

На правах рукописи

Ю. В. Кузнецова

КУЗНЕЦОВА ЮЛИЯ ВАДИМОВНА

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ VO_2 И ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



003071584

Тюмень 2007

Работа выполнена на кафедре физики Омского государственного
технического университета

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор, Суриков Валерий Иванович

Официальные оппоненты
доктор физико-математических наук, профессор Пахаруков Юрий Вавило-
вич,
кандидат технических наук, доцент Гурдин Виктор Иванович

Ведущая организация Омский государственный университет
им Ф М Достоевского

Защита состоится "25" мая 2007 г в 17 часов в ауд 219, 1 корпус
ТюмГНГУ на заседании диссертационного совета Д 212 273 06 в ГОУ ВПО
«Тюменский государственный нефтегазовый университет» по адресу
625000, г Тюмень, ул Володарского, 38 Тел /факс 8(3452)25-08-52

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюмен-
ский ГНГУ»

Автореферат разослан "23" апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор



Жихарева И Г

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Ряд соединений 3d-, 4d- и 5f- элементов под воздействием температуры и давления проявляют фазовые переходы металл – полупроводник (ФМП), не изменяя при этом своего агрегатного состояния. Ниже температуры перехода материал является полупроводником, выше – проявляет металлические свойства. При переходе претерпевают изменения электрические, магнитные, теплофизические, оптические и др свойства образцов, что находит применение в технике.

Фазовыми переходами металл-полупроводник обладают диоксид ванадия и твердые растворы на его основе. Благодаря сравнительно простой технологии получения и достаточно удобными для практического применения температурами перехода $T_{мп}$ (~340 К и выше), соединения на основе диоксида ванадия используются чаще других соединений. Эти материалы применяют для изготовления ограничителей пусковых токов в устройствах электротехники и электроники, изготовлении терморезисторов, термореле, устройств автоматического контроля. Прикладной интерес обусловлен возможностью синтеза на основе VO_2 тонкопленочных интерферометров, используемых в качестве реверсивной среды для записи голограмм, а так же в качестве модуляторов ИК-излучения.

Структура и свойства твердых растворов и соединений на основе диоксида ванадия зависят от множества факторов, как технологических, так и физико-химических.

Большой проблемой в практическом использовании диоксида ванадия является способность к окислению до устойчивого соединения пятиоксида ванадия (или гетерогенного материала на его основе), причем в литературе однозначных сведений о зависимости скорости окисления от различных факторов не имеется. Тем более, не имеется сведений о свойствах, которыми обладают «состарившиеся» материалы.

Если понимать процесс старения, как распад твердого раствора, то решение этой проблемы надо искать в стабилизации метастабильной фазы, для чего, обычно, используют легирование диоксида ванадия 3d- и 3p-элементами. Нам представляется, что в качестве перспективных легирующих добавок могут быть выбраны железо и алюминий. Их влияние на параметры фазового перехода в диоксиде ванадия, а также устойчивость к окислению легированной двуокиси ванадия систематически не изучались.

В связи со сказанным, наиболее целесообразным, как с научной, так и с практической точек зрения, представляется комплексное исследование синтезированных препаратов диоксида ванадия и твердых растворов на его основе, как наиболее «простых» объектов среди материалов, обладающих фазовыми переходами металл – полупроводник.

Цель работы. Изучить влияние легирования алюминием и железом, а также процессов окисления на физические свойства и фазовые переходы в твердых растворах на основе диоксида ванадия. Разработать методы, препятствующие процессам старения в исследуемых образцах.

Научная новизна

1 Из анализа электронного и решеточного вкладов в изменение энтропии фазового перехода металл-полупроводник для образцов VO_{2+x} , $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ и $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ показано, что и электронный механизм Мотта, и механизм изменения кристаллической решетки Пайерлса определяют фазовый переход металл-полупроводник.

2 Предложена температурно-временная модель старения образцов, основанная на сравнении свойств образцов 20-летней выдержки со свойствами образцов, находившихся в температурных условиях, имитирующих старение. Установлен механизм старения, как окисление части ионов ванадия до соединения V_2O_5 , которое не проявляет фазовый переход металл-полупроводник.

3 На основе предложенной модели разработан метод, препятствующий старению твердых растворов диоксида ванадия за счет их легирования железом

Практическая значимость работы.

1 Выведена формула, которая связывает величину скачка электросопротивления при фазовом переходе металл-полупроводник со временем окисления. Спрогнозированы временные изменения параметров фазового перехода для промышленно применяемых датчиков

2 Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты используются на предприятиях ООО НТК «Криогенная техника», ОАО СНГ трест «Сургутнефтегеофизика», о чем имеются соответствующие документы (акт № 04-315 от 01.11.2004г., справка № 01-11-04-477)

Положения, выносимые на защиту.

1 Результаты исследования физических свойств и параметров фазового перехода в системах $VO_{2\pm x}$. Влияние легирования двуокиси ванадия железом и алюминием на кинетические параметры фазового перехода металл – полупроводник (величину скачка электросопротивления при ФППП, гистерезис фазового перехода, температурную ширину перехода)

2 Электрические, магнитные и теплофизические (теплоемкость) свойства различных структурообразующих фаз в системах V_1, Fe, O_2 и V_1, Al, O_2

3 Механизм старения твердых растворов на основе диоксида ванадия, обусловленный окислением ионов ванадия до соединения V_2O_5

4 Температурно-временная модель старения образцов и формула, связывающая величину скачка электросопротивления при фазовом переходе металл-полупроводник со временем нахождения образца в условиях, имитирующих старение

5 Техническое решение замедления процесса старения твердых растворов на основе диоксида ванадия за счет легирования железом

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на Ш Всеукраинской научной конференции «Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики», Киев, 1998г, на VII Международной школе – семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах Компьютерной моделирование », Барнаул, 2003 г (2 доклада), на V Международной научно – технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин», Омск, 2004 г, на IV семинаре СО РАН – УрО РАН (Всероссийской конференции) «Термодинамика и материаловедение Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2004

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из которых 3 статьи в реферируемых журналах, 6 статей в журналах и сборниках трудов международных и Всероссийских научных конференций

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и четырех приложений, изложена на 139 страницах, включает 68 рисунков, 46 таблиц, список литературы из 108 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи исследования, приводится краткое содержание работы

В первой главе приводятся литературные данные о природе фазового перехода металл – полупроводник в диоксиде ванадия В настоящее время дискутируется вопрос о том, является ли данный фазовый переход электронным переходом Мотта, а возникающие при этом структурные изменения лишь его сопровождают, или же это переход типа

Пайерлса, когда доминируют структурные изменения, а перестройка электронной подсистемы – вторичный процесс

Рассматриваются физические свойства чистой двуокиси ванадия и легированной различными примесями. Так, например, недостаток кислорода приводит к уменьшению электросопротивления в полупроводниковой фазе на три порядка. Примерно на 10 К уменьшается температура перехода и увеличивается ширина петли гистерезиса. При этом содержание кислорода может меняться в пределах $VO_{1.881}$ - $VO_{2.007}$.

Большое внимание в настоящее время уделяется исследованию тройной системы $Me_xV_{1-x}O_2$, т.е. легированию VO_2 металлами. Это связано с попытками стабилизировать метастабильную фазу двуокиси ванадия. Характер действия примесей на температуру фазового перехода различен: одни повышают температуру ФПМП, другие – снижают.

Диоксид ванадия и твердые растворы на его основе представляют значительный интерес как с точки зрения экспериментального и теоретического исследования их физических свойств с целью углубления и расширения знаний о природе и характере фазовых переходов металл – полупроводник, так и в плане практического применения этих объектов.

Часть оксидов более или менее исследована (такие соединения, как VO_{2-x} и $V_{1-x}Fe_xO_2$) и могут являться модельными объектами для изучения фазовых переходов. Благодаря сравнительно простой технологии их получения и достаточно «удобными» температурами ФПМП, данные диоксиды нашли широкое практическое применение, например, в производстве критических терморезисторов.

Вместе с тем, несмотря на большое количество работ, посвященных этой тематике, многие вопросы, связанные с ФПМП, не достаточно изучены. Не однозначно определено влияние легирования двуокиси на кинетические характеристики ФПМП. О свойствах легированного диоксида ванадия алюминием данные в литературе весьма противоречивы. Мало изученными являются вопросы устойчивости к окислению как

чистой, так и легированной двуокиси ванадия, а также влияния процессов окисления на физические свойства материалов. Вместе с тем, безусловно, эти процессы будут иметь большое влияние на практическое использование диоксида ванадия.

На основе анализа состояния вопроса, а также поставленной в работе цели сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описана методика экспериментальных исследований: съемка рентгенограмм, измерение температурных зависимостей электросопротивления, магнитной восприимчивости и теплоемкости.

В третьей главе приводятся результаты исследования образцов VO_{2+x} , $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ и $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

На рисунках 1 - 3 для иллюстрации приведены характерные для исследованных образцов температурные зависимости электросопротивления, теплоемкости и магнитной восприимчивости. Скачок электросопротивления связан с ФМПП, «излом» на зависимости $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1})$ - с переходом полупроводник - полупроводник (рис 1).

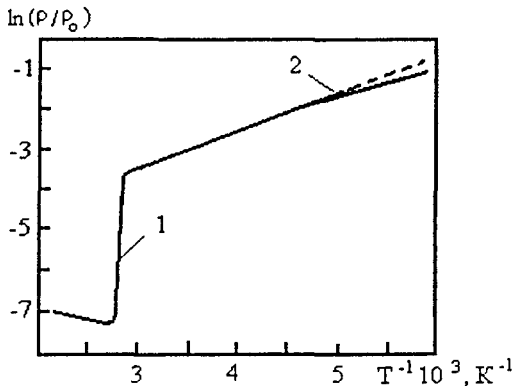


Рис 1 Температурная зависимость электросопротивления $\text{V}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$. 1 - экспериментальная зависимость $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1})$, 2 - экстраполяция экспериментальной зависимости $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1})$ в область температур от 220 К до 80 К.

Пики на кривой теплоемкости также связаны с соответствующими фазовыми переходами (рис 2) В области ФМП магнитная восприимчивость скачком возрастает с увеличением температуры (рис 3), что связано с добавочным вкладом в полную восприимчивость появлением в 3d-зоне ванадия электронов проводимости (свободных электронов)

VO_{2+x} В ходе исследований были синтезированы порошковые образцы двуокиси ванадия состава VO_{1.990}-VO_{2.030}, установлена область гомогенности

Были изучены условия синтеза диоксида ванадия, выполнен рентгеноструктурный анализ полученных препаратов Некоторые экспериментальные результаты и результаты их обработки приведены в табл 1

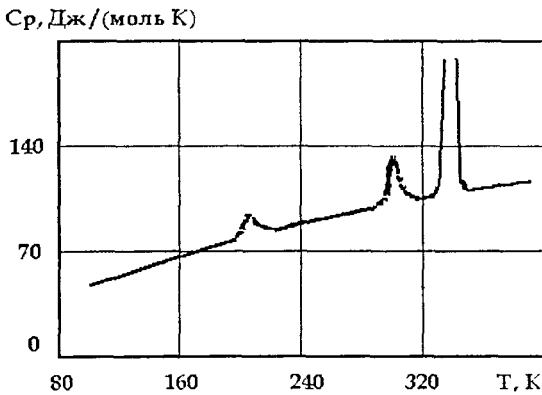


Рис 2 Температурная зависимость теплоемкости V_{0.99}Al_{0.01}O₂

Определены температуры фазового перехода ($T_{МП}$) металл-полупроводник как методом исследования электросопротивления, так и теплоемкости Температуры, определенные различными методами, достаточно хорошо согласуются друг с другом и в пределах области гомогенности возрастают с увеличением содержания кислорода в образце Величина скачка электросопротивления максимальна для соединения, близкого к стехиометрическому составу VO_{2.001} (~ 4 порядка) и

уменьшается с изменением содержания кислорода в образце. Энергия активации полупроводниковой фазы для различных образцов возрастает с увеличением содержания кислорода в образце.

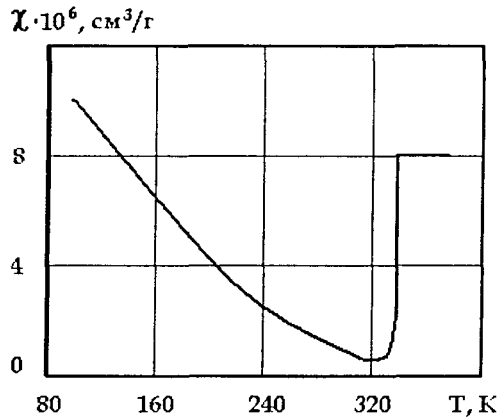


Рис 3 Температурная зависимость магнитной восприимчивости диоксида ванадия

Исследуемые образцы являются парамагнетиками как в полупроводниковом, так и металлическом состояниях. В области фазового перехода магнитная восприимчивость скачком возрастает с увеличением температуры (рис 3).

Как показали результаты исследований температурной зависимости теплоемкости и их дальнейшая обработка, характеристические температуры Дебая изменяются экстремально с изменением содержания кислорода – θ_D минимальна для $\text{VO}_{2.001}$ (700 К), и возрастает с изменением содержания кислорода. Очевидно, это связано с тем, что в образцах как с меньшим, так и с большим содержанием кислорода атомные цепочки ванадия испытывают искажения. Эти искажения связаны с дефектами кристаллической решетки типа «вычитания» или «внедрения», что вызывает появление дополнительных пиков в фоновом спектре и является причиной изменения температуры Дебая.

Изменение энтропии при фазовом переходе определялось из экспериментальных значений $C_p(T)$

$$\Delta S = \Sigma (\Delta C_p \Delta T / T), \quad (1)$$

где ΔC_p – разность между экспериментальным значением теплоемкости и значением теплоемкости, определенным экстраполяцией регулярной ветви C_p из области ниже температуры фазового перехода для данного значения T , ширина шага ΔT принималась равной 0,5 К. Значение T определялось как температура, соответствующая середине температурного шага

Полученные нами экспериментальные данные позволяют разделить электронный и решеточный вклады в теплоемкость металлической фазы (выше $T_{МП}$), а также изменения энтропии при фазовом переходе изученных оксидов ванадия

Полагая, что скачок магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) при фазовом переходе в основном связан с добавочным вкладом в полную восприимчивость появлением в 3d-зоне ванадия электронов проводимости (свободных электронов), мы оценили плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми $N(E_f)$

$$N(E_f) = \Delta\chi / 2\mu_B^2, \quad (2)$$

где μ_B – магнетон Бора

С другой стороны, коэффициент электронной теплоемкости (γ) связан как с $N(E_f)$, так и с изменением электронной составляющей энтропии при фазовом переходе ($\Delta S_{эл}$)

$$\gamma = (2/3)(\pi k)^2 N(E_f), \quad (3)$$

$$\Delta S_{эл} = \gamma T_{МП} \quad (4)$$

В выражении (3) k – постоянная Больцмана

Совместное решение уравнений (2) – (4) позволило определить коэффициенты электронной теплоемкости и электронную составляющую энтропии фазового перехода

В табл 1 приведены экспериментально определенные значения $\Delta\chi$, а также рассчитанные для всех исследованных образцов, лежащих по составу в пределах области гомогенности, значения коэффициентов γ

Как видно из полученных результатов, в пределах области гомогенности с увеличением содержания кислорода в образце коэффициенты электронной теплоемкости уменьшаются. Исключение составляет γ для состава $\text{VO}_{1,990}$

Решеточная составляющая энтропии оценивалась в предположении аддитивности энтропии при фазовом переходе, т.е.

$$\Delta S = \Delta S_{Э_1} + \Delta S_{реш} \quad (5)$$

Из полученных результатов видно, что как $\Delta S_{Э_1}$, так и $\Delta S_{реш}$ в достаточной степени коррелируют с температурой перехода $T_{МП}$. На наш взгляд, это может указывать на то, что и электронный механизм Мотта, и механизм изменения кристаллической решетки Пайерлса в одинаковой степени определяют ФПМП в двуокиси ванадия

$\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Были синтезированы образцы твердых растворов $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ с $0,00 \leq x \leq 0,13$. Проведенный при комнатной температуре рентгеноструктурный анализ, с одной стороны, показал, что полученные образцы однофазны по составу и имеют моноклинную сингонию, а с другой, позволил определить параметры кристаллической решетки для всех образцов. Некоторые экспериментальные данные и результаты их обработки приведены в таблицах 2 и 3

В области температуры $T_{МП}$ образцы $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ обладают фазовым переходом металл – полупроводник, т.е. ниже этой температуры препараты - полупроводники, выше - обладают металлической проводимостью. На температурных зависимостях $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1})$ ниже $T_{МП}$

имеются изломы, которые обусловлены фазовыми переходами полупроводник – полупроводник. Энергия активации полупроводниковых фаз максимальна для чистой двуокиси ванадия (0,66 эВ) и уменьшается как с ростом «х», так и с понижением симметрии решетки

В изученном интервале температур (100-400 К) все исследованные материалы являются парамагнетиками и температурные зависимости χ (Т) могут быть описаны законом Кюри. Магнитная восприимчивость всех образцов скачком, более или менее размытым, изменяется при температуре ~ 340 К

На температурных зависимостях $C_p(T)$ для всех образцов наблюдаются пики теплоемкости, которые связаны с фазовыми превращениями в образцах. Температуры фазовых превращений, определенные по данным теплоемкости, хорошо согласуются с таковыми, определенными из данных по исследованию электросопротивления

Совместная обработка полученных результатов позволила построить диаграмму фазовых переходов в системе $V_{1-x}Al_xO_2$ (рис 4), определить изменение энтропии для этих переходов, а также для всех препаратов были определены коэффициенты электронной теплоемкости для металлических фаз, электронный и решеточный вклады в энтропию перехода металл – полупроводник

$V_{1-x}Fe_xO_2$ Были синтезированы порошковые образцы твердых растворов $V_{1-x}Fe_xO_2$ ($0,00 \leq x \leq 0,13$) в пределах области гомогенности. Полученные препараты были подвергнуты рентгеноструктурному анализу, в результате которого было установлено, что образцы являются однофазными и по своим параметрам близки к таковым, полученным в 1983г. Совместная обработка полученных результатов позволила построить диаграмму фазовых переходов (рис 5). Результаты построения хорошо согласуются с литературными данными

Некоторые экспериментальные данные и результаты их обработки приведены в таблицах 4 и 5

Таблица 1

Некоторые характеристики соединений $\text{VO}_{2 \pm x}$, полученные (рассчитанные) по данным температурных зависимостей электросопротивления (ρ), магнитной восприимчивости (χ) и теплоемкости (γ)

Состав образца	$T_{\text{МП}}, \text{K}$ (э)/(т)	$\rho_{\text{МП}}/\rho_{\text{М}},$ порядок (э)	$E_{\text{A}},$ эВ (э)	$C, 10^6$ $\text{K} \cdot \text{см}^3/\text{г},$ (м)	$\Delta\chi, 10^6$ $\text{см}^3/\text{г},$ (м)	$\theta_{\text{Д}},$ К (т)	$\gamma, 10^{-4}$ Дж/(моль \cdot К ²) (м)	$\Delta S,$ Дж/(моль \cdot К) (т)	$\Delta S_{\text{эл}},$ Дж/(моль \cdot К) (т, м)	$\Delta S_{\text{реш}},$ Дж/(моль \cdot К) (т, м)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{VO}_{1,990}$	338/ 338,0	1,5	0,15	1060	5,3	1040	51	25,2	3,4	21,8
$\text{VO}_{1,995}$	339/ 338,4	1	0,48	1060	9,2	950	88	25,5	6,0	19,5
$\text{VO}_{1,998}$	339/ 339,6	1,5	0,57	1020	9,2	890	88	25,8	6,0	19,5
$\text{VO}_{2,001}$	340/ 340,0	4	0,66	1040	7,0	700	67	16,5	4,6	11,9
$\text{VO}_{2,010}$	342/ 340,5	3	0,66	1020	5,9	1090	56	16,0	3,8	12,2
$\text{VO}_{2,030}$	343/ 341,0	1	0,51	1020	6,1	1190	58	20,2	4,0	16,2

(1) – состав образца определялся гравитометрическим методом, (2) – температура ФПМП, (3) – отношение электросопротивлений образцов в полупроводниковой и металлической фазах, (4) – энергия активации (ширина запрещенной зоны), (5) – постоянная Кюри, (6) – скачок магнитной восприимчивости при ФПМП, (7) – температура Дебая, определенная при 150 К, (8) – коэффициент электронной теплоемкости, (9) – изменение энтропии при ФПМП, (10) – изменение электронной составляющей энтропии при ФПМП, (11) – изменение решеточной составляющей энтропии при ФПМП

Таблица 2

Некоторые характеристики твердых растворов $V_{1-x}Al_xO_2$, полученные по данным электросопротивления

Состав образца	$T_{МП}$, К	$\rho_{и/п}/\rho_{Me}$, порядок	Полупроводниковая фаза 1		Полупроводниковая фаза 2		Полупроводниковая фаза 3	
			Температурный диапазон, К	E_A , эВ	Температурный диапазон, К	E_A , эВ	Температурный диапазон, К	E_A , эВ
VO_2	340	4	80-340	0,660	-	-	-	-
$V_{0,99}Al_{0,01}O_2$	340	3,5	300-340	0,648	220-300	0,612	80-220	0,510
$V_{0,98}Al_{0,02}O_2$	340	3,0	290-340	0,612	90-290	0,588	70-90	0,534
$V_{0,97}Al_{0,03}O_2$	345	2,7	260-345	0,600	70-260	0,582	-	-
$V_{0,95}Al_{0,05}O_2$	345	2,0	240-345	0,552	80-240	0,528	-	-
$V_{0,93}Al_{0,07}O_2$	350	1,5	220-350	0,540	80-220	0,510	-	-
$V_{0,91}Al_{0,09}O_2$	350	1	215-350	0,498	80-215	0,468	-	-
$V_{0,89}Al_{0,11}O_2$	350	1	210-350	0,498	80-210	0,468	-	-
$V_{0,87}Al_{0,13}O_2$	350	1	203-350	0,498	80-203	0,468	-	-

Таблица 3

Некоторые параметры твердых растворов $V_{1-x}Al_xO_2$, полученные по данным температурных зависимостей магнитной восприимчивости (m) и теплоемкости (τ)

Состав образца	$C, 10^6$ K^*cm^3 /г (м)	$\Delta\chi, 10^6$ $cm^3/г$ (м)	$T_1,$ К (т)	$T_2,$ К (т)	$T_{мп},$ К (т)	$\theta_d,$ К (т)	$\Delta S_1,$ Дж/(моль *К) (т)	$\Delta S_2,$ Дж/(моль *К) (т)	$\Delta S_{мп},$ Дж/(моль *К) (т)	$\gamma, 10^4$ Дж/(моль *К) (м)	$\Delta S_{эл},$ Дж/(моль *К) (т, м)	$\Delta S_{рлш},$ Дж/(моль *К) (т, т)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VO_2	1040	7,0	-	-	340	700	-	-	16,5	67	2,3	14,2
$V_{0,99}Al_{0,01}O_2$	1010	6,8	218	300	340	630	0,9	2,5	16	65	2,2	13,8
$V_{0,98}Al_{0,02}O_2$	910	6,4	90	290	340	650	0,6	2,2	15	62	2,1	12,9
$V_{0,97}Al_{0,03}O_2$	880	5,4	-	260	345	670	-	2,2	15	52	1,8	12,2
$V_{0,95}Al_{0,05}O_2$	810	4,5	-	240	345	680	-	1,8	12	43	1,5	10,5
$V_{0,94}Al_{0,07}O_2$	740	2,7	-	220	345	700	-	1,6	11	26	0,9	10,1
$V_{0,91}Al_{0,09}O_2$	610	2,4	-	210	347	730	-	1,4	10	23	0,8	9,2
$V_{0,89}Al_{0,11}O_2$	580	1,8	-	200	346	740	-	1,0	10	17	0,6	9,4
$V_{0,87}Al_{0,13}O_2$	510	1,8	-	190	346	750	-	0,6	10	17	0,6	9,4

1 – аттестация образцов проводилась рентгенографическим методом, 2 – постоянная Кюри, 3 – величина скачка магнитной восприимчивости при ФПМП, 4,5 – температуры фазовых переходов полупроводник – полупроводник 6 – температура ФПМП, 7 – характеристическая температура Дебая, 8, 9 – изменение энтропии фазового перехода при соответствующих переходах полупроводник – полупроводник, 10 – изменение энтропии при ФПМП, 11 – коэффициент электронной теплоемкости, 12, 13 – электронная и решеточная составляющие изменения энтропии при ФПМП

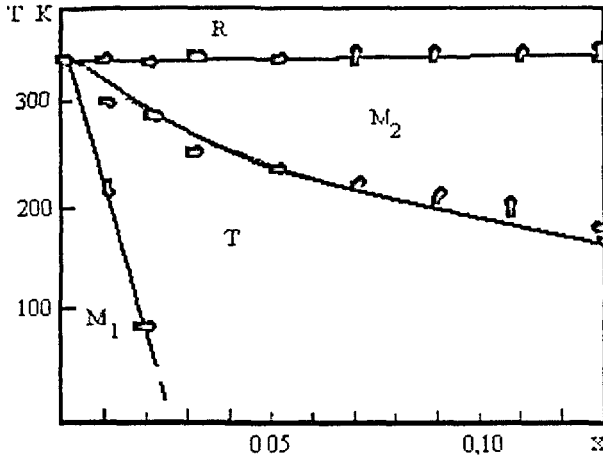


Рис 4 Диаграмма фазовых переходов в системе $V_{1-x}Al_xO_2$ M_1 – моноклинная низкотемпературная фаза, T – триклинная фаза, M_2 – моноклинная высокотемпературная фаза, R – рутильная фаза

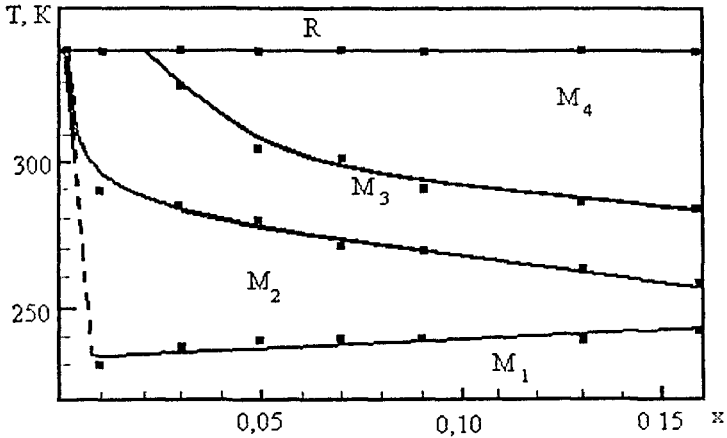


Рис 5 Диаграмма фазовых переходов в системе $V_{1-x}Fe_xO_2$ M_1 – моноклинная фаза, M_2 – триклинная фаза, M_3 – моноклинная фаза, M_4 – моноклинная фаза, R – рутильная фаза

Таблица 4

Некоторые параметры соединений $V_{1-x}Fe_xO_2$, полученные по данным электросопротивления

Состав образца	$T_{мп}, K$	$\rho_{пл}/\rho_{мс},$ порядок	Полупроводниковая фаза 1		Полупроводниковая фаза 2		Полупроводниковая фаза 3		Полупроводниковая фаза 4	
			Температурный диапазон, К	$E_A, эВ$	Температурный диапазон, К	$E_A, эВ$	Температурный диапазон, К	$E_A, эВ$	Температурный диапазон, К	$E_A, эВ$
VO_2	340	4	-	-	80-340	0,66	-	-	-	-
$V_{0,99}Fe_{0,01}O_2$	340	5,6	-	-	295-340	0,55	230-295	0,33	< 230	0,25
$V_{0,97}Fe_{0,03}O_2$	340	5,0	330-340	0,76	280-330	0,63	235-280	0,51	< 235	0,43
$V_{0,93}Fe_{0,07}O_2$	340	3,8	305-340	0,72	270-305	0,52	238-270	0,48	< 238	0,45
$V_{0,91}Fe_{0,09}O_2$	340	2,6	295-340	0,71	265-295	0,51	235-265	0,46	< 235	0,43
$V_{0,89}Fe_{0,11}O_2$	340	2,0	285-340	0,69	263-285	0,49	233-263	0,44	< 233	0,41

Таблица 5

Некоторые параметры твердых растворов $V_{1-x}Fe_xO_2$, полученные по данным температурных зависимостей магнитной восприимчивости (m) и теплоемкости (τ)

Состав образца	$C, 10^6$ K^*cm^3/g (м)	$\Delta\chi, 10^6$ cm^3/g (м)	$T_1,$ К (т)	$T_2,$ К (т)	$T_3,$ К (т)	$T_{МП},$ К (т)	$\theta_D,$ К (т)	$\Delta S_1,$ Дж/ (моль*К) (т)	$\Delta S_2,$ Дж/ (моль*К) (т)	$\Delta S_3,$ Дж/(моль *К) (т)	$\Delta S_{МП},$ Дж/(моль *К) (м)	$\Delta S_{эл.}$ Дж/(моль *К) (т, м)	$\Delta S_{реш.}$ Дж/(моль *К) (т, м)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
VO_2	1040	7,0	-	-	-	340	700	-	-	-	16,5	2,3	14,2
$V_{0,99}Fe_{0,01}O_2$	600	6,3	230	295	-	340	650	0,9	2,5	-	15,0	2,1	12,9
$V_{0,9}Fe_{0,03}O_2$	750	5,7	235	280	330	340	750	0,8	2,0	5,0	11,5	1,9	9,6
$V_{0,9}Fe_{0,07}O_2$	1500	4,1	238	270	305	340	750	0,7	1,2	6,5	10,5	1,3	9,2
$V_{0,8}Fe_{0,13}O_2$	2100	3,1	235	260	285	340	840	0,4	0,3	3,2	10,5	1,0	9,5

1 – аттестация образцов проводилась рентгенографическим методом, 2 – постоянная Кюри, 3 – величина скачка магнитной восприимчивости при ФПМП, 4,5,6 – температуры фазовых переходов полупроводник – полупроводник, 7 – температура ФПМП, 8 – характеристическая температура Дебая, 9,10,11 – изменение энтропии фазового перехода при соответствующих переходах полупроводник – полупроводник, 12 – изменение энтропии при ФПМП, 13, 14 – электронная и решеточная составляющие изменения энтропии при ФПМП

Результаты исследования теплоемкости позволили рассчитать энтропии фазовых переходов в твердых растворах, а путем совместной обработки результатов исследования теплоемкости и магнитной восприимчивости удалось разделить электронный и решеточный вклады в энтропию фазового перехода металл-полупроводник

Исследование образцов твердых растворов, синтезированных в 1983г, показало, что наблюдается процесс «старения» образцов, заключающийся в спонтанном окислении препаратов. На температурных зависимостях электросопротивления легированных образцов не удалось выявить изломов, наблюдающихся для подобных недавно синтезированных образцов. Однако скачок электросопротивления при ФПМП регистрируется довольно четко. Нами была установлена закономерность изменения величины $\Delta\rho$, которая удовлетворительно описывается уравнением

$$\ln(\Delta\rho) = 4 \cdot \exp(-10x) \quad (6)$$

В табл. 6 приведены, для сравнения, значения скачков электросопротивления при ФПМП для исследованных образцов

Таблица 6

Значения скачка электросопротивления при ФПМП для изученных образцов

Образец	$\ln(\Delta\rho)$, образцов синтезированных в 1983 г и измеренных	
	1983 г	2003 г
VO_2	7	4
$\text{V}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$	6,3	3,2
$\text{V}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$	5,2	2,9
$\text{V}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_2$	3,8	2,1
$\text{V}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$	2,2	1,1

Как видно из полученных результатов, ФПМП хотя и сохранился во всех образцах после их длительного хранения, однако величина скачка электросопротивления при фазовом переходе у «состарившихся» препаратов существенно меньше. При этом температура ФПМП не изменилась.

Как экспериментально установлено, изменение величины $\ln(\Delta\rho)$ со временем τ можно описать уравнением по закону

$$\ln(\Delta\rho) = D \cdot \exp(-\beta\tau) \quad (7)$$

Значения коэффициентов D и β приведены также в таблице 7

Таблица 7

Значения коэффициентов D , β и времени окисления τ_0

Образец	D	β	τ_0 , час
VO_2	7	0,073	10
$\text{V}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_2$	5,2	0,054	14
$\text{V}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_2$	3,8	0,039	19
$\text{V}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{O}_2$	2,2	0,040	22

Из экспериментально определенных параметров, приведенных в табл. 7 видно, что легирование железом действительно замедляет процесс «старения» твердых растворов на основе диоксида ванадия.

Представленные в работе результаты были получены в ходе выполнения госбюджетных тем «Исследование материалов, систем и устройств на основе полупроводников и диэлектриков» (№ гр 01990005978 инв. № 02200106833), «Исследование структуро- и фазообразования при воздействии ионных пучков в технологии комплексного ионно-плазменного модифицирования металлических конструкционных материалов» (№ гр 012004070002).

Выводы:

1. Изучены образцы VO_{2+x} , $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ и $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, обладающие фазовым переходом металл - полупроводник (ФПМП). Температура

перехода ($T_{МП}$) в пределах области гомогенности $VO_{2\pm x}$, возрастает с ростом «х» от 338 К до 341 К, для соединений $V_{1-x}Fe_xO_2$ $T_{МП}$ имеет значение 340 К, для препаратов $V_{1-x}Al_xO_2$ с увеличением «х» температура перехода возрастает от 340 К до 350 К Скачок электросопротивления при ФПМП наибольший для диоксида ванадия, близкого по составу к стехиометрическому, и составляет 4 порядка и уменьшается с увеличением содержания железа и алюминия в диоксиде ванадия Температурный гистерезис электросопротивления при ФПМП не превышает 10 К

2 В препаратах $V_{1-x}Fe_xO_2$ и $V_{1-x}Al_xO_2$ в области температур ниже температуры ФПМП обнаружены фазовые переходы I рода полупроводник – полупроводник с изменением кристаллической структуры Температуры переходов, установленные по данным электросопротивления и теплоемкости, хорошо согласуются между собой Построены диаграммы фазовых переходов для систем $V_{1-x}Al_xO_2$ и $V_{1-x}Fe_xO_2$

3 Изучена зависимость магнитной восприимчивости от температуры для образцов $VO_{2\pm x}$, $V_{1-x}Fe_xO_2$ и $V_{1-x}Al_xO_2$, значение которой в области фазового перехода скачком возрастает с увеличением температуры

4 Выделены электронный ($\Delta S_{Эл}$) и решеточный ($\Delta S_{Реш}$) вклады в изменение энтропии при ФПМП для образцов $VO_{2\pm x}$, $V_{1-x}Fe_xO_2$ и $V_{1-x}Al_xO_2$ Корреляция $\Delta S_{Эл}$ и $\Delta S_{Реш}$ с температурой перехода для чистой двуокиси в пределах области гомогенности позволяет сделать вывод о том, что и электронный механизм Мотта, и механизм изменения кристаллической решетки Пайерлса определяют фазовый переход металл-полупроводник

5 Предложена температурно-временная модель старения образцов, основанная на сравнении свойств образцов 20-летней выдержки со свойствами образцов, находившихся в температурных условиях, имитирующих старение Выведена формула, которая связывает величину скачка электросопротивления при фазовом переходе металл-полупроводник со временем окисления Полученный результат позволяет

сделать долгосрочный прогноз времени эксплуатации термодатчиков, изготовленных на основе диоксида ванадия

6 Экспериментально показано, что легирование железом замедляет процесс старения твердых растворов на основе двуокиси ванадия

В приложениях к диссертации приведены документы, подтверждающие практическое использование результатов работы, а также температурные зависимости электросопротивления, магнитной восприимчивости и теплоемкости исследуемых образцов

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Суриков Вал И, Кузнецова Ю В, Данилов С В и др Фазовые переходы в VO_{2+x} // VII Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах Компьютерное моделирование», Усть-Каменогорск – Барнаул, 26 – 29 июня 2003 г Тез докл - Барнаул, АГТУ, 2003 - С 188 – 190

2 Суриков Вал И, Кузнецова Ю В, Данилов С В и др Диаграмма фазовых переходов в системе V_1, Al_xO_2 // VII Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах Компьютерное моделирование», Усть-Каменогорск – Барнаул, 26 – 29 июня 2003 г Тез докл - Барнаул, АГТУ, 2003 - С 190 – 191

3 Суриков Вад И и др Влияние отклонения от стехиометрии на фазовый переход в двуокиси ванадия / Вад И Суриков, Вал И Суриков, Ю В Кузнецова, С В Данилов // Материаловедение - 2004, №1 - С 18-21

4 Суриков Вад И и др Фазовые переходы в системе ванадий – кислород / Вад И Суриков, Вал И Суриков, Ю В Кузнецова, С В Данилов // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» Тез докл – УрО РАН, 2004 - С 421

5 Суриков В И и др Электрические и теплофизические свойства двуокиси ванадия / В И Суриков, С В Данилов, Ю В Кузнецова, О В

Кропотин // Физико-химия конденсованных структурно-неоднородных систем Материалы III Всеукраинської наукової конференції «Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики» - Київ, 1998 - С 171

6 Данилов С В , Кузнецова Ю В , Сурикова Н В Теплоемкость и электросопротивление некоторых окислов ванадия // Деп в ВИНТИ 25 12 98, №3860-В98 - Омск ОмГТУ, 1998 – 21 с

7 Суриков В И, Кузнецова Ю В , Кропотин О В Фазовые переходы в твердых растворах $V_{1-x}Al_xO_2$ // Материаловедение - 2001 - № 11 - С 18 –20

8. Кузнецова Ю В , Суриков Вал И Электрические, теплофизические и магнитные свойства твердых растворов $V_{1-x}Al_xO_2$ // Динамика систем, механизмов и машин Материалы V Международной научно-техн конф - Омск, 16-18 ноября 2004 - кн 2 – Омск, ОмГТУ - 2004 - С 212 – 214

9 Суриков Вад И и др Физические свойства твердых растворов $V_{1-x}Fe_xO_2$ / Вад И Суриков, Вал И Суриков, С В Данилов, Ю В Кузнецова, Э М Ярош, В П Шабалин, Н А Прокудина // Омский научный вестник – 2004 – В 26 – С 68 – 70

Подписано к печати 13 04 07
Заказ № 171
Формат 60x84 1/16
Отпечатано на RISO GR 3770

Гознак
Уч - изд л 15
Усл печ л 15
Тираж 100 экз

Издательство «Нефтегазовый университет»

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Тюменский государственный нефтегазовый университет»

625000, Тюмень, ул Володарского, 38

Отдел оперативной полиграфии издательства «Нефтегазовый университет»
625039, Тюмень, ул Киевская, 52