

УДК 538.975:539.23

ОЛЬГА ЯКОВЛЕВНА БЕРЕЗИНА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
berezina@psu.karelia.ru

ЕЛЕНА ЛИОНОВНА КАЗАКОВА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
ekazakova@psu.karelia.ru

АЛЕКСАНДР ЛИОНОВИЧ ПЕРГАМЕНТ

доктор физико-математических наук, профессор кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
aperg@psu.karelia.ru

ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА СЕРГЕЕВА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
osergeeva@psu.karelia.ru

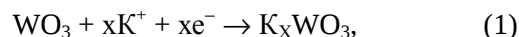
МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ СЛОЕВ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ВАНАДИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ВОДОРОДОМ И ВОЛЬФРАМОМ

Были исследованы свойства пленок V_2O_5 и VO_2 , полученных из геля V_2O_5 и легированных H и W. Показано, что при катодной поляризации пленка $V_2O_5 \times nH_2O$ меняет цвет с коричневого на красный. Наблюдаемый внутренний электрохромный эффект вызван перераспределением протонов внутри пленки. В пленках VO_2 , легированных W, в результате замещения ионов V^{4+} ионами W^{6+} происходит понижение температуры перехода металл–изолятор.

Ключевые слова: оксид ванадия, легирование, внутренний электрохромный эффект, переход металл–изолятор

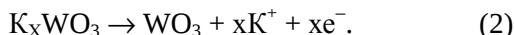
Фазы внедрения (бронзы, гидраты, легированные соединения) на основе оксидов переходных металлов (ОПМ) обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые определяются особенностями кристаллической и электронной структур этих соединений. Они проявляют свойства как основной матрицы оксидов, так и ионов или молекул интеркалатов, например смешанную электронно-ионную проводимость. Гидратированный оксид ванадия (или ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$) принадлежит именно к этому классу материалов, и интенсивное развитие исследований данных соединений в последнее время [2], [5], [10], [21], [27] связано в первую очередь с очевидными перспективами для прикладных разработок в различных областях физики, электроники и химической технологии. Электрохромные индикаторы и дисплеи, электронные переключатели и сенсоры, катоды литиевых батарей и ионоселективные мембраны, антистатические покрытия и проводящие резисты для электронно-лучевой литографии – вот далеко не полный перечень применений гидратированных ОПМ и композитных материалов на их основе [2], [5], [10], [19], [27], [28], [29], [31].

Явление электрохромизма в тонких пленках связано с реверсивными процессами инъекции или экстракции катионов (H^+ , Li, Na, K и др.) и электронов в пленке и заключается в обратимом изменении оптических свойств материала (светопропускания, цвета и т. д.) [8], [18], [19]. Электрохромным эффектом (ЭХЭ) обладают аморфные и кристаллические пленки предельных оксидов целого ряда переходных металлов, таких как W, Mo, V, Nb, Ti, Ni и др. Обычно для достижения ЭХЭ электрод с нанесенной на него окисной пленкой катодно поляризуют в электролите, содержащем протоны или одновалентные катионы щелочных металлов. Достаточно подробно ЭХЭ изучен в триоксиде вольфрама WO_3 . Электрохимический процесс при катодной поляризации можно представить как одновременный процесс переноса катиона (K^+) со стороны электролита в окисел и электрона от границы электрода – окисел согласно уравнению



где $0 < x < 1$. При этом цвет пленки меняется от бледно-серого до голубого или синего. Изменение полярности на противоположную по знаку

приводит оксид к первоначальному неокрашенному состоянию и может быть представлено обратной реакцией



Появление и исчезновение окраски связывают с процессами электродиффузии катионов, а электронный заряд обеспечивает компенсацию заряда диффундирующего катиона.

Реакции (1) и (2) представляют ЭХЭ как окислительно-восстановительную реакцию. Однако образование вольфрамовой бронзы K_xWO_3 подобно легированию вещества, тогда как в окислительно-восстановительной реакции на аноде или катоде происходит выделение вещества, объем которого зависит от длительности процесса. При росте K_xWO_3 объем фиксирован и равен объему WO_3 . Тот факт, что K_xWO_3 образует фазовое продолжение исходного материала, оказывает сильное влияние на динамику окрашивания. Окрашивание и обесцвечивание не являются симметричными явлениями. Окрашивание в основном регулируется свойствами границы раздела WO_3 – инжектирующий ионы контакт, тогда как обесцвечивание определяется переносом протонов в WO_3 .

Электрохромными свойствами обладают и другие ОПМ, например V_2O_5 [6], NiO [3], Nb_2O_5 [1]. Впервые ЭХЭ в поликристаллических пленках V_2O_5 , полученных термическим испарением, наблюдался нами [6]. В качестве электролита использовалась дистиллированная вода. В зависимости от количества электричества, прошедшего через ячейку, пленка меняла цвет с желтого на зеленый, голубой, синий и черный. Предполагается, что причина изменения окраски в пленках V_2O_5 связана с образованием водородно-ванадиевой бронзы ($H_xV_2O_5$). При этом часть атомов ванадия, соответствующая доле x внедрившихся атомов, переходит из пятивалентного в четырехвалентное состояние. Аналогично ЭХЭ в анодной окисной пленке пятиоксида ванадия при окрашивании сопровождается образованием $H_4V_2O_5$ [25]. Для пленок V_2O_5 , полученных магнетронным распылением [23], интеркаляция ионов Li^+ из безводного электролита приводит к смещению края поглощения в область больших энергий и появлению слабой полосы поглощения около $\lambda = 1,1$ мкм. Смещение края поглощения соответствует увеличению ширины запрещенной зоны от 2,27 эВ для V_2O_5 до 2,47 эВ для $Li_{0,86}V_2O_5$. Подобные результаты получены и в работе [17] для пленок V_2O_5 толщиной 0,1 мкм и концентрацией лития в окрашенном образце $Li_xV_2O_5$ $x = 0,78$. Однако для аморфных пленок V_2O_5 , полученных с помощью золь-гель технологии, наблюдался иной эффект [26]. Катодная поляризация пленки в литийсодержащем электролите приводила к уменьшению коэффициента пропускания (на 28 % для пленки толщиной 210 нм) (рис. 1). Пленка меняла цвет с желтого на коричневый, а состав окрашенной пленки соответствовал $Li_xV_2O_5$.

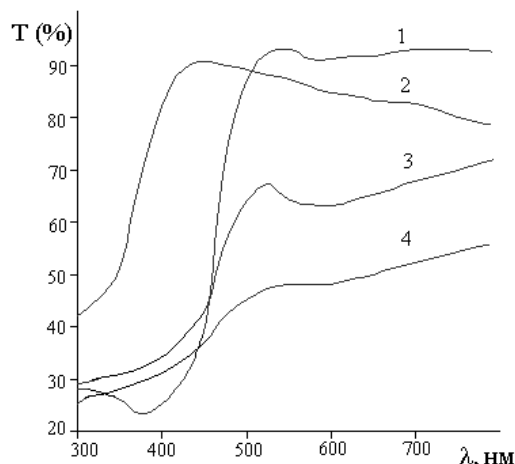


Рис. 1. Изменение спектральной зависимости коэффициента пропускания пленок V_2O_5 при электрохромном окрашивании (по данным [22] (1, 2) и [26] (3, 4)): 1, 3 – исходные пленки; 2, 4 – $Li_xV_2O_5$

Диоксид ванадия вызывает значительный интерес благодаря наблюдаемому в нем переходу металл–изолятор (ПМИ) [4], который заключается в резком обратимом изменении электрических и оптических свойств материала. В стехиометричных монокристаллах VO_2 ПМИ происходит при температуре $T_1 = 68$ °С. Важно подчеркнуть, что золь-гель технология получения пленок VO_2 отличается от других способов синтеза тонких пленок (вакуумное напыление, электрохимическое и термическое окисление и т. п.) [2], [24], [28] своей простотой, так как она не требует применения сложного технологического оборудования. Это является чрезвычайно важным в случае массового производства.

Тонкие пленки VO_2 нашли применение, например, в оптических затворах для импульсных лазерных генераторов, в энергосберегающих покрытиях для окон, в пленочных интерферометрах, используемых в качестве реверсивной голографической среды, оптических лимитеров, датчиков температуры, болометров, резистов для нанолитографии [4], [10], [13], [15], [22], [24], [28]. Изменение таких параметров ПМИ, как температура перехода, величина скачка сопротивления и коэффициента отражения, форма петли гистерезиса, является перспективным для практических применений. Например, пленки с широкой (15–20 °С) петель термического гистерезиса отражательной способности и маленькой протяженностью (4–6 °С) ее ветвей по температуре необходимы для создания узлов оптической памяти. Для создания оптического лимитера, наоборот, требуются пленки, имеющие узкую (3–5 °С) сильно протяженную по температуре (25–35 °С) петлю [11]. Достичь модификации параметров ПМИ можно легированием [2], [4], [5], [10], [11], [13], [15], [19], [24], [27], [28], [29], [31]. Кроме того, исследование влияния легирования на ПМИ в диоксиде ванадия имеет большое значение для понимания природы этого явления.

Для многих оксидов переходных металлов характерно явление электрического переключения, связанное с развитием токовых неустойчивостей в сильных электрических полях, приводящих к появлению на вольт-амперных характеристиках участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС). В пентаоксиде ванадия эффект переключения обусловлен образованием в процессе электроформовки канала, состоящего из VO_2 . Структуры металл/ V_2O_5 /металл с эффектом электрического переключения перспективны для использования их в качестве различных электронных устройств и чувствительных элементов сенсорных систем. Это определяется их малыми размерами и сэндвич-конфигурацией, совместимой с современной интегральной кремниевой технологией.

Введение примесей в эти соединения позволяет изменять их физические свойства, однако для пленок, изготовленных золь-гель методом, влияние примесей изучено недостаточно.

Задача настоящей работы заключалась в разработке золь-гель технологии получения тонких пленок гидратированного пентаоксида и диоксида ванадия, легированных вольфрамом и водородом, и исследовании влияния примеси на свойства полученных пленок.

1. МЕТОДИКА

Исходный водный раствор V_2O_5 -геля получали методом плавления [27]. Порошок пентаоксида ванадия плавляли в алуновом тигле в муфельной печи (температура плавления – 670 °С), расплав нагревали до 900 °С и выдерживали при данной температуре в течение одного часа. Полученный расплав быстро выливали в дистиллированную воду при комнатной температуре и размешивали. После отделения непрореагировавших частиц получали однородный гелеобразный раствор красно-коричневого цвета. Интеркаляционные соединения состава $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta} \times n\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0,01\text{--}0,12$) получали путем добавления порошка WO_3 в расплав пентаоксида ванадия за несколько минут до закали в дистиллированной воде.

Для получения пленок гидратированного пентаоксида ванадия гель наносили на подложку контактным способом (погружением или путем нанесения капли раствора из пипетки с последующим распределением по подложке) или центрифугированием [2], [10].

После нанесения геля образцы высушивались в течение 24 часов при комнатной температуре; при этом образуется пленка ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,6\text{--}1,8$). Свежевысохшие пленки имели цвет от темно-красно-коричневого (более толстые) до оранжевого или желтого (тонкие). С течением времени цвет толстых пленок меняется до желто-коричневого, а тонких – до желто-зеленого. Полученные пленки ксерогеля рентгеноаморфны и обладают слоистой структурой (слои V_2O_5 разделены слоями воды) [5], [10].

В качестве подложек при проведении оптических исследований в видимой области спектра использовали стеклянные пластинки (предметные стекла), которые перед нанесением геля обезжиривались при кипячении в водном растворе щелочи и тщательно промывались в дистиллированной воде. Для проведения оптических измерений в инфракрасном диапазоне использовались подложки из монокристаллического кремния (вырезанные из стандартных Si шайб, выпускаемых микроэлектронной промышленностью). Стеклянную и кремневую подложки гель хорошо смачивает, поэтому можно получать пленки на достаточно большой площади и различной толщины.

Исследование модификации гидратированного пентаоксида ванадия под действием электрического тока проводилось в следующих условиях. Пленки, нанесенные на стеклянную или ситалловую подложки, подвергались электрополевому воздействию на постоянном токе 10–20 мкА в течение 10–30 минут в двухэлектродной планарной системе; напряжение на системе составляло ~100 В при расстоянии между электродами ~1 мм. При пропускании тока через образец наблюдалось постепенное увеличивающееся красное пятно у катода, что позволяло визуально наблюдать процесс модификации. Для проведения ИК-спектроскопии модифицированной пленки окрашивание осуществлялось в сэндвич-структуре (Si / $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ / прижимной электрод), а сам прижимной электрод (Au) служил катодом.

В качестве основных методов исследования электрофизических свойств пленок ксерогеля пентаоксида ванадия использовались методика измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и измерение электропроводности. При исследовании ВАХ на постоянном токе использовался стабилизированный источник питания В1-13 с возможностью прецизионной установки силы тока (с точностью до 10^{-9} А) в диапазоне от 0 до 100 мА. Температурные зависимости сопротивления в диапазоне температур 50–380 К измерялись четырехзондовым методом, для чего был создан измерительный комплекс на базе персонального компьютера (ПК) и платы PCI-1800Н. Явление электрического переключения исследовалось с помощью характеристографа (осциллограф С1-83, на частоте 137 Гц) и автоматизированной установки на базе ПК, микроконтроллера PCI-1202 и специально разработанного программного обеспечения на LabView [11].

Оптические свойства пленок исследовались в видимом и ИК диапазонах частот. Исследование качественного состава пленок ксерогеля V_2O_5 методом ИК-спектроскопии было проведено на установке Specord M80 в интервале частот ν ($\nu = \lambda^{-1}$) от 400 до 4000 см^{-1} со спектральной шириной щели 8 см^{-1} [31]. Спектральная зависимость коэффициента пропускания τ в видимом диапазоне была получена на спектрофотометре СФ-46. Рабочий диапазон длин волн – 190–1100 нм. Измерения τ проводились в сравнении с пропусканием подложки (стекло).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Внутренний электрохромный эффект

Учитывая высокую ионную проводимость V_2O_5 -геля, сравнимую с электропроводностью супериоников или твердых электролитов, можно предположить, что электрические свойства этого материала (в достаточно сильных полях) будут в значительной степени обусловлены этим фактором. Предполагается возможность существенной модификации свойств материала при электрополовом воздействии в результате электромиграции протонов.

Типичная ВАХ сэндвич-структуры с прижимным электродом представлена на рис. 2. На ВАХ можно выделить четыре участка. Участок 1 соответствует омической зависимости $I(U)$. На участке 2 наблюдается неустойчивость напряжения при заданном токе. При этом пленка под катодом окрашивается: появляется красное пятно. На участке 3 наблюдается отклонение от линейной зависимости $I(U)$. Дальнейшее увеличение тока (участок 4) либо приводит к пробое пленки, либо происходит электроформовка низкоомного канала с S-образной вольт-амперной характеристикой.

Омическая зависимость как для планарной структуры, так и для сэндвич-структуры наблюдается при токах, меньших некоторого критического значения $I_{кр}$ (~ 10 мкА). Дальнейшее увеличение тока сопровождается, как уже было сказано, появлением красного пятна под катодом (рис. 3), размеры которого увеличиваются с течением времени. После снятия приложенного напряжения пятно сохраняется некоторое время и исчезает при приложении напряжения противоположной полярности. Это явление мы назвали «внутренним» электрохромным эффектом, так как в отличие от обычного ЭХЭ оно наблюдается без контакта пленки с электролитом.

Время появления пятна, скорость роста пятна, контраст зависят от толщины и возраста пленки. Наиболее наглядно данный электрохромный эффект проявляется для пленок с исходным желтым или желто-зеленым цветом. Окрашенное пятно может сохраняться достаточно длительный промежуток времени (от нескольких часов до нескольких месяцев), который зависит от величины заряда, протекающего при окрашивании ($q = I \cdot t$). По аналогии с обычным ЭХЭ мы предполагаем, что при внутреннем ЭХЭ в электрическом поле происходит увеличение концентрации протонов около катода, но не в результате внедрения их извне (то есть из электролита), а из-за перераспределения внутри пленки.

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента пропускания от длины волны. Видно, что при окрашивании наблюдаются сдвиг края поглощения в длинноволновую область спектра и увеличение пропускания. При этом оптическая шири-

на запрещенной зоны E_g уменьшается (от 2,28 до 2,22 эВ) (рис. 4б). Так, для пленки толщиной $d = 4$ мкм при токе $I = 10$ мкА и времени окрашивания $t = 10$ мин диаметр окрашенного пятна $D = 2$ мм. Отметим, что несмотря на незначительные изменения E_g ($\sim 0,1$ эВ), визуальный оптический контраст достаточно высок (рис. 3). Цвет пленки изменялся от желто-зеленого или желто-коричневого (в зависимости от d) до красного или темно-пурпурного. Это связано с тем, что при окрашивании происходит не только сдвиг края, но и значительное уменьшение поглощения (увеличение пропускания) в красной области спектра (рис. 4а).

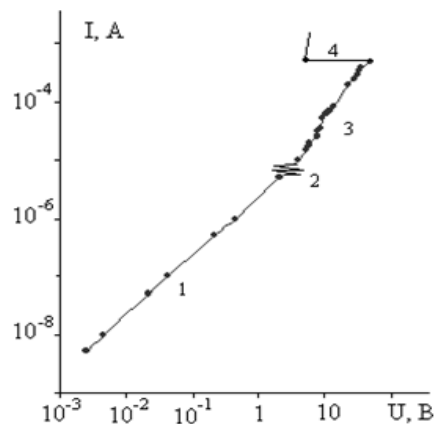


Рис. 2. ВАХ сэндвич-структуры $Au / V_2O_5 \times nH_2O /$ прижимной электрод

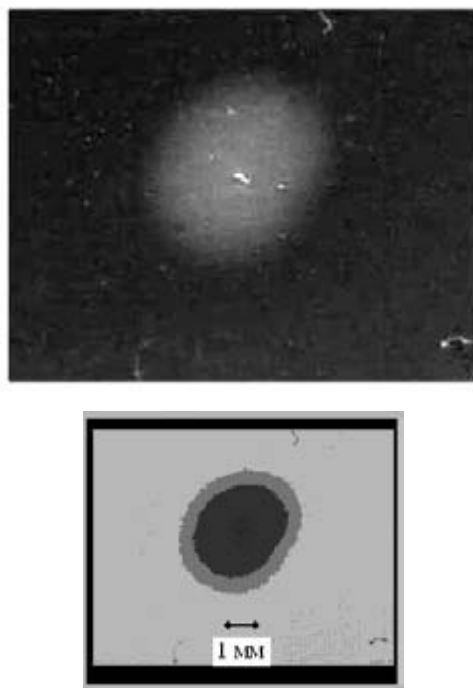


Рис. 3. (а) Фотоизображение окрашенной ($d = 8,4$ мкм, $I = 20$ мкА) области пленки ксерогеля V_2O_5 на стеклянной подложке при 10-кратном увеличении (в цвете – on-line). (б) Черно-белое изображение того же пятна, демонстрирующее контраст

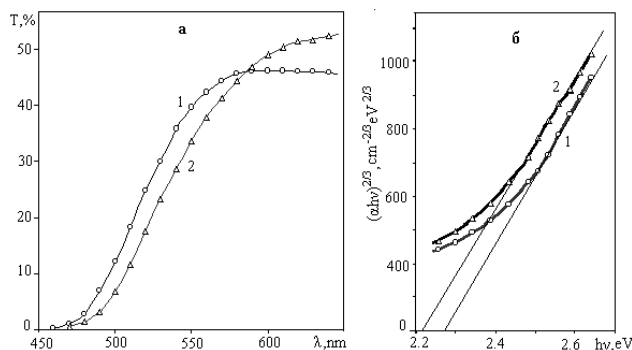
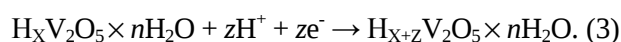


Рис. 4. Модификация оптических свойств V_2O_5 -геля при внутреннем электрохромном эффекте:

1 – исходная пленка, 2 – после электрополевого воздействия ($I = 8$ мкА, $t = 10$ мин); (а) экспериментальный спектр пропускания и (б) коэффициент поглощения в координатах, соответствующих прямым запрещенным переходам

Поскольку собственное поглощение в гидратированном пентаоксиде ванадия (как и в V_2O_5) обусловлено $O2p \rightarrow V3d$ переходами, небольшая модуляция E_g связана, по-видимому, с некоторым искажением ванадий-кислородных полиэдров в структуре $V_2O_5 \times nH_2O$. Как известно, величина ширины запрещенной зоны E_g в V_2O_5 весьма чувствительна к такого рода искажениям [24]. Отметим, что при стандартном ЭХЭ (когда катионы H^+/Li^+ инжектируются из электролита) в аморфном V_2O_5 изменение цвета происходит от желтого к зеленому и синему [3], [6]. Также меняется цвет пленки ксерогеля V_2O_5 при фотоинжекции водорода [7]. Только по данным [26] поляризация аморфной пленки V_2O_5 в Li^+ содержащем электролите приводит к смещению края поглощения в сторону больших длин волн (рис. 1).

Для выяснения механизма модификации оптических свойств V_2O_5 -геля были проведены исследования структуры и электрофизических свойств модифицированных пленок. В ходе исследования проводимости окрашенных пленок на переменном токе [9] выяснилось, что в результате катодной поляризации наблюдается увеличение в несколько раз ионной составляющей проводимости σ_i пленок V_2O_5 -геля. Данный факт подтверждает наше предположение о том, что при электрохромном окрашивании происходит локальное увеличение концентрации протонов около катода. Известно, что в структуре гидратированного пентаоксида ванадия имеются ионы водорода как в квазисвободном состоянии (H^+ или H_3O^+), так и в составе групп H_2O [16], [27], поэтому химическая формула гидратированного пентаоксида ванадия может быть записана как $H_xV_2O_5 \times nH_2O$ с $x = 0,3-0,4$ при $n = 1,6-1,8$, то есть соединение, по сути дела, представляет собой поливанадиевую кислоту [16]. Увеличение концентрации протонов около катода под действием электрического поля можно описать следующей реакцией (по типу реакции (1)):



Электроны для обеспечения электронной-тральности поступают в пленку из внешней цепи через металлический электрод. Величину избытка концентрации протонов z в окрашенных пленках можно оценить, зная величину прошедшего заряда (при условии стопроцентной эффективности реакции (3)) и диаметр D окрашенного участка:

$$z = \frac{4It\mu}{q\rho\pi D^2dN_A}, \quad (4)$$

где $\mu = 214$ г/моль – молекулярная масса $V_2O_5 \times 1,8H_2O$, $\rho = 3,09$ г/см³ – плотность пленки, N_A – число Авогадро, I – величина силы тока, t – время окрашивания, d – толщина пленки, q – заряд иона H^+ (и It/q – общее число избыточных ионов водорода). Для одного из образцов $D \approx 5$ мм, $d = 8,4$ мкм, $I = 20$ мкА (рис. 3), при времени окрашивания $t = 30$ мин вычисленная по формуле величина z составила $\sim 0,17$. Для разных образцов и разных схем (сэндвич или планарная структура) z получается порядка 0,1–0,5. Такие значения z вполне допустимы. Для сравнения отметим, что, например, при электрохромном окрашивании анодного оксида ванадия эта величина составляет порядка 4, то есть состав окрашенной пленки $H_4V_2O_5$ [25].

Сравнение ИК-спектров исходной и окрашенной пленок (рис. 5) позволяет говорить об увеличении концентрации воды в пленке при электрохромном окрашивании (например, в результате реакции соединения H^+ с дефектом $V-OH$). Для окрашенного образца наблюдается более интенсивное поглощение в области 2800–3600 см⁻¹ (валентные колебания молекул воды) и увеличение поглощения около 1600 см⁻¹ (деформационные колебания H_2O). Причем пики поглощения в области 500–760 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей $V-O$, практически не изменяются. Также в ИК-спектре окрашенной пленки появляется пик на 1740 см⁻¹, который может быть отнесен к колебаниям в H_3O^+ [16].

Особого внимания заслуживает пик на частоте ~ 2000 см⁻¹ (рис. 5б). В спектрах V_2O_5 -геля, как и чистого пентаоксида ванадия и воды, поглощение в области ~ 2000 см⁻¹ отсутствует: в литературе почти нет данных по этому вопросу (за исключением двух работ [20], [30]). В [30] в ИК-спектре пропускания гибридного материала на основе V_2O_5 -геля и (поли)-этиленгликоля также наблюдалась слабая линия в области 1900–2000 см⁻¹, а в [20] исследовался ИК-спектр отражения систем V_2O_5 /окисел (SeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3), и линия в области ~ 2030 см⁻¹ приписывается обертоном с удвоением частоты колебаний $V=O$ (1010–1020 см⁻¹). В нашем экспериментальном спектре (рис. 5) даже на фоне сильной интерференции видно, что в этой области имеется значительное поглощение, которое увеличивается при окрашивании. Более точ-

но интенсивность этой линии можно оценить из выделенного спектра коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ (рис. 5б). Она составляет $\alpha \sim 50\text{--}100\text{ см}^{-1}$, что несколько меньше интенсивности основных линий воды ($\alpha \sim 300\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и V_2O_5 ($\alpha \sim 1500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). Отметим, что в большинстве работ по ИК-спектроскопии V_2O_5 -геля эта область частот ($1600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) вообще не исследуется (по крайней мере, не приводится на экспериментальных кривых), так как основное внимание уделяется диапазонам $< 1000\text{ см}^{-1}$ (фононные моды и колебания V-O связей), $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ и $> 3000\text{ см}^{-1}$ (колебания H_2O).

Появление в ИК-спектре линии в районе $\nu = 2000\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ может быть вызвано целым рядом причин, среди которых отметим следующие: 1) наличие посторонних примесей (углерода из непрореагировавших карбонатов в исходном порошке V_2O_5 или органических загрязнений, кремния из подложки); 2) вклад коллективных (плазмонных, поляронных) колебаний; 3) учитывая наличие водорода в исследуемых образцах, можно предположить, что эта линия обусловлена колебаниями V-H ($1800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ для различных металло-гидратных комплексов [13]).

Как показано в [10], наиболее вероятным представляется третий из перечисленных выше вариантов, то есть то, что пик при $\nu = 2000\text{ см}^{-1}$ обусловлен колебаниями связей V-H. Отметим, что в идеальной структуре V_2O_5 -геля таких связей нет: водород непосредственно связан с атомами кислорода H_2O или V_2O_5 -каркаса. Однако в метастабильной фазе $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ избыток (x) водорода может быть связан с V, образуя своего рода дефекты V-H в «идеальной решетке» V-OH₂. Тогда колебания таких дефектов должны проявляться в виде локальных мод, подобно локальным колебаниям U-центров в кристаллах. Например, локальная мода примеси водорода в решетке KCl дает пик поглощения при $\nu = 500\text{ см}^{-1}$ ($\alpha = 12\text{ см}^{-1}$ для $N_{\text{H}} = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$) [27]. Для случая $M' \ll M$ (M' – масса замещающего атома) частота локального колебания дается выражением [27]:

$$\nu = \nu_m(M/2M')^{1/2}, \quad (5)$$

где ν_m – характерная частота невозмущенной системы. В нашем случае ν_m (соответствующая V-OH₂ колебаниям в геле) может лежать в широком диапазоне частот: $300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (внешние – то есть веерные, крутильные, маятниковые и т. п. – колебания M-OH₂ [14], [17]). В частности, по данным [33], один из этих типов колебаний проявляется в гидратированном оксиде ванадия при $\nu = 711\text{ см}^{-1}$. Положив в (5) $\nu_m \sim 700\text{ см}^{-1}$ и $M/M' = 18$ (отношение массы H_2O к массе протона), получим как раз $\nu = 2100\text{ см}^{-1}$. Отметим, что интенсивность этой линии может быть значительно усилена за счет резонанса с обертоном $\nu(\text{V=O})$ (2030 см^{-1}) [10].

Основной вывод из всего вышесказанного заключается в том, что данная линия с $\nu_0 = 1970$

$\pm 50\text{ см}^{-1}$ (рис. 5) связана, скорее всего, с наличием в пленке избыточного (то есть не входящего в состав воды) водорода. Если это так, то увеличение интенсивности этой линии при электрохромном окрашивании свидетельствует о соответствующем увеличении концентрации связей V-H и, следовательно, общего содержания H (то есть x в формуле $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, идентификация ИК-спектров исходной и окрашенной пленок позволяет говорить об увеличении концентрации воды и ионов водорода в окрашенной пленке. Этот факт подтверждается и исследованиями с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). В [10], [31] показано, что кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ исходной и окрашенной пленок качественно полностью идентичны, однако первый максимум на кривой для окрашенной пленки смещен относительно исходного образца в сторону меньших значений модуля дифракционного вектора s. По положению первого пика определяется величина межслоевого расстояния в ксерогеле V_2O_5 , которое при окрашивании увеличивается от 11,3 до 11,5 Å для образца толщиной 3 мкм при следующем режиме окрашивания: $I = 20\text{ мкА}$, $t = 60\text{ мин}$ [10].

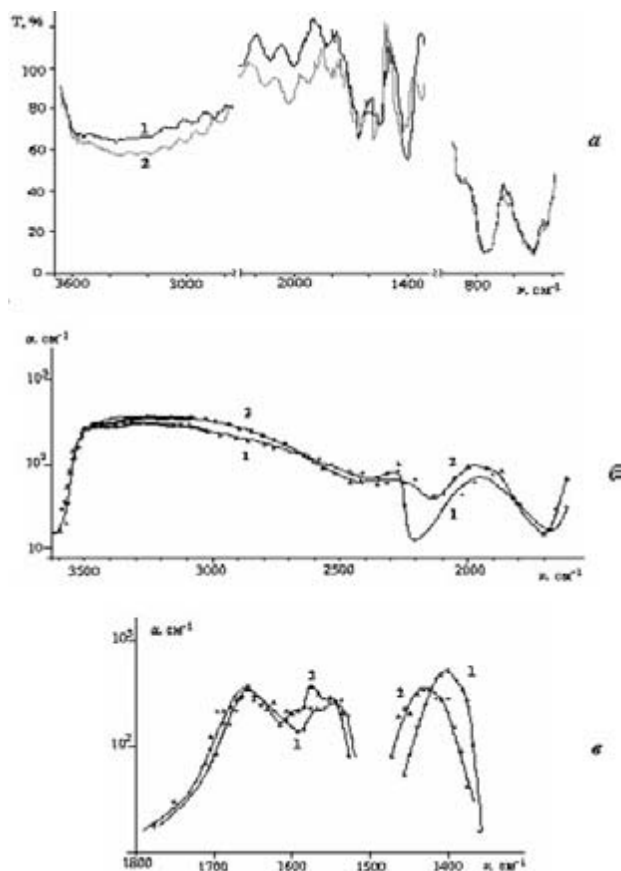


Рис. 5. (а) ИК-спектр исходной (1) и модифицированной (окрашенной) (2) пленок. (б, в) Дисперсия коэффициента поглощения исходной (1) и модифицированной (2) пленок

Суммируя основные результаты, представленные в данном разделе, можно сказать, что внутренний электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия, наблюдаемый при катодной поляризации без контакта пленки с электролитом, возникает в результате электромиграции протонов в электрическом поле и увеличения их концентрации в окрашенной области. Это приводит к увеличению количества воды и как следствие – к увеличению межслоевого расстояния в окрашенной пленке. Модификация оптических свойств при локальном легировании водородом («внутреннем» ЭХЭ) проявляется визуально как изменение цвета пленки с желто-коричневого (желто-зеленого) на красный.

2.2. Влияние примеси вольфрама на свойства пленок оксидов ванадия
Как показали РСА-исследования, исходные ксерогели гидратированного пентаоксида $V_2O_5 \times nH_2O$ имеют квазиоднородную слоистую структуру, подобно полимерам: слои оксида ванадия V_2O_5 соединены молекулами воды и образуют переплетающиеся волокна. Межслоевое расстояние зависит от содержания H_2O и, как показано в предыдущем разделе, для состава $V_2O_5 \times 1.6H_2O$ равно $\sim 11,3 \text{ \AA}$.

По данным проведенного рентгеноструктурного исследования, добавка W даже с высокой концентрацией (до 12 ат. %) не приводит к резким структурным изменениям в пленках пентаоксида ванадия: слоистая структура сохраняется [2]. Отсутствие на рентгенограмме дополнительных брэгговских отражений свидетельствует о замещении части ионов V^{4+} ионами W^{6+} , а не о встраивании вольфрама между ванадий-кислородными слоями. В результате восстановления пленок $V_2O_5 \times nH_2O$ отжигом в вакууме происходит их кристаллизация и образуется нестехиометрический VO_2 , близкий по составу к V_6O_{13} . В легированных восстановленных пленках часть ионов V^{4+} также замещена ионами W^{6+} .

Как показали измерения удельного сопротивления (ρ) пленок $V_{2-y}W_yO_{5\pm\delta} \times nH_2O$, ρ при фиксированной температуре в них значительно растет с ростом «у» (рис. 6), что можно объяснить уменьшением подвижности ионов H^+ , зарядоперенос которых дает существенный вклад в общую проводимость гидратированного оксида. Кроме того, поскольку электронный зарядоперенос осуществляется за счет прыжкового механизма между разновалентными ионами ванадия [9], замещение части центров V^{4+} ионами W^{6+} должно неизбежно приводить к уменьшению электропроводности, что и наблюдается в эксперименте.

Для восстановления пентаоксида ванадия до низших оксидов (VO_2) образцы на ситалловых подложках отжигались в вакууме при давлении остаточных паров $< 10^{-3} \text{ Торр}$ ($0,13 \text{ Па}$) и $T = 500 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$; в результате получались пленки состава $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$.

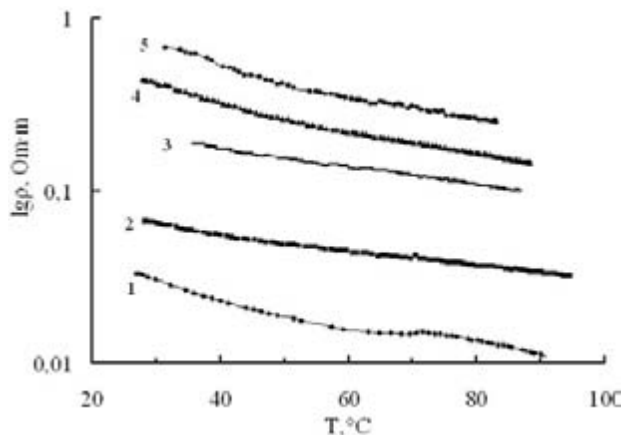


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления пленок: $V_{2-y}W_yO_{5\pm\delta} \times nH_2O$: 1) $y = 0$; 2) $y = 0,01$; 3) $y = 0,03$; 4) $y = 0,06$; 5) $y = 0,12$

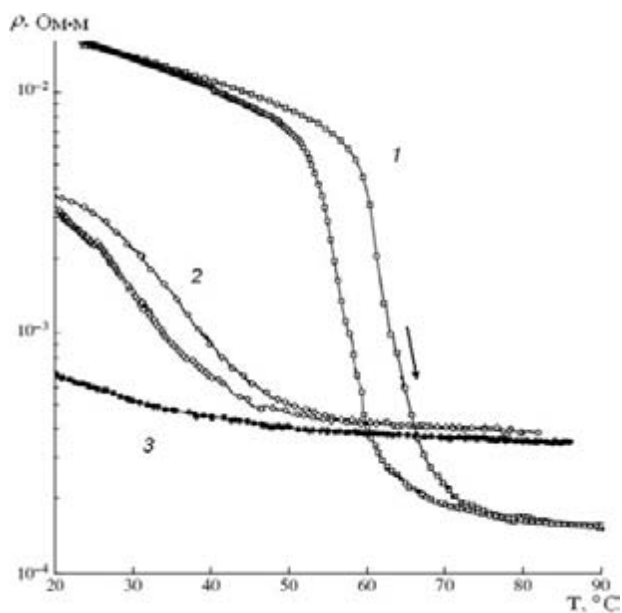


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления пленок: $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$ с $y = 0$ (1), $y = 0,3$ (2) и $y = 0,12$ (3)

Удельное сопротивление пленок $V_{1-y}W_yO_{2\pm\delta}$ при комнатной температуре с ростом «у» наоборот уменьшается (рис. 7). У пленок с низкой концентрацией примеси (до 6 %) наблюдается ПМИ. Причем чем больше концентрация примеси, тем ниже температура перехода T_i (рис. 7). Снижение температуры перехода ΔT_i составляет $\approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$ на 1 ат. % W, что практически совпадает с результатом, полученным в [9] ($\Delta T_c = 12,1 \text{ }^\circ\text{C}$ на 1 ат. % W), где пленки синтезировали методом лазерной абляции. С ростом «у» увеличивается растянутость перехода по T и уменьшается скачок сопротивления при ПМИ (то есть отношение ρ_s/ρ_m , где ρ_s – удельное сопротивление в полупроводниковой фазе, а ρ_m – в металлической фазе). У пленок с концентрацией W больше 6 % ПМИ не наблюдался.

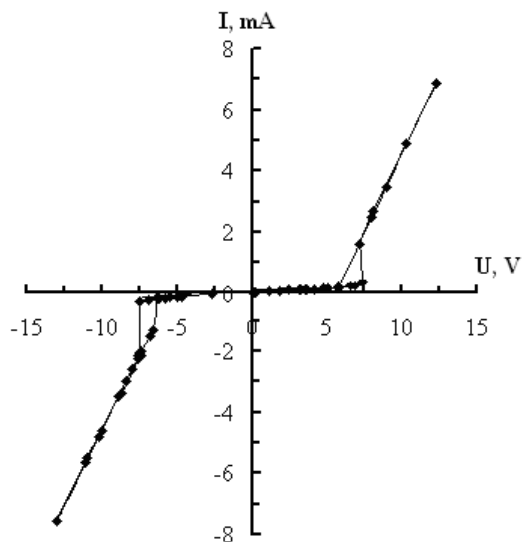


Рис. 8. ВАХ сэндвич-структуры $\text{Au/V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}/\text{Al}$ с переключением

Можно предположить, что увеличение проводимости и снижение T_i связано с появлением дефектов донорного типа: при замещении иона V^{4+} ионом W^{6+} возникают два иона V^{3+} , что диктуется необходимостью сохранения электронейтральности. Это, в свою очередь, подтверждает электронный (Моттовский) механизм ПМИ в VO_2 [11].

Далее мы исследовали возможность переключения в системе $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}$. ВАХ-структуры металл/ $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}$ /металл с $y = 3\%$ изображены на рис. 8. Эффект переключения обусловлен образованием в процессе формовки канала, состоящего из VO_2 , и, соответственно, переходом металл-изолятор в нем. В данном случае канал имеет состав $\text{V}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{5\pm\delta}$ с $y \sim 3\%$

Необходимо отметить, что разброс параметров переключения был существенно меньше, чем при исследовании сэндвич-структур на основе пленок чистого (нелегированного) ксерогеля пентаоксида ванадия. Это может говорить о том, что введение примеси вольфрама в определенной концентрации ($\sim 3 \text{ at. \%}$ [32]) приводит к снижению вышеуказанного разброса поро-

вых параметров ввиду снижения температуры ПМИ.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что легирование водородом и вольфрамом существенным образом модифицирует электрические и оптические свойства оксидов ванадия.

Обнаруженный в V_2O_5 -геле внутренний электрохромный эффект делает эти пленки перспективными для использования в качестве безэлектролитных электрохромных индикаторов и оптических элементов памяти. Цветовой контраст, достигнутый уже в тестовых экспериментах на лабораторных образцах, достаточно высок, и этот параметр может быть улучшен соответствующей оптимизацией технологии приготовления пленок и процесса окрашивания. Подчеркнем, что существенным недостатком обычных электрохромных устройств по сравнению с традиционными индикаторами является необходимость использования электролитов в качестве анодной обкладки, инжектирующей протоны [18]. Можно предположить, что использование внутреннего электрохромного эффекта позволит обойти эту проблему и тем самым ускорить более широкое внедрение электрохромных индикаторных устройств и дисплеев.

Продемонстрирована возможность введением примеси вольфрама направленно изменять электрические свойства пленок пентаоксида и диоксида ванадия, полученных золь-гель методом, а также влиять на параметры ПМИ в пленках диоксида ванадия, что может быть использовано в различных электронных устройствах.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства РФ по науке и инновациям ГК № 02.740.11.0395, № 02.740.11.5179, Федерального агентства по образованию, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009–2013 год», проекты № П1156 и П1220, и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» проект № 4978.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белозеров В. В., Малюк Ю. И., Скатков Л. И. Механизм электрохромного эффекта в пятиокиси ниобия // Физика окисных пленок: Тез. докл. II Всесоюзной науч. конф. Петрозаводск, 1987. Ч. 1. С. 32–33.
2. Березина О. Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства оксидов ванадия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2007. 156 с.
3. Бетс В. В., Бендерс Ю. А. Получение и электрохромные свойства тонких пленок оксида никеля // Электрохромизм: Сб. науч. тр. Рига, 1987. С. 121–131.
4. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
5. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 180 с.
6. Гаврилюк А. И., Рейнов Н. М., Чудновский Ф. А. Фото- и термохромизм в аморфных пленках V_2O_5 // ПЖТФ. 1979. Т. 5. Вып. 20. С. 1227–1230.
7. Гаврилюк И. А., Чудновский Ф. А. Электрохромизм в пленках V_2O_5 // ПЖТФ. 1977. Т. 3. № 4. С. 174–177.
8. Гуртов В. А., Райкерус П. А., Малиненко В. П. Физика окисных пленок: Учебное пособие. Петрозаводск, 1988. 88 с.
9. Ильинский А. В., Климов В. А., Ханин С. Д., Шадрин Е. Б. Электрические и оптические явления в диоксиде ванадия вблизи фазового перехода полупроводник-металл // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Физика. 2006. № 6(15). С. 100–120.

10. Казакова Е. Л. Электронные и ионные процессы в гидратированном оксиде ванадия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2002. 153 с.
11. Казакова Е. Л., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б. Модификация электрических и оптических свойств гидратированного пентаоксида ванадия при электромиграции протонов // ПЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 20. С. 35–41.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
13. Климов В. А., Тимофеева И. О., Ханин С. Д., Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Сильва-Андрате Ф. Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл-полупроводник в пленках диоксида ванадия // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 9. С. 67–74.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
15. Пергамент А. Л. Электронные неустойчивости в соединениях переходных металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 2007. 302 с.
16. Плетьов Р. Н., Ивакин А. А., Клещев Д. Г., Денисова Т. А., Бурмистров В. А. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986. 160 с.
17. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В. М. Вдовенко. М.; Л.: Химия, 1964. 268 с.
18. Фаунен Б. В., Крэнделл Р. С. Электрохромные дисплеи на основе WO_3 // Дисплеи / Под ред. Ж. М. Панкова. М.: Мир, 1982. 320 с.
19. Aegerter M. A., Avellandera C. O., Pawlica A., Atic M. Electrochromism in Materials Prepared by the Sol-Gel Process // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1997. Vol. 8. P. 689–696.
20. Burcham L. J., Deo G., Gao X., Wachs I. E. In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation // Topics in Catalysis. 2000. Vol. 11/12. P. 85–100.
21. Ceccato R., Diru S., Barone T., De Santo G., Cazzanelli E. Growth of nanotubes in sol-gel-derived V_2O_5 powders and films prepared under acidic conditions // J. Mat. Res. 2009. Vol. 24. № 2. P. 475–481.
22. Chain E. E. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films // Applied Optics. 1991. Vol. 30. № 19. P. 2782–2787.
23. Cogan S. F., Nguyen N. M., Perrotti S. J., Rauh R. D. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide // J. Appl. Phys. Vol. 66. № 3. P. 1333–1336.
24. Hanlon T. J., Walker R. E., Coath J. A., Richardson M. A. Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods // Thin Solid Films. 2002. Vol. 405. № 1–2. P. 234–237.
25. Ord J. L., Bishop S. D., De Smet D. J. An optical study of hydrogen insertion in the anodic oxide of vanadium // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. № 3. P. 208–214.
26. Özer N. Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films // Thin Solid Films. 1997. Vol. 305. P. 80–87.
27. Livage J. Vanadium Pentoxide Gels // Chem. Mater. 1991. Vol. 3. № 4. P. 578–593.
28. Livage J. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxide // Coordination Chemistry Reviews. 1999. Vol. 190–192. P. 391–403.
29. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. Vol. 68. P. 365–381.
30. Mohseni M., James P. F., Wright P. V. Vanadium-based organic-inorganic hybrid materials prepared by a sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1998. Vol. 13. P. 495–497.
31. Pergament A. L., Kazakova E. L., Stefanovich G. B. Optical and electrical properties of vanadium pentoxide xerogel films: Modification in electric field and the role of ion transport // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. № 17. P. 2187–2197.
32. Pergament A. L., Velichko A. A., Berezina O. Ya., Kazakova E. L., Kuldin N. A., Artyukhin D. V. Influence of doping on the properties of vanadium oxide gel films // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. № 42. 422204 (4 pp).
33. Sanches C., Livage J., J. Lucazeau J. Infrared and Raman study of amorphous V_2O_5 // J. Raman Spectroscopy. 1982. Vol. 12. № 1. P. 68–72.