO_3$, конденсированных при температурах подложки: 1 – 373 К; 2 – 473 К; 3 – 573 К.

Рис. 2. Спектры оптической плотности аморфных тонких пленок $Na_{0,3}WO_3$, конденсированных при температуре подложки 473 К: 1 – отожженные на воздухе, 2 – электрохромно окрашенные после отжига на воздухе, 3 – отожженные на воздухе после отжига в вакууме, 4 – свеженапыленные, 5 – отожженные в вакууме, 6 – электрохромно окрашенные.

Для тонких пленок, окрашенных в процессе напыления в вакууме при давлении порядка $(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$ Па, центры окрашивания или, другими словами, центры примесного поглощения, связаны с вакансиями по кислороду. При отжиге на воздухе идет внедрение O_2 в пленку ОВБ, которая стремится теперь к субстехиометрическому состоянию, что подтверждается ростом сопротивления пленки в процессе отжига (был зафиксирован рост в 10^3 раз – на 3 порядка!). При этом идет обесцвечивание пленки. При окрашивании пленки в электрохимической ячейке в спектре ТП увеличивается интенсивность всех трех полос, имеющих в обесцвеченной пленке, с некоторым смещением их в коротковолновую область. Происходит слияние полос в одну широкую, но они еще достаточно идентифицируются. Естественно утверждать, что электрохимическое окрашивание имеет тот же характер, и ту же природу, и те же три типа центров поглощения, что и напыленные пленки. В ходе дальнейшей работы ставятся задачи исследовать, изменяется ли число типов центров поглощения в зависимости от: условий напыления тонких пленок; температуры подложки; скорости напыления; уровня щелочных металлов в бронзе (т.е. x в формуле M_xWO_3); легирования ТП.

Наше предположение о сложной структуре широкой полосы поглощения в α -ТП ОВБ находило литературное подтверждение. Так, Краевский и др. [4] утверждают, что спектры поглощения стекол Na -ВФС (ВФС – вольфрамфосфатные стекла) позволяют сделать вывод о том, что

они состоят, по крайней мере, из двух полос с максимумами, соответственно, вблизи ~ 1 мкм 0,65 мкм. В области менее 0,65 мкм, по-видимому, присутствует ещё одна полоса, которую не удалось выделить. По данным авторов, *Li*-ВФС, дают в спектрах поглощения три полосы с максимумами при $\lambda_1 \sim 1$ мкм (1,2 эВ), $\lambda_2 \sim 0,65$ мкм (1,4 эВ) и $\lambda_3 \sim 0,41$ мкм (3 эВ). Авторы связывают полосу поглощения $P_1 \sim 1$ мкм с катионами водорода, находящимися в октаэдрах WO_6 при технологически окрашенных пленках или внедренных туда при электрохромном окрашивании, а полосы $P_2 \sim 0,65$ мкм и $P_3 \sim 0,41$ мкм – с катионами лития, натрия, калия.

При рассмотрении спектров ионов переходных металлов, либо входящих в основу кристаллической решетки, либо являющихся примесными ионами в каком-то координационном соединении наряду с бесфононными линиями (БФЛ) чисто электронных переходов наблюдаются колебательные спутники БФЛ. При сильном электрон – фононном взаимодействии колебательные спутники сливаются в широкие полосы [5]. Следствием электрон – фононного взаимодействия является температурный сдвиг и уширение БФЛ. Их ширина при не слишком высоких температурах превосходит естественную ширину на несколько порядков.

В данной работе мы не будем подробно останавливаться на механизме центров окраски (т.е. поглощения). Во-первых, потому, что вопрос этот не тривиален и требует серьезной проработки тех моделей, что были предложены в литературе по электрохромному эффекту (ЭХЭ). Во-вторых, те данные, что получены нами в последнее время, ставят серьезные и интересные вопросы к широкораспространенной модели электрохромного окрашивания, как к интервалентному переносу. Общепринято считать, что в основе ЭХЭ лежит обмен электронов между одинаковыми ионами вольфрама разной валентности. Известны два взгляда на природу центров окраски электрохромных вольфрамовых бронз, образованных при внедрении катиона в структуру триоксида вольфрама. Считается, что ответственным за создание центров окраски является пятивалентный вольфрам [6]. В тоже время имеется предложение, что в этом принимает участие четырехвалентный вольфрам [7].

В этом случае модель предполагает, что центр окраски в аморфном WO_3 образован из системы, по крайней мере, двух соседних вольфрам-кислородных октаэдров и электрона. Ион кислорода, принадлежащий общей вершине этих октаэдров, по-видимому, частично окрашивается тем или иным ионом либо вовсе отсутствует (вакансия *O*). Электрон в рассматриваемой системе будет находиться в поле двух потенциальных ям сложной конфигурации, центрированных на ионах вольфрама. Переход с электрона на ион будет инициироваться фотоном с энергией, отвечающей

полосам поглощения в спектре ЭХМ. Такова общепринятая схема для моделей окрашивания вольфрамовых соединений. Схема это далека от завершения и, кроме того, сами авторы не исключают возможности другого механизма, а именно – вакансионного по типу F -центров в галогенидах щелочных металлов.

Влияние вакансий по кислороду на окрашивание пленок, рассмотренные выше, на примере спектров аморфных тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз, полученных нами, однозначно указывает на то, что модель центров поглощения в ОВБ должна важнейшим составным элементом содержать именно вакансии кислорода.

Высказанные выше предположения о сложном строении полосы примесного поглощения в α -ТП ОВБ находят свое подтверждение в ряде работ. На основе интервалентного механизма были выделены три полосы (в порядке возрастания энергии): (1) внутrigрупповая интервалентная полоса, соответствующая переносу электрона между ионами вольфрама, принадлежащими двум из трех октаэдров; (2) междугрупповая интервалентная полоса (перенос электрона между ионами вольфрама двух соседних групп, соединенных вершинами) и (3) внутрицентровая полоса. Предстоит исследовать вопрос, в какой мере эта интерпретация многополосности в спектре применима и для α -ТП ОВБ, полученных нами.

При исследовании оптических спектров α -ТП $Na_{0,3}WO_3$ получен сдвиг примесной полосы поглощения после отжига пленок в вакууме, при этом $\lambda_{max} \sim 1000$ нм. Выросла интенсивность поглощения в этом диапазоне. Предстоит исследовать этот сдвиг и предложить физическую модель, объясняющую его. Безусловно, рассмотрение физического механизма сдвига примесной полосы поглощения, да и всего механизма этого поглощения в наших пленках, невозможно без учёта межфазных явлений, таких как адсорбция газов и воды при отжиге на воздухе и десорбция их в вакууме; диффузия этих же газов и щелочных металлов; и ряд других, которые, в конечном счете, определяют оптические, фотоэлектрические и кинетические характеристики тонких пленок. Это хорошо подтверждают результаты исследований температурной зависимости удельной электропроводности в α -ТП ОВБ [8].

Общепризнанная точка зрения на электрохромный эффект как на электрохимический процесс, в основе которого лежит инжекция электронов и протонов из противоположных контактов электронного устройства (ЭХУ) имеет, к сожалению, малое количество экспериментальных и теоретических работ, подтверждающих эту модель или хотя бы разрабатывающих отдельные детали этой модели. Но без подобных разработок не может быть жизненна ни сама модель, ни, тем более, попытка создания конкурентоспособных технологий ЭХУ на основе такой модели.

Безусловно, процессы электрохромного окрашивания в значительной мере определяются либо ионно-зарядовым упорядочением, либо электронно-зарядовым упорядочением, либо совокупностью этих процессов [9]. То, что процессы ионного или электронного разупорядочения (или упорядочения) играют существенную роль в возникновении электрохромной чувствительности, следует из известного экспериментального факта. Тонкие аморфные пленки, скажем, натрий-вольфрамовой бронзы $Na_{0,3}WO_3$ и калий-вольфрамовой бронзы $K_{0,3}WO_3$ [2], конденсированные в оптимальных технологических условиях, обладают сразу после конденсации способностью к электрохромному окрашиванию и никаких иных воздействий или циклических обработок, так называемых «тренировок» не требуют. В то же время, получаемые из расплава монокристаллы $Na_{0,3}WO_3$ и $K_{0,3}WO_3$ имеют недостаточную электрохромно-чувствительную поверхность и для обретения электрохромной чувствительности требуют циклической обработки в анодном режиме (потенциал на монокристалле меняется от «нуля» до некоторого положительного значения) в однонормальном растворе серной кислоты. Принято считать, что анодная обработка удаляет ионы щелочного металла из протяженных пустот решетки натрий-вольфрамовой и калий-вольфрамовой бронз на глубины $10^{-8} \div 10^{-7}$ м. В исходном состоянии, т.е. сразу после кристаллизации из расплава и охлаждения, монокристаллы имеют высокую электронную проводимость, по крайней мере, в приповерхностном слое. Считается, что данная проводимость обусловлена электронами, отданными щелочным металлом в $5d$ -зону проводимости вольфрама и свободные электроны локализуется на атомах вольфрама, понижая его степень окисления. Эта модель, тем не менее, внутренне противоречива, так как металлическая проводимость обусловлена делокализованными, а не локализованными электронами, которые для перескока из одного локализованного состояния в другое требуют энергии активации [10].

Если исходить из позиции, что аморфное состояние является более общим состоянием [11], чем состояние монокристаллическое, что в значительной мере востребовано результатами многих экспериментальных исследований, то при построении физической модели электрохромного эффекта необходимо идти от аморфных тонких пленок к массивным монокристаллическим материалам.

3. Заключение

В данной работе предпринимается попытка связать электронные и оптические характеристики с концентрацией в приповерхностном слое, ответственном за окрашивание протонов и диспропорционированных ионов

вольфрама. Отличие в спектральных характеристиках состоит в том, что у пленок, конденсированных при 473 К и 573 К интенсивность пика примесного поглощения значительно выше чем у пленок с температурой подложки $T_s = 373$ К. Это однозначно указывает на зависимость от условий формирования аморфных тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз тетрагональной структуры состава $Na_{0,3}WO_3$. Оптические и кинетические свойства тонкопленочных электрохромных материалов очень тесно взаимосвязаны, поэтому знание их необходимо для выработки работающих электрохромных устройств в конкретных электрохромных системах.

Библиографический список:

1. Handbook of thin film technology / ed. by L.I. Maissel, R. Glang. – New York: McGraw-Hill, 1970. – 1200 p.
2. **Хуболов, Б.М.** Получение и исследование оптических свойств калий-вольфрамовых бронз гексагональной структуры / Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов, А.М. Багов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 656-664. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.656.
3. **Хуболов, Б.М.** Структура и морфология аморфных тонких пленок оксидных натрий-вольфрамовых и калий-вольфрамовых бронз / Б.М. Хуболов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 6. – С. 78-84.
4. **Краевский, С.Л.** Электронно-ионные процессы в электрохромных стеклах / С.Л. Краевский, Т.Ф. Евдокимова, В.Ф. Солинов, Э.В. Шишменцева // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – № 3. – С. 326-330.
5. **Свиридов, Д.Т.** Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. – М.: Наука, 1976. – 267 с.
6. **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.
7. **Donnadieu, A.** Structure, optical and electrooptical properties of polycrystalline WO_3 and MO_3 thin films prepared by chemical vapor deposition / A. Donnadieu, D. Davazoglou, A. Abdellaoui // Thin Solid Films. – 1988. – V. 164. – P. 333-338. DOI: 10.1016/0040-6090(88)90158-7.
8. **Хуболов, Б.М.** Исследование температурной зависимости проводимости в тонких пленках натрий-вольфрамовых бронз / Б.М. Хуболов, Х.Б. Хоконов, В.П. Подлинов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 2. – С. 88-93.
9. **Фотиев, А.А.** Термодинамика и разупорядочение оксидных ванадиевых бронз // А.А. Фотиев, Ю.Д. Третьяков, П.Я. Новак и др. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – 129 с.
10. **Валеева, А.А.** Вероятность кластеров в упорядоченном монооксиде титана TiO_x в зависимости от параметров дальнего порядка / А.А. Валеева, А.А. Ремпель // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 88. – Вып. 3. – С. 203-207.
11. **Лифшиц, И.М.** Введение в теорию неупорядоченных систем / И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. – М.: Наука, 1982. – 358 с.

References:

1. *Handbook of thin film technology*, ed. by L.I. Maissel, R. Glang. New York, McGraw-Hill, 1970, 1200 p.
2. Khubolov B.M. Poluchenie i issledovanie opticheskikh svoystv kalij-vol'framovykh bronz geksgonal'noj struktury [Optical characteristics of thin films of potassium-tungsten bronzes], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2018, issue 10, P. 656-664. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.656. (In Russian).
3. Khubolov B.M. Struktura i morfologiya amorfnykh tonkikh plenok oksidnykh natrij-vol'framovykh i kalij-vol'framovykh bronz [Structure and morphology of amorphous thin films of oxide sodium-tungsten and potassium-tungsten bronzes], *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovan* [Journal of Surface

- Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*], 2005, no. 6, pp. 78-84. (In Russian).
4. Kraevsky S.L., Evdokimova T.F., Solinov V.A., Shishmentseva E.V. Elektronnoionnye protsessy v elektrokromnykh steklakh [Electron-ion processes in electrochromic glasses], *Fizika i khimiya stekla* [The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry], 1978, vol. 4, no. 3, pp. 326-330. (In Russian).
5. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Yu.F. *Opticheskie spektry ionov perekhodnykh metallov v kristallakh* [Optical spectra of transition metal ions in crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 267 p. (In Russian).
6. Faunen B.V., Krendell R.S. *Elektrokromnye displei na osnove WO₃* [Electrochromic displays on the basis of WO₃], Displays, ed. by Zh.M. Pankov. Moscow, Mir Publ., 1982, pp. 228-266 (In Russian).
7. Donnadiu A., Davazoglou D., Abdellaoui A. Structure, optical and electrooptical properties of polycrystalline WO₃ and MO₃ thin films prepared by chemical vapor deposition // Thin Solid Films, 1988, vol. 164, pp. P. 333-338. DOI: 10.1016/0040-6090(88)90158-7.
8. Khubolov B.M., Khokonov Kh.B., Podlinov V.P. Issledovanie temperaturnoj zavisimosti provodimosti v tonkikh plenkakh natrijvol'framovykh bronz [Temperature dependence study of conductivity in thin films of sodium-tungsten bronze], *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovan* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2003, no. 2. pp. 88-93. (In Russian).
9. Fotiev A.A., Tretiakov Yu.D., Novak P.Ya. et al. *Termodinamika i razuporyadochenie oksidnykh vanadievnykh bronz* [Thermodynamics and disorder of oxide vanadium bronzes]. Sverdlovsk, Ural Branch of the Academy of Sciences USSR Publ., 1988, 129 p. (In Russian).
10. Valeeva A.A., Rempel A.A. Cluster probabilities in ordered titanium monoxide TiO_x as functions of the long-range order parameters, JEPT Letters, 2008, vol. 88, issue 3, pp. 172-177. DOI: 10.1134/S002136400815006X.
11. Lifshits I.M., Groedeskool S.A., Pastur L.A. *Vvedenie v teoriyu neuporyadochennykh sistem* [Introduction to the theory of disordered systems]. Moscow, Nauka Publ., 1982, 358 p. (In Russian).

Original paper

OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS THIN FILMS OF SODIUM-TUNGSTEN OXIDE BRONZES

B.M. Khubolov

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.430

Abstract: The spectral dependences were measured of the optical density of amorphous thin films of sodium-tungsten oxide bronze of the tetragonal structure and the composition $Na_{0.3}WO_3$, condensed on glass substrates, thermostated at temperatures of 373, 473 and 573 K, as well as annealed in air vacuum, and electrochromically colored. The optical density D , which is proportional, as is known, to the absorption coefficient, was chosen as the studied optical characteristic. Spectral measurements of films deposited on substrates in the temperature range of 373, 473 and 573 K showed the same type of spectral characteristics, with a peak of the exciton absorption in the near ultraviolet. The band of minimum absorption lies in the wavelength range of 400÷460 nm, while that of the impurity absorption is a wide band in the region of 650÷1000 nm with a maximum in the range of 900÷1000 nm. This spectral characteristic determines the blue-blue color of a thin film in transmission. The study of the optical properties of thin films of sodium-tungsten bronzes is an urgent problem.

Keywords: sodium tungsten bronze, thin film, monocrystal, electrochromic effect, optical density, spectral characteristics.

Хуболов Борис Магометович – 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/revise: 04.10.2021; принята/accepted 11.10.2021.