

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Б.М. Хуболов<sup>1</sup>, В.П. Подлинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ), Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский федеральный университет (СКФУ), Россия, 355029, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2  
e-mail: [boris\\_khubolov@rambler.ru](mailto:boris_khubolov@rambler.ru), [boris\\_khubolov@mail.ru](mailto:boris_khubolov@mail.ru)

## OPTICAL CHARACTERISTICS OF AMORPHOUS THIN FILMS OF CESIUMTUNGSTEN BRONZES

B.M. Khubolov<sup>1</sup>, V.P. Podlinov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kabardino-Balkarian State University n.a. Kh.M. Berbekov (KBSU), 173 Chernyshevskogo str., Nalchik, 360004 Russia;

<sup>2</sup>North-Caucasus Federal University (NCFU), 2 Kulakova str., Stavropol, 355029 Russia  
e-mail: [boris\\_khubolov@rambler.ru](mailto:boris_khubolov@rambler.ru), [boris\\_khubolov@mail.ru](mailto:boris_khubolov@mail.ru)

Проведены спектральные исследования зависимости оптической плотности аморфных тонких пленок цезийвольфрамовой бронзы от длины волны падающего излучения.

The results of spectral studies of dependence of the optical density for amorphous thin films of cesiumtungsten bronzes on the wavelength of the incident radiation have been presented.

Спектры поглощения неорганических координационных соединений, к которым относятся монокристаллы и аморфные тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз ( $\alpha$ -ТП ОБ), и в том числе полученные нами тонкие пленки цезийвольфрамовой бронзы  $Cs_xWO_3$ , являются инструментом исследования электронной структуры этих соединений. Вид спектров поглощения определяется конфигурацией  $d$ -иона, его валентностью и координацией, что требует структурных данных. Необходимым шагом в интерпретации подобных оптических спектров является также построение теоретической модели электронной структуры материала на основе полуэмпирических методов теории молекулярных орбиталей. Поэтому, в любом случае, необходим первый оценочный шаг в виде спектра поглощения или схемы рассчитанных уровней энергии.

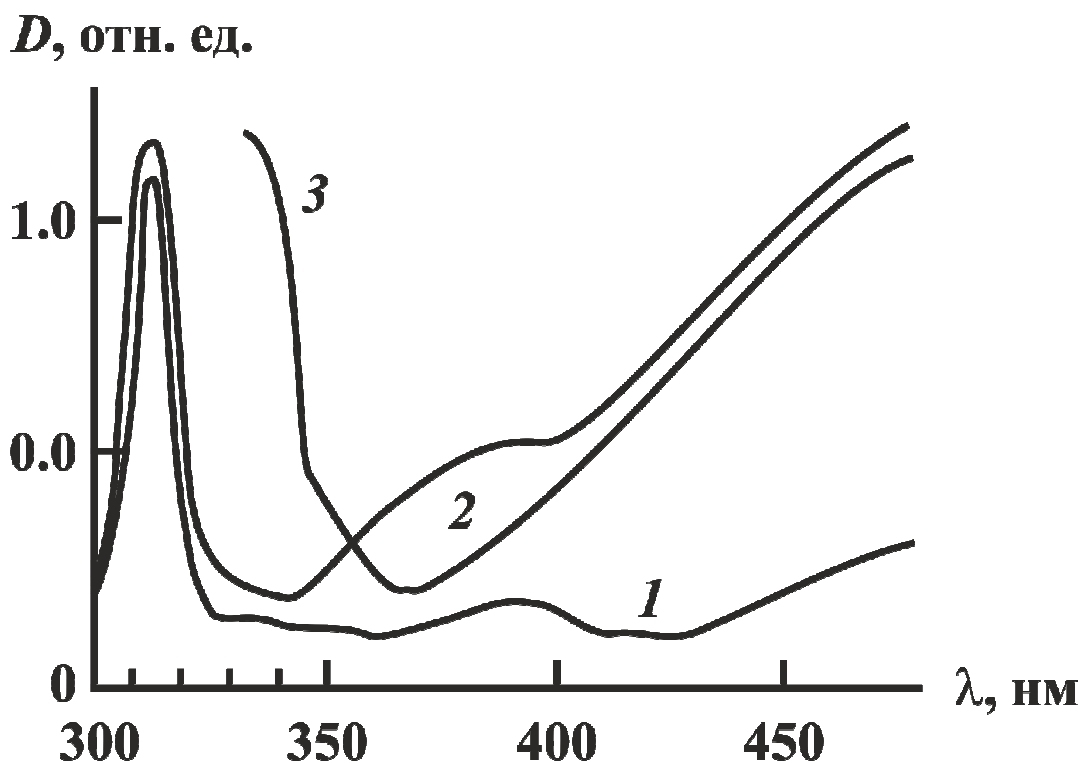
Как отмечалось выше, аморфные ТП  $Cs_xWO_3$ , предназначенные для оптических измерений, получали вакуумной конденсацией в остаточной атмосфере  $(1-5) \times 10^{-5}$  Па на термостатированные при температурах 373-573К стандартные стеклянные планшайбы, применяемые для входных окон видиконов и имеющие тонкую проводящую пленку оксида индия, легированного оловом (ITO). Испарение порошка микрокристаллов  $Cs_xWO_3$  производилось его дозированной подачей на молибденовую ленту испарителя, нагретую пропусканием тока.

Измерение оптической плотности проводилось на спектрофотометре СФ-26 при комнатной температуре. В канале сравнения находилась стеклянная планшайба с тонкой пленкой ITO. Луч, выходящий из монохроматора, падал на поверхность пленки, а не стекла, т.е. на поверхность  $\alpha$ -ТП  $Cs_{0,3}WO_3$ . На первом этапе исследований нас интересовал общий качественный вид кривой, поэтому указанная методика была признана достаточной.

Кривая 1 на рис. 1 представляет типичную спектральную зависимость оптической плотности исходной неокрашенной аморфной тонкой пленки состава  $Cs_xWO_3$ . Кривая 2 на

рис. 1 представляет собой спектр окрашенной пленки  $Cs_{0,3}WO_3$ . Аморфная ТП ЦВБ, как и другие сложные оксиды вольфрама, допированные щелочными металлами, обладает электрохромным эффектом, поэтому может быть окрашена при токовом или полевым воздействии. В спектре оптической плотности неокрашенной пленки ЦВБ, предлагаемой нами в качестве фотокатода приборов ночного видения ультрафиолетового диапазона (ПНВ УФ) обнаружены полоса фундаментального поглощения в интервале длин волн 200-400 нм и две малоинтенсивные полосы поглощения в интервалах длин волн 600-750 нм и 900-1200 нм соответственно. В спектре окрашенной пленки ЦВБ в интервале длин волн 200-1200 нм имеются две полосы поглощения: первая – в области мягкого ультрафиолета, вторая – в ближней ИК области. Как уже сказано, полоса в УФ-области характеризует фундаментальное поглощение зона – зона. Экстраполяция длинноволнового фронта этой полосы дает оптическую ширину запрещенной зоны для  $\alpha$ -ТП примерно вблизи 3.25-3.35 эВ.

Коротковолновый фронт этой полосы обусловлен поглощением УФ в стекле планшайбы, поэтому не может быть достоверно определена полуширина и длина волны максимума перехода зона – зона. Необходимы измерения с планшайбой в канале, пропускающий ультрафиолет с 0.12 мкм. Хорошо регистрируемая длинноволновая граница полосы фундаментального поглощения определяет кривую спектральной эффективности фотокатода. Последняя лежит, как правило, на длинноволновой границе фундаментального поглощения так, как это иллюстрирует рис. 1.



**Рис.1** - Спектры оптической плотности неокрашенной и окрашенной аморфных ТП  $Cs_{0,3}WO_3$  (1 и 2, соответственно), а так же сложного оксида свинца  $A_xPbO$  (3) в области высоких частот

Фотоэлектроны, рожденные при поглощении электромагнитного излучения с диапазоном длин волн 230-380 нм, и будут являться теми электронами, которые, после ускорения приложенным внешним полем и размножения их в микроканальной пластине ПНВ, дадут в регистрирующем приборе того или иного типа изображение наблюдаемого объекта.

Нам представляется маловероятной модель поглощения свободными носителями. В связи с этим кривая 3 на рис. 1 воспроизводит типичный спектр  $\alpha$ -ТП сложного оксида свинца  $A_xPbO$ , где  $A = S, Se, \dots$ , конденсированной в сходных условиях на стеклянные планшайбы с ИТО. Оксид свинца в данном случае имеет проводимость  $\sigma \sim 10^{-10} \div 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Однако, наблюдается сходная интенсивная полоса поглощения в ближнем ИК-диапазоне, и относить ее к поглощению свободными носителями было бы логически противоречиво.

Как известно, в оптических спектрах соединений переходных металлов, в том числе и ЦВБ, содержащих ионы с незаполненной  $d$ -оболочкой как в виде примесей, так и в виде основных компонентов решетки, наблюдаются широкие и узкие полосы поглощения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра [1].

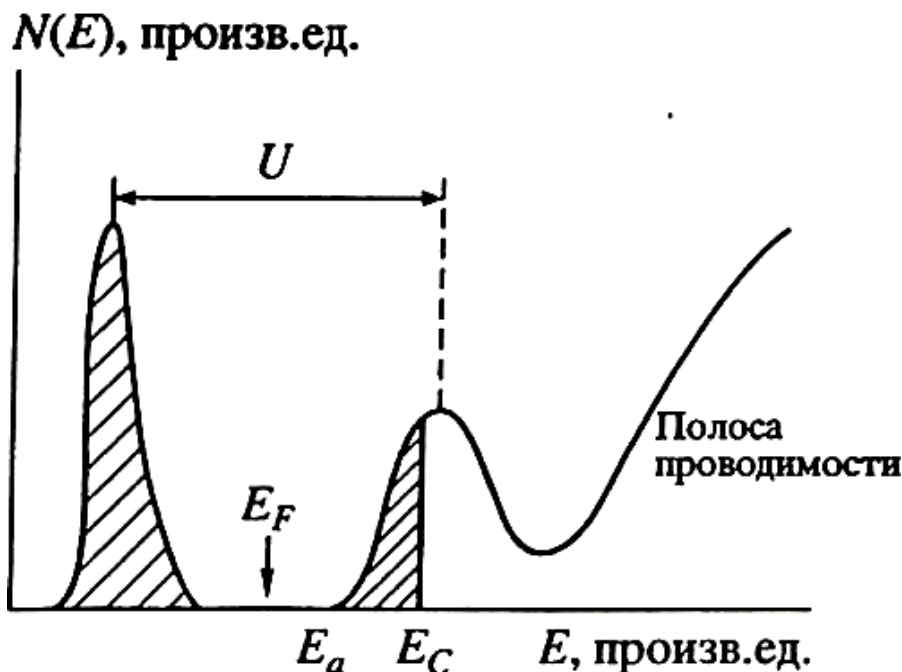
В первом приближении естественно связать полосу поглощения в интервале длин волн с переходом электрона между состояниями, возникающими при расщеплении в октаэдрическом поле основного состояния. При этом необходим учет особенностей поведения в поле лигандов иона вольфрама как  $5d$ -иона: более сильная ковалентность связи, наличие двух узлов у радиальной  $5d$ -функции, реализация приближения ( $j-j$ )-связи в соотношении между энергией стабилизации полем лиганда (ЭСЛ) и энергией спин-орбитального взаимодействия (ЭСОВ): либо ЭСЛ < ЭСОВ, либо ЭСОВ < ЭСЛ. Учет  $\Delta E$  - энергии межэлектронного отталкивания - при конфигурации  $5d^1$  не нужен. Спин-орбитальное взаимодействие для электронов  $d^n$ -конфигурации определяется параметром  $\xi$ . Для ионов  $5d$ -группы значения  $\xi$  должны соответствовать 2000-3000  $\text{см}^{-1}$ . Как известно, матрица энергии иона с конфигурацией  $d^n$  в поле кубической симметрии зависит от параметров Рака  $B$ ,  $C$ ,  $\Delta q$  (параметр  $A$  на взаимное положение полос  $d-d$  не влияет) и параметра  $\xi$ , учитывающего спин-орбитальное взаимодействие.

При рассмотрении спектров ионов переходных металлов, 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 [1]. Электрон-фононное взаимодействие проявляется также в уменьшении интегральной интенсивности БФЛ с ростом температуры. Этот факт может служить основой экспериментальной проверки природы электрохромно-индуцируемой полосы поглощения. Следствием электрон-фононного взаимодействия является температурный сдвиг и уширение БФЛ. Их ширина при не слишком высоких температурах превосходит естественную ширину на несколько порядков. И, наконец, следует учесть, что для подобных широких полос максимум полосы может быть смещен в коротковолновую область относительно частоты чисто электронного перехода на величину  $\Delta\omega = (\delta\Omega)^2 / \{16\omega_{\text{фон}} \ln 2\}$  для высоких температур и на величину  $\Delta\omega = (\delta\Omega)^2 / \{\delta\omega_{\text{фон}} \ln 2\}$  для низких температур (обозначения согласно работе [1]).

Детальная интерпретация экспериментальных данных по оптическим спектрам активированных кристаллов требует тщательного анализа эффектов электронно-колебательного взаимодействия. Для решения спектроскопического аспекта проблем по оптическим спектрам кристаллов, содержащих ионы группы платины, в которую входит вольфрам, необходимо установление и интерпретация схемы энергетических уровней этих ионов. Кроме того, изначально при интерпретации этих спектров необходимы структурные данные и кристаллохимическая информация о характере вхождения иона переходного металла в кристаллическую решетку, симметрии монокристаллов и локальной симметрии иона переходного металла. Более глубокое понимание оптических спектров дает детальное изучение электронной структуры не только самого парамагнитного иона и его лигандов, но и характера межатомных связей между лигандами и взаимодействия локальных примесных парамагнитных центров с лигандами и между собой, а также возможные изменения химического состава лиганда при внедрении ионов в решетку исследуемого материала. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования оптических спектров кристаллов, содержащих ионы с достраиваемой электронной  $d$ -оболочкой в виде активирующей примеси или координирующего иона лигандного кластера, показывают, что поглощение света в видимой, ближней УФ- и ближней ИК- областях спектра вызвано процессами, протекающими в этой незаполненной электронной оболочке. В этих спектрах поглощения наряду с узкими полосами полушириной  $\sim 0.1 \text{ см}^{-1}$ , объясняемыми  $d-d$ -переходами, имеются широкие полосы поглощения, связанные с теми же переходами, причем их полуширина 1000-3000  $\text{см}^{-1}$ . При смене кристаллической основы  $d-d$ -переходы могут смещаться на 100-5000  $\text{см}^{-1}$ . Эти смещения, естественно, объясняются теорией кристаллического поля (ТКП). Но ширина полос, форма полос и их интенсивность требуют особого рассмотрения и учета электронно-колебательного взаимодействия в таком локальном центре кристалла.

В настоящей работе уделяется внимание механизмам электронных переходов, обуславливающих полосы оптического поглощения в ближнем ИК-диапазоне, потому, что фактически ТП ЦВБ может быть основой и для мультиспектрального фотокатода. При рассмотрении интервалентных переходов электрона от иона  $\text{W}^{5+}$  к иону  $\text{W}^{6+}$  следует иметь в

виду, что соединения переходных металлов в состоянии  $d^0$  диамагнитны. В них имеется целиком заполненная полоса, образованная  $p$ -орбиталями кислорода, и сравнительно узкая пустая  $d$ -полоса, которая обычно лежит ниже  $s$ -полосы (для вольфрама  $6s$ ) и поэтому играет роль полосы проводимости. Когда появляются доноры (щелочные металлы, и в частности Cs), то избыточный электрон движется в полосе  $d$ , образуя полярон с большой массой или даже с активированной подвижностью. Энергетический спектр подобных частиц способен расщепляться, согласно Хаббарду, на две подполосы. Возможный вид плотности состояний в двух хаббардовских полосах представлен на рис. 2 [2].



**Рис.2** - Плотность состояний в двух хаббардовских полосах, когда энергия  $U$  расщепила примесную полосу (по данным [2]); заштрихованы андерсоновские локализованные состояния.  $E_F$  – энергия Ферми,  $E_C$  – край подвижности [2]

Это создает условия для возникновения электронного перехода из верхней полосы Хаббарда в полосу проводимости ЦВБ. Естественно, переход из андерсоновского локализованного состояния в распространенное отличается от электронного перехода распространенных состояний в полосу проводимости.

Попытка экспериментального обнаружения такого отличия выходит за рамки данной работы. Следует лишь упомянуть, что характер температурной зависимости проводимости  $\lg \sigma = f(1/T)$ , полученной нами для  $\alpha$ -ТП ЦВБ, оптический спектр которых исследовался, близок к прогнозируемой [2] зависимости для  $\lg \sigma$  в материалах с приведенным выше видом электронной плотности. Спектры оптической плотности  $\alpha$ -ТП ЦВБ, полученных при температурах подложки 373, 473 и 573К, коррелируют с данными по температурной зависимости проводимости  $\lg \sigma = f(1/T)$  этих же пленок в том плане, что энергия активации проводимости уменьшается с ростом температуры подложки. Для окрашиваемых  $\alpha$ -ТП ЦВБ зависимость  $\sigma$  от температуры и на переменном, и на постоянном токе не имеет металлического характера, что говорит об очень малом возможном вкладе электронов в зоне проводимости в регистрируемое поглощение.

Работа выполнена в рамках проекта СТАРТ ФОНДА СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 1306ГС1/21792

#### Список использованных источников:

1. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.И., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: «Наука». 1976. 267 с.
2. Мотт Н.Ф. Переходы металл – изолятор. М.: «Наука». 1979. 344 с.