

УДК 546.881

Состояние поверхности и диэлектрические потери в дисперсном диоксиде ванадия

В. В. Тесленко, П. П. Горбик, Р. В. Мазуренко, М. В. Бакунцева

Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев, Украина

Изучена температурная зависимость диэлектрических потерь в дисперсном диоксиде ванадия (VO_2) в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне ($\lambda \approx 3$ см). Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что термоциклирование VO_2 в кислородсодержащей атмосфере приводит к изменению структуры приповерхностного слоя, толщина которого зависит от условий термообработки. Характерным для указанного слоя является наличие пар ионов $V^{4+} - V^{5+}$.

Исследования дисперсного диоксида ванадия (VO_2) актуальны при создании новых типов электронных приборов, сред записи информации, композиционных материалов с динамически управляемыми электрофизическими параметрами, перспективных для применения в видимом, инфракрасном и сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазонах спектра [1–4]. Интересным и важным является также изучение динамики фазового перехода металл – полупроводник (ФПМП) в дисперсных системах с сильным физико-химическим взаимодействием компонентов. Известно, что наличие такого взаимодействия приводит к изменению параметров ФПМП VO_2 , величина и знак которого зависят от химического состава и концентрации ингредиентов [5–7]. Изменение параметров ФПМП может быть вызвано, в частности, возникновением поверхностных зарядов [4], механическими напряжениями [8] и т. д. Следует учитывать также возможность химического взаимодействия на границах раздела фаз гетерогенной системы, в том числе между диоксидом ванадия и органической матрицей [5, 6] или молекулами модификаторов [7]. Поэтому весьма важной является задача изучения состояния поверхности дисперсного VO_2 в условиях воздействия указанных факторов.

Изменение фазового состояния диоксида ванадия, вызванное изменением степени окисления атомов ванадия, сопровождается возникновением спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который может быть зарегистрирован при обычных условиях [9]. Для полупроводниковой фазы VO_2 характерно отсутствие любого сигнала ЭПР, напротив, металлическая фаза VO_2 характеризуется возникновением сигнала ЭПР. Таким образом, метод ЭПР может быть использован как для изучения состояния поверхности диоксида ванадия, так и для изучения динамики фазового перехода. В работе приведены результаты исследований диэлектрических потерь в дисперсном диоксиде ванадия в СВЧ диапазоне и состояния его поверхности.

Для исследований использовали порошок диоксида ванадия, полученный методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси V_2O_3 и V_2O_5 по реакции $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{VO}_2$ [3]. В качестве исходного использован порошок V_2O_5 марки "ос.ч.". Оксид ванадия V_2O_3 получали путем прямого восстановления V_2O_5 водородом высокой чистоты. По данным рентгенофазового анализа химический состав синтезированного материала соответствовал фазе VO_2 . Фазовый переход полупроводник – металл происходил при $T \approx 340$ К и сопровождался изменением электрического сопротивления (R) на постоянном токе примерно на два порядка величины (в диапазоне 270–420 К изменение R составляло $1,5 \cdot 10^3$). По данным гранулометрического анализа использованные порошки содержали ~80 % масс. частиц размерами 1–10 мкм.

На рис. 1 приведен график экспериментальной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры в сверхвысо-

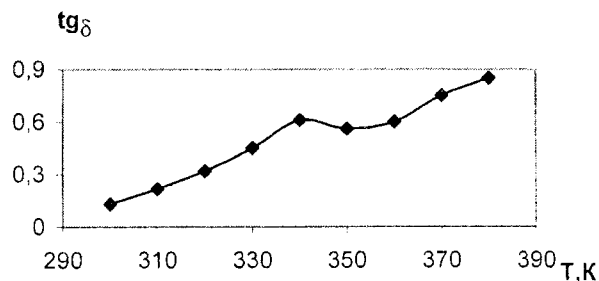


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь дисперсного диоксида ванадия.

кочастотном диапазоне ($\lambda \approx 3$ см) дисперсного VO_2 (насыпная плотность $\sim 2,8$ г/см³). В диапазоне 290–380 К $\text{tg}\delta$ изменялся от 0,07 до 0,84. При $T \approx 340$ К наблюдался локальный максимум, соответствующий ФПМП в VO_2 . Это может быть связано с тем, что при перестройке структуры VO_2 во время фазового перехода значительно возрастает роль неупорядоченного состояния диоксида ванадия, которому соответствует более эффективное взаимодействие с электромагнитным излучением в процессах релаксации как делокализованных электронов, так и ионов кристаллической решетки. Порошок VO_2 был разделен на фракции с помощью калибровочных сеток. Процентный состав каждой фракции показан на рис. 2. Спектры ЭПР измеряли на спектрометре SE/X 2543. При вычислении концентрации парамагнитных центров использовали эталонный образец Strong Pitch (фирмы VARIAN).

С целью получения информации об электронной структуре поверхности дисперсного VO_2 измерена температурная зависимость амплитуды и формы линии ЭПР в диапазоне тем-

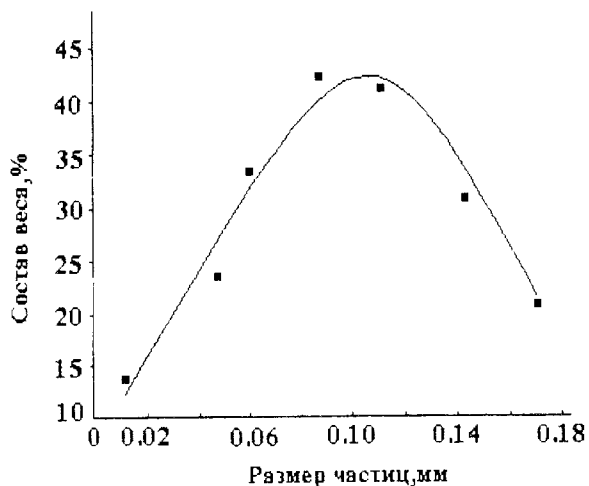


Рис. 2. Распределение частиц VO_2 по размерам.

ператур 100–380 К в атмосфере, содержащей кислород. В указанном диапазоне изменяется как амплитуда сигнала ЭПР, так и ширина полосы в точках максимального наклона: неизменной осталась лишь лоренцева форма линии. С понижением температуры амплитуда сигнала ЭПР возрастает в 2,8 раза, а ширина уменьшается на 15 %. При комнатной температуре ширина линии ЭПР составляет 13 мТ, а g-фактор равен 1,961 и не зависит от температуры. Исследования спектров ЭПР как кристаллического, так и стеклообразного VO_2 свидетельствуют, что сигнал ЭПР с такими параметрами обусловлен парами ионов ванадия $\text{V}^{+4}-\text{V}^{+5}$, между которыми происходит электронный обмен, что обуславливает лоренцеву форму линии [10]. Возникновение такой пары ионов в свою очередь может быть вызвано изменением степени окисления ванадия за счет взаимодействия с кислородом или за счет влияния примесей (например, кремния) [11]. По данным исследований температурной зависимости амплитуды и ширины линии была рассчитана площадь пика ЭПР (интегральная интенсивность) (рис. 3). Видно, что при увеличении температуры интегральная интенсивность спектра уменьшается. Экспериментальные данные были аппроксимированы зависимостью типа $1/T$, что характерно для температурной зависимости парамагнитной восприимчивости (закон Кюри). При температуре 351 К (см. рис. 3) происходит незначительное повышение интегральной интенсивности. Указанная особенность связана с фазовым переходом полупроводник – металл, поскольку при этом увеличивается магнитная восприимчивость [1].

Как указывалось выше, возникновение пары ионов $\text{V}^{+4}-\text{V}^{+5}$ может быть обусловлено не-

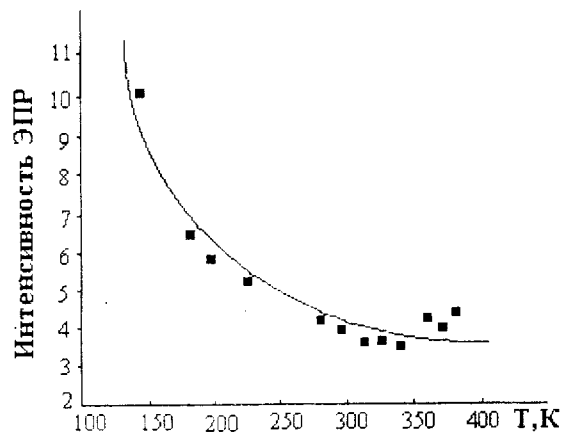


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала ЭПР образцов VO_2 в зависимости от температуры.

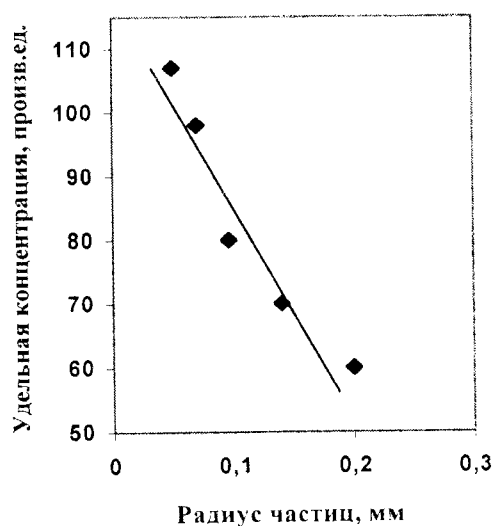


Рис. 4. Зависимость удельной концентрации парамагнитных центров от радиуса частиц.

сколькими причинами, одной из которых является изменение валентности за счет процессов окисления в приповерхностной области VO_2 . Чтобы определить причины изменения валентности и доказать, что такое изменение происходит в приповерхностной области, была исследована концентрация парамагнитных центров в зависимости от степени дисперсности диоксида ванадия. Для этого измеряли удельную концентрацию парамагнитных центров N (на единицу массы образца). Приведенная на рис. 4 экспериментальная зависимость N от степени дисперсности VO_2 приблизительно линейна. Такой характер зависимости можно объяснить, если предположить, что для части парамагнитных центров концентрация пропорциональна площади поверхности образца, а для другой части не зависит от нее. Таким образом, на границах раздела фаз происходит изменение валентности и образование оксида ванадия с большей степенью окисления, вследствие чего возникает сигнал ЭПР, присущий парам ионов $\text{V}^{+4}-\text{V}^{+5}$.

Для более детальной характеристики приповерхностной области VO_2 рассчитаны концентрации парамагнитных центров на единицу поверхности образца. Найденное значение концентрации составляло $\sim 0,26 \cdot 10^{21}$ моль $^{-1}$, а на единицу поверхности $0,67 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ при среднем размере частиц 50 мкм. Если предположить, что в кристаллической решетке, которая сформировалась в приповерхностной области, часть ионов ванадия находится в состоянии V^{5+} , а дру-

гая часть в V^{4+} и расстояние между ионами ванадия V^{4+} равно 5,6 Å [12], то толщина слоя измененной структуры в исследованном материале составляет $1,4 \cdot 10^{-6}$ см, что эквивалентно 52 периодам решетки диоксида ванадия. Наиболее вероятной причиной изменения валентности ванадия может быть взаимодействие поверхности VO_2 с кислородом, вследствие чего формируется приповерхностный слой с измененной структурой.

Проведенные расчеты могут быть проверены следующим образом. Известно, что концентрация парамагнитных центров и ширина линии ЭПР связаны соотношением

$$\Delta H_{1/2} = \frac{4\pi^2}{9\sqrt{3}} g\beta c,$$

где $g\beta$ — магнитный момент парамагнитного центра, c — концентрация парамагнитных центров. С использованием найденных значений ΔH был проведен расчет концентрации парамагнитных центров, величина которой составила $1,1 \cdot 10^{23}$ м $^{-3}$. Отсюда следует, что среднее расстояние между парамагнитными центрами составляет 4,4 Å, что достаточно близко к значению 5,6 Å, полученному ранее.

Приведенные данные свидетельствуют о перспективности использования дисперсного диоксида ванадия для создания сред с управляемыми диэлектрическими потерями и необходимости учета возможности изменения его химического состава и структуры в приповерхностной области при термоциклировании в кислородсодержащей атмосфере. Работа выполнена в рамках проекта "Актив" фонда фундаментальных исследований Украины.

Литература

1. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. — Л.: Наука, 1979. — 183 с.
2. Рез И. С., Поплаво Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. — М.: Радио и связь, 1989. — 287 с.
3. Возный П. А., Горбик П. П., Дякин В. В. и др. // Докл. АН Украины. — 1991, № 12. — С. 36–40.
4. Кисилев В. Ф., Козлов С. Н., Левшин Н. С., Смирнов Н. И. // Физика тверд. тела. — 1988. — 30, № 3. — С. 924–926.
5. Горбик П. П., Возный О. П., Дякин В. В. та ін. // Укр. фіз. журн. — 1995. — 40, № 6. — С. 636–637.
6. Gorbik P. P., Vosny P. A., Nagorny V. et al. // Function materials. — 1995. — 2, № 1. — P. 160–163.

7. Туров В. В., Горбик П. П., Лагута И. В., Огенко В. М. // Доп. НАН України.— 1999, № 1.— С. 82–86.
8. Туров В. В., Горбик П. П., Лагута И. В., Огенко В. М. // Хим. физика.— 1996.— Т. 15, № 12.— С. 100–109.
9. Grunin V. S., Ioffe V. A., Patrino I. B. // Phys. Stat. Sol. (B).— 1974.— 63, № 2.— P. 629–634.
10. Pierzak J., Kudynska J., Kruchynski Z. // Phys. Stat. Sol. A.— 1981.— 67, № 2.— P. 175–178.
11. Брюкнер В., Вихъ Г., Теруков Э. И., Чудновский Ф. А. // Физика тверд. тела.— 1975.— 17.— С. 21–91.
12. Hohinchi I., Morimoto M., Tokonami M. // J. Sol. St. Chem.— 1976.— 17.— P. 407.

Получено 14.07.98

Стан поверхні та діелектричні втрати в дисперсному діоксиді ванадію

В. В. Тесленко, П. П. Горбик, Р. В. Мазуренко, М. В. Бакунцева

Вивчена температурна залежність діелектричних втрат в дисперсному діоксиді ванадію (VO_2) в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні ($\lambda \approx 3$ см). Методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) показано, що термоцикування VO_2 в кисень-вмісній атмосфері призводить до зміни структури приповерхневого шару, товщина якого залежить від умов термообробки. Характерною для вказаного шару є наявність пар іонів $V^{+4} - V^{+5}$.

Surface state and dielectric losses in dispersed vanadium dioxide

V. V. Teslenko, P. P. Gorbik, R. V. Mazurenko, M. V. Bakuntseva

Temperature dependence of dielectric losses in dispersed vanadium dioxide (VO_2) in ultra-high-frequency (UHF) range ($\lambda \approx 3$ cm) has been studied. Using the technique of electron spin resonance (ESR) it was shown that thermal cyclation of VO_2 in oxygen-containing atmosphere led to changing a structure of near-surface layer, which thickness depends on conditions of thermal treatment. The existence of ion pairs $V^{+4} - V^{+5}$ was characteristic of the above mentioned layer.