

# Размерные эффекты при фазовых переходах в окисно-ванадиевых нанокompозитах

© Е.Б. Шадрин<sup>1</sup>, А.В. Ильинский<sup>1</sup>, А.И. Сидоров<sup>2</sup>, С.Д. Ханин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: jenjashadr@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2010 г.  
В окончательной редакции 25 марта 2010 г.)

Предложена феноменологическая модель формирования главной петли термического гистерезиса оптических параметров при фазовом переходе полупроводник–металл в окисно-ванадиевых нанокompозитах. Показано, что эффекты, обусловленные влиянием размеров нанокристаллитов на температуру фазового перехода в отдельном нанокристаллите, определяемую шириной элементарной петли гистерезиса и положением температуры фазового равновесия на шкале температур, проявляются в виде ярких особенностей формы петель. Так, для поликристаллических пленок VO<sub>2</sub> размерные эффекты выражаются в формировании трапециевидной формы оптической петли термического гистерезиса с широким основанием внизу, тогда как для нанокompозитов на основе пористых стекол с нанокристаллами VO<sub>2</sub> — оптической петли с узким основанием внизу (широким основанием наверху). Предложенная модель объясняет также симметричную форму главной петли гистерезиса окисно-ванадиевых нанокompозитов на основе опалов. Размерные эффекты в опаловых нанокompозитах со строго фиксированным размером пор и, следовательно, размером нанокристаллитов проявляются в виде отчетливо выраженных ступенек на нагревной и охлаждающей ветвях главной петли гистерезиса.

## 1. Введение

Настоящая работа посвящена разработке единой концепции, определяющей формирование петель термического гистерезиса физических параметров в окисно-ванадиевых композитах при фазовом переходе полупроводник–металл (ФППМ). Речь пойдет о нанокompозитах на основе диоксида ванадия, синтезированного в порах стеклянных матриц (пористые стекла, опалы).

Диоксид ванадия — материал, испытывающий ФППМ, который в объемных монокристаллах наблюдается при температуре  $T_c = 67^\circ\text{C}$  [1,2]. Данный фазовый переход является переходом первого рода с теплотой перехода около 4000 J/mol. При ФППМ испытывают скачок как оптические, так и электрические константы материала. Так, показатель преломления для  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  меняется от 2.5 в полупроводниковой фазе до 2.0 в металлической фазе, а показатель поглощения — от 0.2 до 0.4 соответственно. Максимальный скачок электропроводности при фазовом переходе для монокристаллов составляет  $10^5$ .

При температуре, большей  $T_c = 67^\circ\text{C}$ , материал обладает металлической проводимостью с концентрацией носителей около  $10^{22} \text{cm}^{-3}$  и тетрагональной симметрией решетки типа рутила ( $D_{4h}$ ). При температуре  $T < T_c$  диоксид ванадия обладает полупроводниковыми свойствами, причем температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  носит активационный характер с энергией активации  $E_a = 0.45 \text{eV}$  [2]. При переходе материала в

низкотемпературную полупроводниковую фазу структура типа рутила испытывает моноклинное искажение, в результате которого величина элементарной кристаллической ячейки удваивается и симметрия элементарной ячейки становится моноклинной.

При переходе через  $T_c$  — температуру фазового перехода — многие физические параметры диоксида ванадия испытывают резкие изменения с характерным температурным гистерезисом, ширина которого для монокристалла составляет  $2\text{--}3^\circ\text{C}$ , а для нанокompозитов и пленок —  $10\text{--}40^\circ\text{C}$ . Причина образования широкой петли гистерезиса физических параметров пленок состоит в наличии в пленке большого числа нанокристаллитов различных размеров, каждый из которых обладает собственной „элементарной“ петлей гистерезиса, так что суммарная петля, обозначаемая как главная, формируется путем суммирования указанных элементарных петель. Например, оптическая петля гистерезиса коэффициента поглощения формируется путем суммирования элементарных оптических петель гистерезиса, присущих отдельным зернам материала. В случае симметричной элементарной петли ( $T_c$  расположена точно в ее середине) для совершения ФППМ необходимо отступление от температуры  $T_c$  равновесия фаз на величину  $\Delta T$ , пропорциональную энергии образования жизнеспособного зародыша новой фазы в толще старой. Его жизнеспособность помимо необходимости преодоления упругой энергии межфазной границы определяется внешним давлением изогнутой поверхности монокристаллита, обратно пропорциональным среднему радиусу

кривизны кристаллита. С учетом этого обстоятельства для совершения перехода необходимо отступление  $\Delta T$  от  $T_c$ , обратно пропорциональное квадратному корню из поперечника кристаллита:  $\Delta T \sim (r)^{-1/2}$  [3]. Поэтому отступление  $\Delta T$  от  $T_c$  в объемном монокристалле мало, а в нанокристаллите — велико. Таким образом, фазовый переход из полупроводника в металл и обратно происходит при температурах  $T = T_c \pm \Delta T$ . Такие особенности характерны для мартенситных фазовых переходов. Мартенситным переходом, как известно [4], является бездиффузионный фазовый переход, совершающийся путем перемещения атомов кристалла в пределах элементарной ячейки с изменением ее симметрии, на что требуется избыточная энергия, необходимая для преодоления упругих напряжений в процессе формирования границы фаз. Особенности формирования оптических петель гистерезиса в тонкопленочных образцах диоксида ванадия рассматривались в [4].

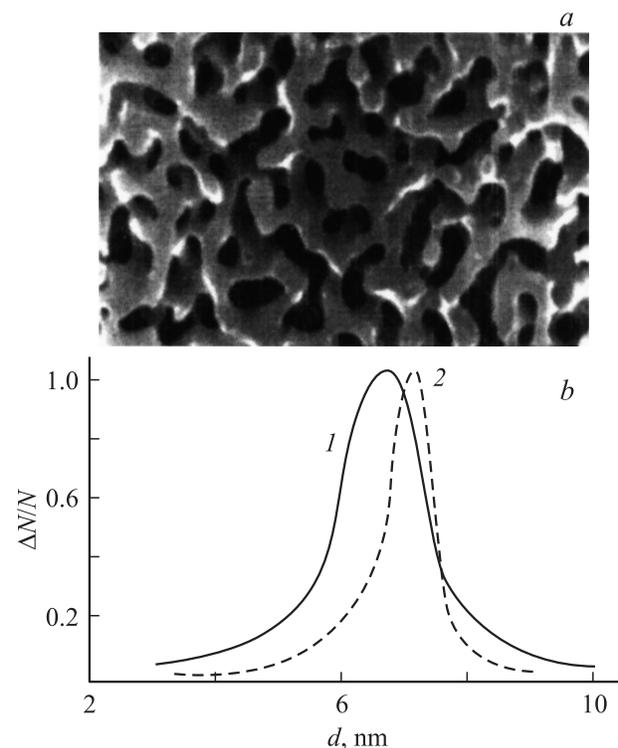
Настоящая работа посвящена главным образом исследованию механизма формирования петель термического гистерезиса для коэффициента поглощения нанокм-позитов, представляющих собой нанокристаллы  $\text{VO}_2$ , синтезированные внутри каналов пористых стекол с различным размером пор. Следует отметить, что конкретный механизм формирования формы ветвей главной петли гистерезиса нанокм-позитов принципиально отличается от механизма формирования формы петли, присущего тонким пленкам  $\text{VO}_2$ . Выявленный механизм позволяет вскрыть физические особенности совершения ФППМ в нанокристаллах  $\text{VO}_2$ , локализованных в порах стеклянных матриц. В то же время общие принципы процесса формирования аналогичны принципам, характерным для тонких пленок  $\text{VO}_2$  и сформулированным в нашей работе [5].

Различие указанных механизмов обусловлено следующими физическими причинами. Первая состоит в ограничении, накладываемом на верхний поперечник кристаллита диаметром пор. Вторая состоит в различии физических свойств нанокристаллитов, синтезируемых в узких каналах пористого стекла методом, принципиально отличающимся от метода, используемого для пленок. А именно синтез  $\text{VO}_2$  в нанокм-позитах на основе пористого стекла происходит путем восстановления при  $450^\circ\text{C}$   $\text{V}_2\text{O}_5$  до  $\text{VO}_2$  в потоке газообразного водорода [6], тогда как нанокристаллиты  $\text{VO}_2$  синтезируются в пленке путем окисления зерен металлического ванадия в потоке кислорода.

Укажем, что описанные в работе исследования нанокм-позитов выполнены впервые.

## 2. Образцы

В настоящей работе в качестве матрицы для синтеза окисно-ванадиевых нанокм-позитов использовались пористые стекла двух типов: ПС-17 и ПС-7 с типичным размером пор 17 и 7 нм соответственно. Характерный размер образцов пористых стекол составлял  $10 \times 10 \times 1$  мм. В качестве примера на рис. 1



**Рис. 1.** Изображение поверхности нанопористого стекла ПС-17, полученное с помощью электронно-лучевого микроскопа (а) и распределение пор по размерам в толстом (1 мм) (1) и тонком (0.2 мм) (2) образцах (b).

представлена микрофотография пор на срезе пористого стекла ПС-17.

Синтез нанокристаллов внутри пор осуществлялся жидкофазным методом. Суть метода сводилась к заполнению пор стеклянных матриц насыщенным водным раствором пентоксида ванадия с образованием внутри пор окисно-ванадиевого геля [6]. После этого образец подвергался высокотемпературному отжигу в вакууме для образования в порах пористого стекла нанокристаллов пентоксида ванадия. Для получения диоксида ванадия образец подвергался дополнительному отжигу в потоке водорода. Описанный процесс повторялся многократно с целью увеличения степени заполнения пор, которая контролировалась по изменению пропускания матрицы вблизи температуры ФППМ в  $\text{VO}_2$ .

Характеризация приготовленных таким образом нанокм-позитов осуществлялась методами рентгеноструктурного анализа и анализа спектров комбинационного рассеяния света He-Ne-лазера.

## 3. Результаты эксперимента

Нами установлены следующие экспериментальные факты.

1) Нагревные ветви оптических (пропускание) петель температурного гистерезиса для образцов с размером пор 17 нм начинаются при  $35^\circ\text{C}$ , в то время как для

образцов с размером пор 7 нм — при большей температуре: 45°C. Из этого факта можно сделать предварительный вывод:  $T_c$  для ПС-17 ниже, чем для ПС-7, по крайней мере на 10°C. Аналогично этому охладительные ветви для ПС-17 также сдвинуты в сторону меньших температур. Дело в том, что начало нагревной ветви петли термического гистерезиса формируется наиболее крупными кристаллитами, характеризующимися наименьшим отступлением  $\Delta T$  от температуры равновесия фаз  $T_c$ . Начало охладительной ветви, расположенное в высокотемпературной части петли, также формируется крупными кристаллитами, совершающими переход из металлической в полупроводниковую фазу в процессе охлаждения.

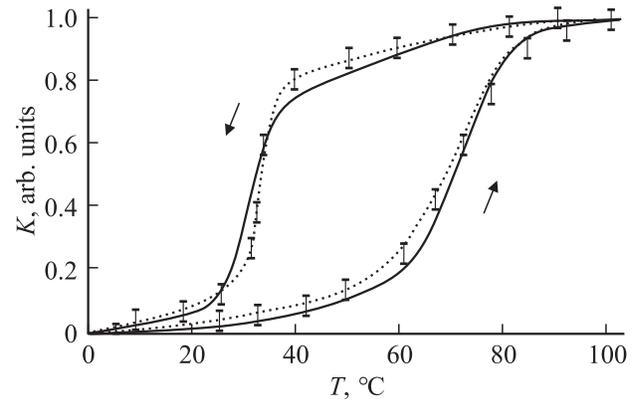
2) Отметим факт наличия большей ширины петель гистерезиса для нанокристаллов, синтезированных в порах меньших размеров. Так, в композитах со средним размером пор 7 нм она составляет 13°C, в то время как для пор размером 17 нм она оказывается не более 10°C. Это согласуется с тем, что отношение ширины петель соответствует обратному квадратному корню из отношения средних размеров пор. Данное обстоятельство демонстрирует мартенситный характер ФППМ в нанокристаллах диоксида ванадия, синтезированных в порах стеклянной матрицы.

3) Как нагревная, так и охладительная ветви главной петли состоят из двух участков с различным температурным ходом коэффициента поглощения. Причем наиболее ярко этот эффект выражен для охладительных ветвей, а на нагревных ветвях он проявляется сильнее для композита на основе ПС-7.

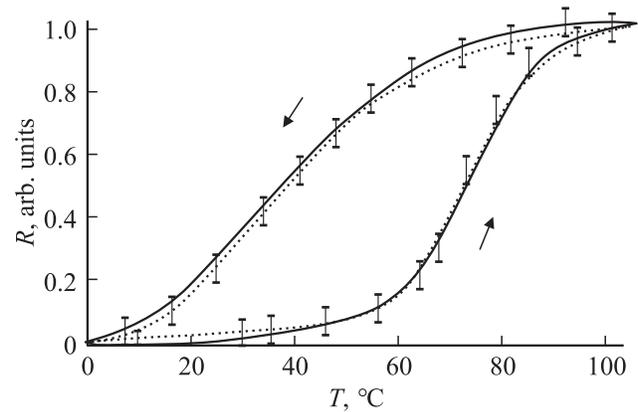
4) Для нанокompозитов с размерами пор 7 нм наблюдается асимметрия петли термического гистерезиса коэффициента поглощения. Она выражается в непараллельном температурном „ходе“ нагревной и охладительной ветвей, т.е. в большей протяженности нагревной ветви по сравнению с протяженностью охладительной. Тем самым петля приобретает трапецевидную форму с широким верхним основанием. Для нанокompозита с размерами пор 17 нм эта асимметрия гораздо слабее: кривые температурных зависимостей коэффициента пропускания при нагреве и охлаждении практически параллельны друг другу в наиболее протяженных своих участках. Однако и для случая 17 нм имеются различия между температурными зависимостями пропускания на нагревной и охладительной ветвях в области малопротяженных участков ветвей петли.

На рис. 2 точками представлены типичные петли температурного гистерезиса оптического поглощения композитов с наноструктурированным диоксидом ванадия в пористых силикатных стеклах со средним размером пор 7 нм.

Обратите внимание на то, что характер асимметрии главных петель для нанокompозита противоположен характеру асимметрии для пленок. А именно петля гистерезиса имеет трапецевидную форму с широким нижним основанием, как это показано на рис. 3 [5].



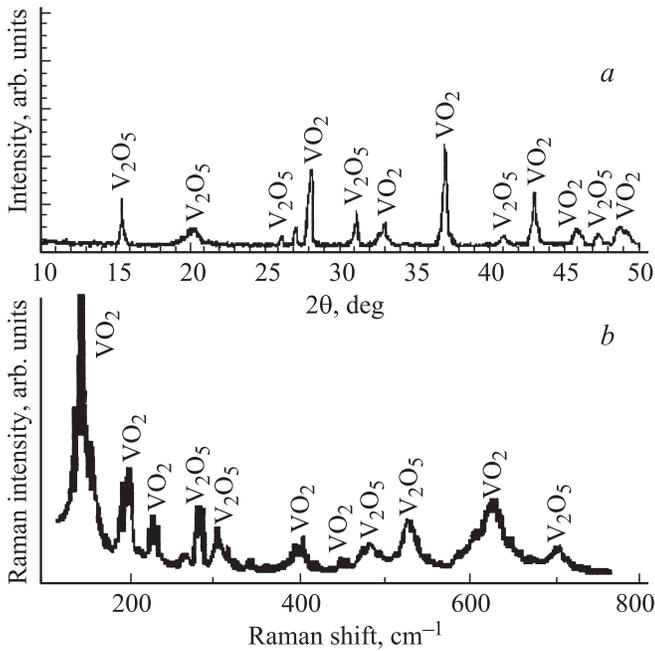
**Рис. 2.** Термический гистерезис поглощения нанокompозита на основе пористых стекол ПС-7. Точками с указанным интервалом погрешности представлены результаты эксперимента, сплошной кривой — результаты расчета по формулам (1)–(3), где  $T_{cm1} = 52^\circ\text{C}$ ,  $T_{cm2} = 67^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{Tc1} = 20^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{Tc2} = 10^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\Delta T} = 2^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_m = 0.2T_c - 10^\circ\text{C}$  для нагревной ветви и  $\Delta T_m = 0.2T_c + 10^\circ\text{C}$  для охладительной ветви.



**Рис. 3.** Термический гистерезис коэффициента отражения  $R$  тонкопленочного окисно-ванадиевого интерферометра. Точками с указанным интервалом погрешности представлены результаты эксперимента, сплошной кривой — результаты расчета по формулам (1)–(3), где  $T_{cm1} = 52^\circ\text{C}$ ,  $T_{cm2} = 67^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{Tc1} = 20^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{Tc2} = 10^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\Delta T} = 2^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_m = -0.3T_c + 25^\circ\text{C}$  для нагревной ветви и  $\Delta T_m = -0.3T_c + 42^\circ\text{C}$  для охладительной ветви.

5) В спектрах (рис. 4), полученных методом рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света, имеются рефлексы, характерные как для пентоксида, так и для диоксида ванадия. Это связано, по нашему мнению, с тем, что в порах больших размеров удастся более эффективно провести процесс восстановления пентоксида ванадия до диоксида ванадия в потоке водорода. В то же время в порах меньшего размера процесс восстановления существенно заторможен, что оставляет незатронутым этим процессом значительное количество исходного  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Выявление физических причин появления двух участков на ветвях петли и возникновения асимметрии петель



**Рис. 4.** Угловая зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов (а) и рамановский спектр (б) образца пористого стекла ПС-17 с нанокристаллитами  $\text{VO}_2$  в его порах. Нанокристаллиты  $\text{VO}_2$  синтезированы внутри пор методом прокалики в потоке водорода образца пористого стекла с предварительно введенными в его поры нанокристаллитами  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

требует специального анализа, к чему мы сейчас и перейдем, используя описанную далее феноменологическую модель.

#### 4. Обсуждение результатов

В нашем анализе мы исходим из следующих положений.

Образец окисно-ванадиевого нанокompозита с кристаллитами диоксида ванадия содержит совокупность монокристаллических зерен, каждому из которых соответствует определенная петля гистерезиса, называемая „элементарной“. Эта „элементарная“ петля (рис. 5) имеет прямоугольную форму и по температуре ограничена температурами перехода из полупроводниковой фазы в металлическую ( $T_i^*$ ) и обратно ( $T_i^{**}$ ).

Предположение о прямоугольности петли фактически означает, что данный  $i$ -й нанокристаллит по достижении температур  $T_i^*$  (полупроводник–металл) и  $T_i^{**}$  (металл–полупроводник) со скоростью звука целиком переходит из одной фазы в другую. Следуя представлениям школы Курдюмова [4], мы считаем, что, начиная с некоторого минимального размера кристаллитов, их свойства допускают образование в одном кристаллите лишь одного зародыша. На основании выполненных нами AFM-исследований [5] предполагается, что все нанокристаллы независимо от степени разброса их размеров настолько малы, что в каждом зерне действительно возникает

только один зародыш. Мы считаем, что все элементарные петли симметричны по отношению к температуре  $T_c$  равновесия полупроводниковой и металлической фаз ( $T_c$  расположена в середине элементарной петли), т.е. имеет место полная релаксация энергии упругого взаимодействия кристаллита с его окружением.

Как указано выше, мы полагаем, что ширина  $2\Delta T_i$  „элементарной“ петли зерна обратно пропорциональна квадратному корню из поперечного размера  $r_i$  зерна  $T_i^* - T_i^{**} = 2\Delta T_i \sim 1/(r_i)^{1/2}$ .

Вклад  $\Delta\alpha_i$  каждой группы кристаллитов элементарных петель в общее оптическое поглощение пропорционален доле, которую занимает объем ( $\Delta V_i$ ) всех зерен с данной петлей в суммарном объеме  $V_f$  нанокристаллов  $\text{VO}_2$ :  $d\alpha = dV/V_f$ . Учитывая, что отступление  $\Delta T$  от температуры равновесия фаз  $T_c$  в кристаллите пропорционально  $(r)^{-1/2}$ , где  $r$  — характерный размер кристаллита, получим  $dV_i \sim [(\Delta T)^{-6}]dN$ , где  $dN$  — число нанокристаллитов в интервале  $d[\Delta T]$ . Коэффициент поглощения совокупности зерен нанокompозита пропорционален суммарному объему нанокристаллитов, находящихся в металлической фазе.

Для дальнейшего продвижения в построении модели перейдем к ее аналитическому описанию.

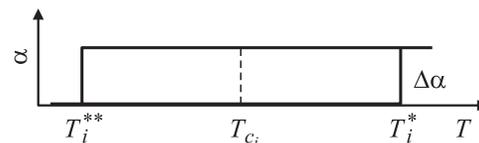
1) На первом этапе моделирования будем считать, что все кристаллы обладают одинаковой температурой  $T_c$  равновесия фаз и различаются лишь размерами, т.е. ширинами элементарных петель гистерезиса. Распределение числа кристаллитов  $\Delta N_i$  по ширинам  $\Delta T_i$  элементарных петель задается в предлагаемой модели законом Гаусса:

$$dN(\Delta T) \sim \exp\left[-(1/2)(\Delta T - \Delta T_m)^2/(\sigma_{\Delta T})^2\right]d[\Delta T],$$

где  $\sigma_{\Delta T}$  — среднеквадратичное отклонение,  $\Delta T_m$  — математическое ожидание случайной величины  $\Delta T$ , т.е. положение максимума гауссова распределения.

Выбранное таким образом распределение с учетом корневой зависимости  $\Delta T$  от  $r$  дает распределение числа кристаллитов по размерам, которое хорошо соответствует измеренному распределению числа кристаллитов пленки  $\text{VO}_2$  по размерам, полученному в AFM-исследованиях [5].

Построение главной петли оптического гистерезиса производится интегрированием по температуре в пределах от  $-\infty$  до  $T$  предыдущего выражения с учетом того, что  $\Delta T = T - T_c$  и  $\pm\Delta T_m = T_m - T_c$  для нагревной



**Рис. 5.** Схематическое изображение „элементарной“ петли термического гистерезиса отдельного нанокристаллита.

и охлаждающей ветвей соответственно:

$$\alpha(T) \sim \int_{-\infty}^T K_{\alpha}[(T - T_c)^{-4}] \times \exp\left[(-1/2)(T - T_c \pm \Delta T_m)^2 / (\sigma_{\Delta T})^2\right] dT, \quad (1)$$

где  $K_{\alpha}[(T - T_c)^{-4}]$  — множитель, учитывающий влияние размеров нанокристаллитов на коэффициент поглощения материала и оцениваемый путем компьютерной подгонки расчетной петли гистерезиса к экспериментальной.

На рис. 6 (петля 1) представлен результат компьютерного моделирования главной петли термического гистерезиса для коэффициента поглощения. Сравнение результата моделирования с экспериментальной петлей (расчетная петля 1 на рис. 6 и экспериментальные точки на рис. 3) выявляет их несовпадение. Принципиальное несоответствие состоит на данном этапе моделирования в том, что в эксперименте не наблюдаются петли с  $T_c$ , соответствующей максимальному перепаду коэффициента оптического поглощения, т.е. петли, у которых вертикальная прямая  $T = T_c$  (петля 1 на рис. 6) пересекает нагревную и охлаждающую ветви только на их горизонтальных участках.

2) Усовершенствование модели на втором этапе предполагает, что по гауссовому закону распределены не только ширины элементарных петель нанокристаллитов, но и температуры  $T_c$  равновесия фаз в них. Это означает, что предполагается существование в нанокompозите не только одной группы кристаллитов с одной единственной  $T_c$ , а множества групп с разными  $T_c$ . В этом случае для нагревной и охлаждающей ветвей петли

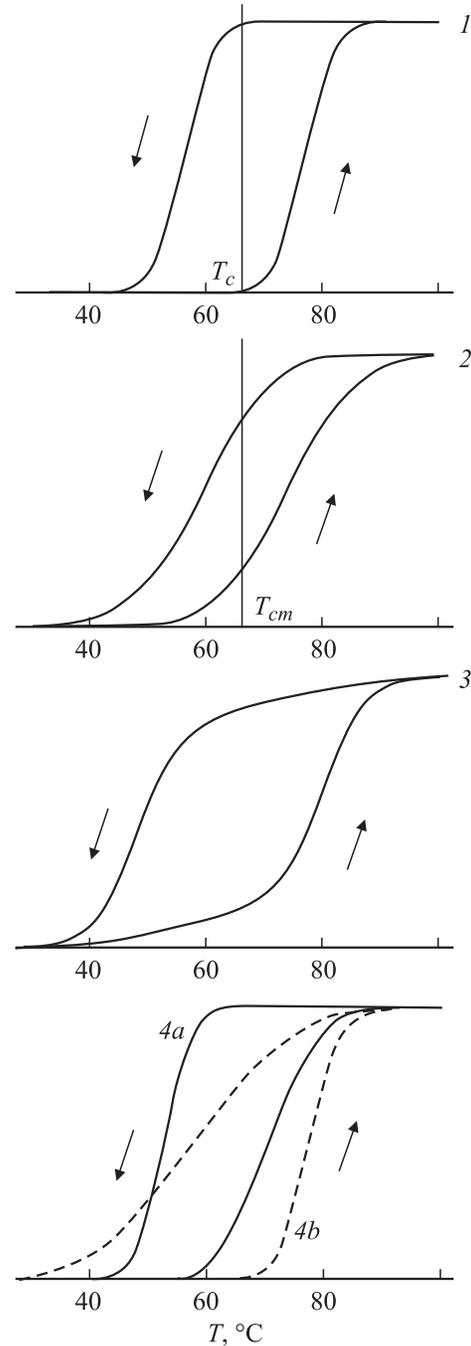
$$\alpha(T) \sim \int_{-\infty}^T \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} K_{\alpha}[(T - T_c)^{-6}] [(T - T_c)^{-6}] \times \exp\left[(-1/2)(T - T_c \pm \Delta T_m)^2 / (\sigma_{\Delta T})^2\right] \times \exp\left[(-1/2)(T_c - T_{cm})^2 / (\sigma_{T_c})^2\right] dT_c \right\} dT, \quad (2)$$

где  $T_{cm}$  — математическое ожидание гауссовой кривой, характеризующей распределение числа кристаллитов по температурам  $T_c$  равновесия фаз,  $\sigma_{T_c}$  — полуширина этого распределения.

Данное утверждение наглядно демонстрирует рис. 6 (петля 2). „Высота“ каждой петли данного рисунка в относительных единицах пропорциональна числу групп с данной  $T_c$ . Поэтому на втором этапе математического моделирования производится двойное интегрирование произведения гауссовых функций по переменным  $T_c$  и  $T$  в указанных в выражении (2) пределах.

Результат учета такого распределения главных петель по температурам равновесия фаз значительно лучше описывает экспериментальные ветви петель гистерезиса.

Он демонстрирует типичное для экспериментальных петель гистерезиса отсутствие равенства между высотой скачка в центре петли и высотой ее максимального перепада (см. вертикальную прямую  $T = T_{cm}$ , где  $T_{cm}$  — температура, соответствующая максимуму гауссова распре-



**Рис. 6.** Петли термического гистерезиса, полученные в результате поэтапного компьютерного моделирования. Петля 1 —  $T_c = 67^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_m = 10^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\Delta T} = 1^\circ\text{C}$ ; 2 —  $T_{cm} = 67^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{T_c} = 8^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_m = 8^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\Delta T} = 5^\circ\text{C}$ ; 3 —  $T_{cm1} = 52^\circ\text{C}$ ,  $T_{cm2} = 67^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{T_{c1}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{T_{c2}} = 5^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\Delta T} = 2^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_m = 10^\circ\text{C}$ ; 4 —  $T_{cm} = 67^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{T_c} = 8^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\Delta T} = 2^\circ\text{C}$ : а — прямая корреляция между  $T_c$  и  $\Delta T_m$  в каждом кристаллите:  $\Delta T_m = +0.3T_c$ , б — обратная корреляция:  $\Delta T_m = -0.3T_c + 30^\circ\text{C}$ .

деления элементарных петель гистерезиса по температурам равновесия фаз  $T_c$ ). Несмотря на такое улучшение, данная суммарная петля все же не учитывает того факта, что как нагревная, так и охлаждающая ветвь имеют два резко различающихся участка (экспериментальные точки рис. 2 и 3).

3) На третьем этапе моделирования мы принимаем это во внимание двумя способами. Либо представлением  $[dN(\Delta T)]/dT$  в виде суммы двух гауссиан, каждая из которых отражает наличие двух совокупностей нанокристаллитов, сильно различающихся размерами. Этот способ был использован нами при описании ветвей петель гистерезиса тонких пленок  $\text{VO}_2$ , состоящих из двух участков. Он был оправдан тем, что для таких пленок с помощью АФМ-микроскопии было установлено наличие распределения числа кристаллитов пленки по размерам с двумя максимумами [5] и тем самым „двугорбое“ распределение этого числа по ширинам  $2\Delta T$  элементарных петель. Либо вторым способом, который предполагает введение „двугорбости“ распределения числа кристаллитов по температурам  $T_c$  равновесия фаз, а не „двугорбости“ распределения по размерам. Это может быть сделано представлением  $[dN(T_c)]/dT_c$  в виде суммы двух гауссиан, различающихся стандартными гауссовыми параметрами  $T_{cm1}$ ,  $\sigma_{T_{c1}}$  и  $T_{cm2}$ ,  $\sigma_{T_{c2}}$ , а именно

$$[dN(T_c)]/dT_c \sim \exp\left[(-1/2)(T_c - T_{cm1})^2/(\sigma_{T_{c1}})^2\right] + G \exp\left[(-1/2)(T_c - T_{cm2})^2/(\sigma_{T_{c2}})^2\right], \quad (3)$$

где  $G$  — весовой множитель, учитывающий соотношение вкладов обоих гауссиан в общую петлю. Этот способ мы используем в настоящей работе для описания особенностей петли гистерезиса окисно-ванадиевых нанокомпозитов на основе пористого стекла. Выбор способа обусловлен следующими физическими соображениями.

Для пленок представление в виде суммы двух гауссиан распределения числа зерен по температурам отступления элементарных петель от  $T_c$ , т.е. по их ширинам, физически оправдано типичным для пленок гомо- и гетерогенным зарождением зародышей зерен  $\text{VO}_2$  при синтезе. Это в свою очередь обусловлено свойствами кристаллических подложек и порождает „двугорбое“ распределение зерен по размерам.

Для наноконпозитов ситуация иная и сводится к наличию двух групп кристаллитов с сильно различающимися свойствами, не определяемыми размерами кристаллитов. Различие свойств обусловлено тем, что в процессе синтеза к кристаллитам этих групп резко различен доступ газообразного водорода, используемого для восстановления  $\text{V}_2\text{O}_5$  до  $\text{VO}_2$ . Кристаллиты одной группы локализованы в микроканалах, расположенных в объеме пористого стекла, размеры которых в среднем меньше, чем средние размеры микроканалов в приповерхностных областях. Другая группа более крупных кристаллитов локализована в приповерхностных порах больших размеров. Однако различие средних размеров кристаллитов этих двух групп невелико (рис. 1, *b*) и не может

обеспечить формирование ветвей петли гистерезиса с двумя явно выраженными участками температурного хода. Поэтому мы полагаем, что возникновение этих участков связано с „двугорбым“ распределением числа кристаллитов по  $T_c$ . Действительно, нанокристаллиты, расположенные в приповерхностной области, подвержены более активному восстановлению водородом, чем нанокристаллиты объема. Это различие обусловлено как близостью к поверхности крупных кристаллитов, так и большей скоростью протекания в них реакции восстановления вследствие меньшей кривизны их поверхности (теорема Лапласа).

Рассчитанные по приведенным выше формулам, учитывающим „двугорбость“ распределения по  $T_c$ , петли гистерезиса (петля 3 на рис. 6) еще лучше описывают экспериментальные петли гистерезиса, но обладают тем недостатком, что остаются симметричными по отношению к температурной точке максимального скачка коэффициента поглощения, расположенной внутри петли. В то же время опыт показывает, что реальные петли гистерезиса асимметричны, т.е. температурный ход нагревной ветви не совпадает с ходом охлаждающей.

4) Дальнейшее усовершенствование модели на четвертом этапе состоит в расчете формы асимметричных петель гистерезиса. Мы полагаем, что асимметрия „главной“ петли гистерезиса связана с корреляцией, существующей между размерами нанокристаллитов (и тем самым ширинами их элементарных петель) и температурой  $T_c$  равновесия фаз в них.

Обратная корреляционная зависимость между шириной  $\Delta T$  элементарной петли зерна и  $T_c$  характерна для поликристаллических пленок  $\text{VO}_2$  [5], для которых у нанокристаллитов малых размеров  $T_c$  сдвинута в сторону низких температур. Прямая корреляционная зависимость между  $\Delta T$  и  $T_c$  характерна, как показано далее, для наноконпозитов на основе пористых стекол: наименьшей температурой  $T_c$  равновесия фаз обладают наиболее крупные кристаллиты.

Математически учет указанной корреляции может быть выполнен с помощью введения функциональной зависимости между температурой  $T_{ci}$  равновесия фаз в отдельных нанокристаллах и отступлением  $\Delta T_i$  от этой температуры, необходимым для совершения фазового перехода. Математическая связь  $T_c$  и  $\Delta T$  может быть выражена в простейшем случае линейным законом  $\Delta T = A + |B|T_c$  для прямой корреляции и  $\Delta T = A_1 - |B_1|T_c$  для обратной корреляции, где  $A$ ,  $A_1$ ,  $B$  и  $B_1$  — варьируемые константы.

Таким образом, четырехэтапное компьютерное моделирование показывает, что при сделанных предположениях можно достичь практически полного совпадения вычисленной формы главной оптической петли гистерезиса с экспериментальной для любых видов асимметрии главной петли: как с удлиненной нагревной, так и с удлиненной охлаждающей ветвью (рис. 6, петли 4*a* и 4*b*).

Обращает на себя внимание качественно различная асимметрия петель гистерезиса для нанокристалличе-

ских пленок  $\text{VO}_2$  и нанокompозитов с  $\text{VO}_2$  на основе пористого стекла: обратная корреляция между  $\Delta T$  нанокристаллитов и  $T_c$  дает трапециевидную форму петли с широким основанием внизу (пленки), тогда как прямая корреляция между  $\Delta T$  и  $T_c$  дает трапецию с узким основанием внизу и широким основанием наверху (нанокompозиты).

Физическая причина указанных корреляций заключается в следующем. Согласно теореме Лапласа [7], давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкого или твердого тела обратно пропорционально радиусу кристаллита, из которого происходит выход пара. Это означает, что сквозь выпуклую поверхность мелкого нанокристаллита обеспечивается усиленный выход молекул газа по сравнению с почти плоской поверхностью крупного кристаллита и затрудняется вход газа снаружи. Из указанного выше следует вывод: при любом методе синтеза наноматериалов вход газа извне в мелкие кристаллиты затруднен и соответственно понижена скорость протекания химических реакций окисления или восстановления.

Для окисно-ванадиевой микрокристаллической пленки при методе синтеза, связанном с окислением зерен металлического ванадия, описанный механизм тормозит химическую реакцию окисления мелких зерен пленки. В результате этого они оказываются недоокисленными, приобретают дефицит кислорода, что понижает  $T_c$  мелких зерен согласно положению, описанному в [8], где показано, что дефицит кислорода генерирует (через кислородные вакансии) появление ионов  $\text{V}^{3+}$  с донорными свойствами. Избыточные электроны, согласно механизму Мотта [1], понижают температуру фазового перехода в мелких кристаллитах, что приводит к асимметрии главной петли гистерезиса: она приобретает трапециевидную форму с широким нижним основанием (петля 4b на рис. 6).

В исследованных нами нанокompозитах на основе пористого стекла тот же механизм приводит к обратному результату. Как было указано, синтез кристаллитов  $\text{VO}_2$  в нанокompозите осуществляется путем экстракции из кристаллитов  $\text{V}_2\text{O}_5$  кислорода, предварительно введенного в поры пористого стекла. Экстракция производится прокалкой образца в потоке водорода, связывающего часть кислорода ванадия и выводящего его наружу в составе молекул воды. Скорость такой реакции, так же как и в случае окисно-ванадиевых пленок, понижена для нанокристаллитов малого размера. Поэтому мелкие кристаллиты оказываются недовосстановленными по отношению к крупным. Или, если восстановление производится длительное время (в нашем случае около 9 h) с целью синтеза в порах достаточного количества кристаллитов  $\text{VO}_2$  и получения ясно выраженной петли гистерезиса оптического пропускания, мелкие и средние кристаллиты оказываются нормально восстановленными, тогда как крупные оказываются перевосстановленными. Поэтому крупные кристаллиты приобретают дефицит кислорода, что инициирует появление ионов  $\text{V}^{3+}$

с донорными свойствами и в соответствии с механизмом Мотта понижает температуру  $T_c$  равновесия фаз. Это приводит к возникновению трапециевидной формы главной петли с узким нижним основанием (петля 4a на рис. 6).

На основе предложенной четырехэтапной модели были рассчитаны петли термического гистерезиса сложной формы как для окисно-ванадиевых нанокompозитов, так и для пленок  $\text{VO}_2$ . Они приведены соответственно на рис. 2, 3, на которых видно хорошее согласие результатов эксперимента (точки) с результатами расчета (кривые) при значениях подгоночных параметров, указанных в подписях к рисункам.

Особое место в рамках предлагаемой модели занимают окисно-ванадиевые нанокompозиты на основе опалов. В них, как и в нанокompозитах на основе пористых стекол, синтез нанокристаллитов  $\text{VO}_2$  осуществляется путем восстановления пентоксида ванадия в потоке газообразного водорода. Однако из-за того, что поры с  $\text{V}_2\text{O}_5$  в опале на порядок больше, чем в нанокompозите на основе пористого стекла, все синтезируемые в них нанокристаллиты имеют размеры порядка размеров пор, процесс восстановления завершается полностью, отсутствует зависимость  $T_c$  в данном нанокристаллите от его размеров и потому в них отсутствует обратная корреляция между размером нанокристаллитов и  $T_c$ . Это приводит к формированию симметричной главной петли термического гистерезиса опаловых нанокompозитов. Тем не менее размерные эффекты наблюдаются и в опале [9,10], проявляются они в виде ясно выраженных ступеней на нагревной и охлаждающей ветвях термического гистерезиса проводимости. Наличие ступеней обусловлено фазовыми переходами в небольшом числе отдельных групп нанокристаллитов одинакового размера. Малая дисперсия размеров нанокристаллитов  $\text{VO}_2$  в пределах каждой группы связана с совершенством периодической структуры опала.

## 5. Заключение

Таким образом, размерные эффекты в окисно-ванадиевых нанокompозитах заключаются во влиянии размеров нанокристаллитов на температуру фазового перехода в кристаллите  $\text{VO}_2$ , определяемую шириной  $\Delta T$  элементарной петли гистерезиса и положением температуры  $T_c$  фазового равновесия на шкале температур. Для поликристаллических пленок  $\text{VO}_2$  эти эффекты проявляются в формировании трапециевидной формы оптической петли термического гистерезиса с широким основанием внизу, тогда как для нанокompозитов на основе пористых стекол — в формировании оптической петли с узким основанием внизу (широким наверху). Указанная асимметрия петель гистерезиса соответственно обусловлена наличием прямой ( $\Delta T = A + |B|T_c$ ) и обратной ( $\Delta T = A_1 - |B_1|T_c$ ) корреляций между  $\Delta T$  и  $T_c$ . Причинами наличия корреляций являются недоокисление мелких кристаллитов в пленках и недоокисление

крупных кристаллитов в порах пористого стекла. Из указанного, на наш взгляд, можно также сделать вывод о том, что результаты настоящей работы, как и полученные нами результаты [11] по влиянию гидрирования пленок  $\text{VO}_2$  на ФППМ, подтверждают справедливость механизма Мотта. Согласно этому механизму, дефицит кислорода в наиболее крупных нанокристаллитах, способствуя образованию мелких доноров, отдающих электроны в  $\pi^*$ -зону, понижает температуру  $T_c$  равновесия полупроводниковой и металлической фаз.

## Список литературы

- [1] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.
- [2] W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, E.I. Terukov, F.A. Tschudnovskii. Vanadiumdioxide. Akademie-Verlag, Berlin (1983). P. 252.
- [3] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 69 (1974).
- [4] Г.В. Курдюмов, В.С. Семенов, А.А. Факторович. Физика металлов и сплавов, Наук. думка, Киев (1986). С. 629.
- [5] А.В. Ильинский, Ф. Сильва-Андрате, С.Д. Ханин, В.А. Климов, И.О. Тимофеева, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **72**, 9, 67 (2002).
- [6] О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, С.Д. Ханин, Т.А. Хрущева. ФТТ **50**, 4, 734 (2008).
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Физматлит, М. (2005). Т. 5. 616 с.
- [8] M. Motevalli, D. Shah, S.A.A. Shah, A.C. Sullivan. Polyhedron **15**, 14, 2387 (1996).
- [9] V.G. Golubev, V.Y. Daydov, N.F. Karpenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, E.B. Shadrin, A.V. Scherbakov. Appl. Phys. Lett. **79**, 14, 2127 (2001).
- [10] Е.Б. Шадрин, Д.А. Курдюков, А.В. Ильинский, В.Г. Голубев. ФТП **43**, 110 (2009).
- [11] А.В. Ильинский, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена **11**, 61 (2009).