

12,03

## Термоимпедансметрия нанокристаллитов $V_2O_5$ , локализованных в каналах нанопористого стекла

© Р.А. Кастро<sup>1</sup>, А.В. Ильинский<sup>2</sup>, М.Э. Пашкевич<sup>3</sup>, А.И. Сидоров<sup>4</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: recastro@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2021 г.

Принята к публикации 26 апреля 2021 г.

Методами импедансметрии реализована возможность измерения температурной зависимости электропроводности наночастиц на примере малоизученного пентоксида ванадия, синтезированного в наноканалах пористого стекла. Даны оценки ширины запрещенной зоны и величин удельной электропроводности наночастиц полупроводниковой фазы  $V_2O_5$ . На базе представлений о неподеленных электронных парах и о процессах переноса заряда обсуждаются причины сужения запрещенной зоны  $V_2O_5$ , локализованного в нанопорах стекла.

**Ключевые слова:** пентоксид ванадия  $V_2O_5$ , нанопористые стекла, наноструктурированные материалы, импедансметрия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51280.089

### 1. Введение

Наноструктурированные материалы применяются в различных областях техники, в частности в электронике, фотонике, химии и полупроводниковой технике. Полупроводниковые наноматериалы используются, например, в сенсорах токсичных газов и биосенсорах. Композиционные материалы на основе полупроводниковых нанопроволок и наночастиц могут быть использованы в качестве электродов для литиевых батарей, в солнечных элементах в качестве катализаторов и в других областях техники [1–5].

Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрических спектров (ДС) нанокристаллитов  $V_2O_5$ , внедренных в нанопористые стекла (НПС). Достаточно сложная кристаллическая структура  $V_2O_5$  является ромбической. Два типа ионов V соответственно имеют 6 или 5 связей с ионами кислорода, в то же время и три типа ионов кислорода имеют 4, 3 или 2 связи с ионами ванадия. Такое многообразие связей отличает  $V_2O_5$  от других окислов ряда Магнели, в частности, от  $VO_2$  и  $V_2O_3$  [6,7]. Тем не менее, пентоксид ванадия образует единую слоистую кристаллическую структуру. Нанокристаллы, выращенные в порах НПС, имеют край основного поглощения в области  $E_g \sim 2.4\text{eV}$  и окрашивают образец НПС в темно-желтый цвет за счет длинноволнового плеча в спектре поглощения [8].

В настоящей работе пентоксид ванадия исследовался методом импедансметрии, который открывает новые возможности для исследования сложных композиционных материалов. Он основан на измерении ДС образцов композиционных материалов с помощью спектрометров, оснащенных компьютерными программами управления узлами спектрометра и обработки результатов измерения.

### 2. Методика

#### 2.1. Образцы

Прозрачные НПС с сообщающимися порами являются удобной матрицей для синтеза и исследования наночастиц. НПС были синтезированы в Университете ИТМО. Средний размер пор был равен 17 nm, а их объемная концентрация — 52%. Каркас НПС на 95% состоит из  $SiO_2$ . Для синтеза  $V_2O_5$  в НПС поры заполнялись водным раствором поливанадиевой кислоты и высушивались. При этом в порах НПС формировались наночастицы, состоящие из геля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . После этого проводилась термообработка образцов при  $T = 450^\circ\text{C}$  в течение 2 h. При этом происходит термическое разложение геля до  $V_2O_5$  и кристаллизация наночастиц. Следует отметить, что при такой температуре физически адсорбированная вода удаляется из пор НПС.



Рис. 1. Схематическое изображение фрагмента НПС-17.

Прозрачные стекла с взаимосвязанными порами являются хорошей матрицей для формирования кристаллических наноструктур. В качестве примера на рис. 1 представлена схема пор образца пористого стекла марки НПС-17. Степень заполнения контролировалась по изменению спектров пропускания матрицы вблизи края полосы фундаментального поглощения  $V_2O_5$  и по появлению темно-желтой окраски образца. Сформированные таким образом полупроводниковые нанокомпозиты имели вид прямоугольных параллелепипедов с размерами  $10 \times 10 \text{ mm}$  и толщиной  $1 \text{ mm}$ .

## 2.2. Импедансметрия

Образец НПС с  $V_2O_5$  помещался в ячейку диэлектрического спектрометра между двумя плоскими позолоченными электродами диаметром  $20 \text{ mm}$ . Измерения ДС выполнялись на спектрометре „Concept 81“ фирмы Novocontrol Technologies с использованием анализатора „Alpha-Beta Impedance Analyzer“. Измерялась амплитуда  $I_o$  тока  $\dot{I}(t)$ , протекавшего через образец при подаче эталонного синусоидального напряжения  $U(t)$  амплитудой  $1 \text{ V}$ . Измерялась также разность фаз  $\varphi$  колебаний  $U(t)$  и  $\dot{I}(t)$ . С помощью конвертера эти данные с применением разработанных фирмой Novocontrol Technologies компьютерных программ преобразовывались в данные о физических характеристиках образца ( $\text{tg } \delta$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ). Геометрическая емкость пустой ячейки —  $C_0 = 1.7 \text{ pF}$ .

Измерения частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f)$ , действительной  $\epsilon'(f)$  и мнимой  $\epsilon''(f)$  частей диэлектрической проницаемости были выполнены в интервале от  $10^{-1} \text{ Hz}$  до  $10^6 \text{ Hz}$ . Тем-

пература образца  $T$  изменялась в процессе измерений от  $0$  до  $150^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$ .

## 3. Результаты эксперимента

На рис. 2 представлены импедансметрические спектры образцов НПС с внедренными в его поры нанокристаллитами  $V_2O_5$ . Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f)$  имеет один максимум, причем с ростом температуры максимум смещается в сторону высоких частот — рис. 2, *a*. Полуокружность Коул–Коул-диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$  от температуры практически не зависит, хотя при низких частотах с ростом температуры наблюдается отступление от полуокружности и увеличение  $\epsilon''$  — рис. 2, *b*.

На рис. 3, *a* приведена зависимость  $\log(f_{\text{max}})$  от температуры, т.е. температурная зависимость частотного положения максимума  $\text{tg } \delta$ , которая получена из экспериментальных данных рис. 2, *a*.

Измеренные ДС  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  были аппроксимированы с помощью встроенных в спектрометр программ дисперсионным соотношением Гавриляка–Негами (ГН), которое имеет вид

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{\text{HN}}}]^{\beta_{\text{HN}}}},$$

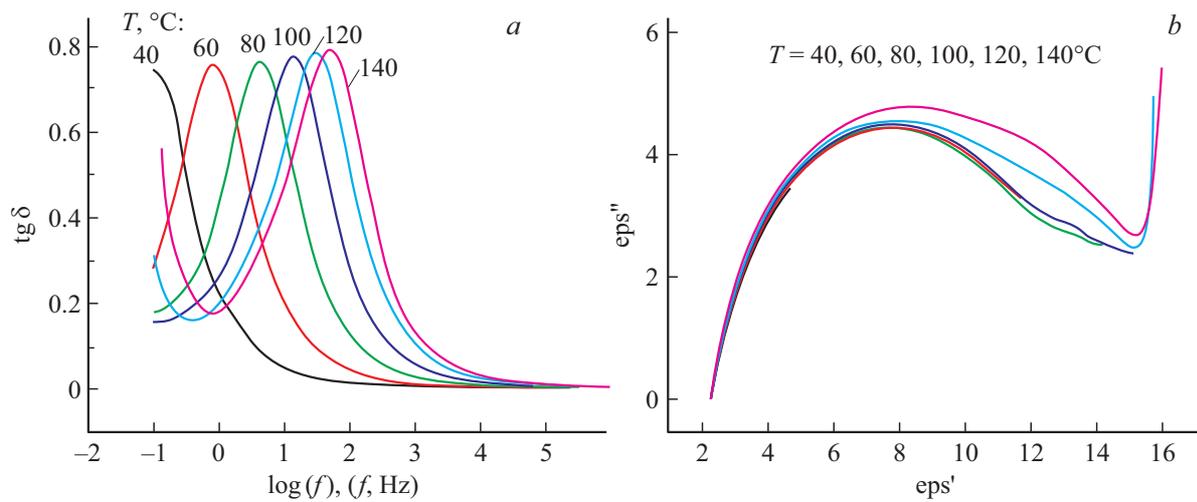
где  $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным  $\epsilon_s$  и высокочастотным  $\epsilon_\infty$  пределами действительной части диэлектрической проницаемости),  $\omega = 2\pi f$ ,  $\alpha_{\text{HN}}$  и  $\beta_{\text{HN}}$  — параметры, описывающие, соответственно, симметричное ( $\beta_{\text{HN}} = 1$ ,  $0 < \alpha_{\text{HN}} < 1$ ) и асимметричное ( $0 < \beta_{\text{HN}} < 1$ ,  $0 < \alpha_{\text{HN}} < 1$ ) распределение релаксаторов по значениям их времен.

В таблице приведены эти параметры при разных температурах  $T$ , включая временное положение ( $\tau_{\text{max}}$ ) максимума функции ГН( $G$ ).

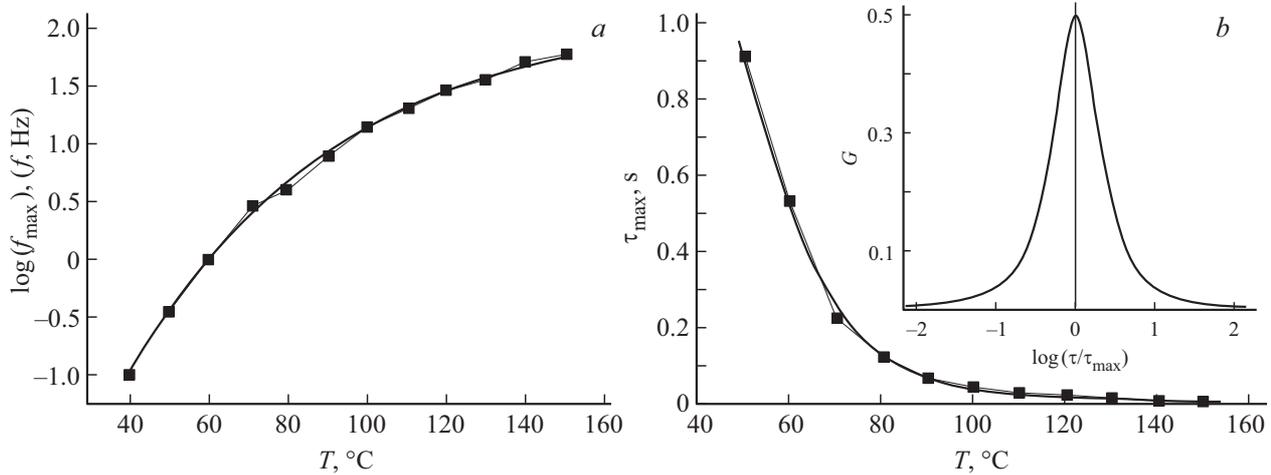
На рис. 3, *b* представлена температурная зависимость  $\tau_{\text{max}}(T)$ .

Релаксационные параметры функции ГН для образцов НПС:  $V_2O_5$

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{max}, \text{S}}$	$\alpha_{\text{HN}}$	$\beta_{\text{HN}}$
50	0.91	0.87	1.0
60	0.53	0.87	1.0
70	0.22	0.79	1.0
80	0.12	0.83	1.0
90	0.065	0.80	1.0
100	0.047	0.75	1.0
110	0.034	0.76	1.0
120	0.026	0.71	1.0
130	0.022	0.73	1.0
140	0.016	0.71	1.0
150	0.011	0.78	1.0



**Рис. 2.** Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при разных температурах — *a*, Коул–Коул-диаграммы при температурах 40, 60, 80, 100, 120 и 140 °С — *b*.



**Рис. 3.** Температурная зависимость частотного положения ( $f_{\max}$ ) максимума  $\text{tg } \delta$ , полученная из экспериментальных данных рис. 2, *a* — *a*, температурная зависимость  $\tau_{\max}(T)$  — *b*. На вставке — функция ГН — распределение релаксаторов по временам релаксации (в относительных единицах  $\tau/\tau_{\max}$ ) для  $\beta_{\text{HN}} = 1$  и  $\alpha_{\text{HN}} = 0.8$ .

Функции  $G(\tau)$  временного распределения релаксаторов по их временам находится [9] из соотношения

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau,$$

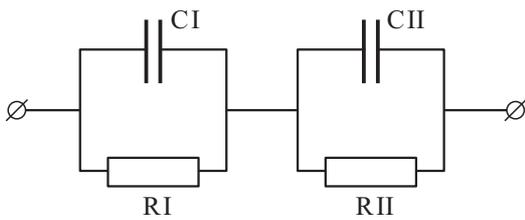
где  $\tau$  — переменная интегрирования. На вставке к рис. 3, *b* в логарифмическом масштабе приведена  $G(\tau/\tau_{\max})$  для  $\beta_{\text{HN}} = 1$  и  $\alpha_{\text{HN}} = 0.8$ .

В нашем случае (рис. 2, *b*) имеется одна недеформированная полуокружность функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , центр которой расположен ниже оси абсцисс. Увеличение  $\varepsilon''$  при  $\omega \rightarrow 0$  не приводит к деформации полуокружности, а обусловлено, как будет показано ниже, электропроводностью образца НПС +  $V_2O_5$ . Имеется также один максимум функции  $G(\tau)$ . Эта функция (плотность распределения времен релаксации) имеет симметричный вид, что говорит о наличии одной группы релаксаторов с широ-

ким распределением по их временам ( $\alpha_{\text{HN}} = 0.8$ ). Ход температурной зависимости  $\tau_{\max}(T)$  свидетельствует об ускорении процессов релаксации с ростом температуры. Ниже мы выясняем природу релаксаторов в образцах НПС +  $V_2O_5$ .

#### 4. Математическое моделирование

При выборе эквивалентной схемы нельзя обойтись простейшими дифференцирующей или интегрирующей цепочками, поскольку на рис. 2, *a* для тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается максимум. Мы воспользовались трехзвенной эквивалентной схемой, которая представляет собой последовательное соединение трех контуров из параллельно соединенных сопротивлений и емкостей. Ее смысл: СИ и РИ — емкость и сопротивление НПС с внедренными в него нанокри-



**Рис. 4.** Эквивалентная электрическая схема НПС с внедренными в поры нанокристаллитами  $V_2O_5$ .

сталлитами  $V_2O_5$ ,  $C_I$ ,  $R_I$ ,  $C_{II}$ ,  $R_{II}$  — характеристики приэлектродных областей. Однако, учитывая, что в ячейке диэлектрического спектрометра прикладывается переменное напряжение, и считая, что приэлектродные области одинаковы, эта трехконтурная схема сводится к двухконтурной — рис. 4.

Расчет параметров двухзвенной схемы выполнен символическим методом. В этой схеме для частотных зависимостей действительной  $\epsilon'(\omega)$  и мнимой  $\epsilon''(\omega)$  частей диэлектрической проницаемости образца получены следующие выражения:

$$\epsilon'(\omega) = B / [\omega C_0 (A^2 + B^2)], \tag{1}$$

$$\epsilon''(\omega) = -A / [\omega C_0 (A^2 + B^2)], \tag{2}$$

$$\text{tg } \delta = \epsilon''(\omega) / \epsilon'(\omega), \tag{3}$$

где

$$A = R_I / (1 + \omega^2 C_I^2 R_I^2) + R_{II} / (1 + \omega^2 C_{II}^2 R_{II}^2)$$

$$B = \omega C_I R_I^2 / (1 + \omega^2 C_I^2 R_I^2) + \omega C_{II} R_{II}^2 / (1 + \omega^2 C_{II}^2 R_{II}^2)$$

$$\omega = 2\pi f.$$

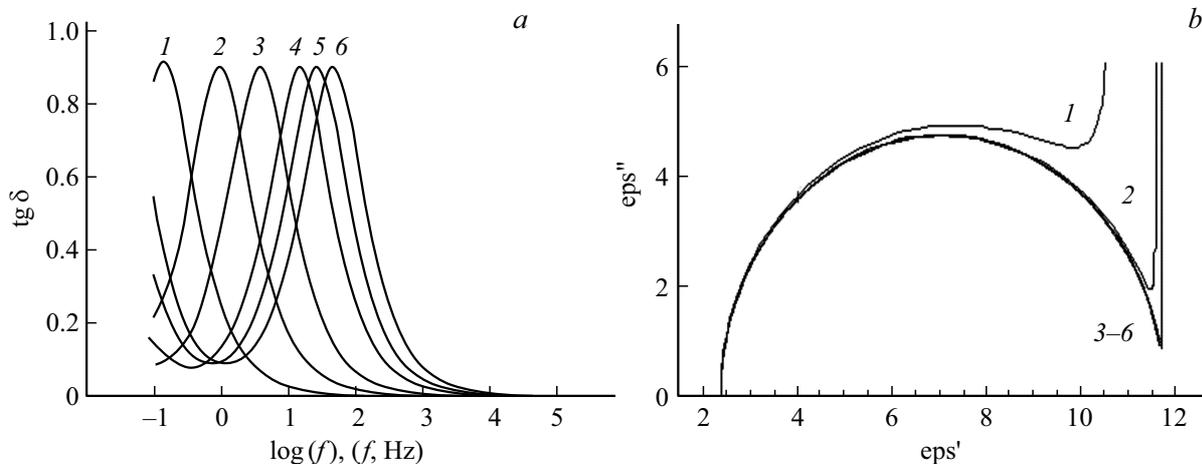
Расчетные графики функций  $\text{tg } \delta(f)$  и Коул–Коул-диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$  приведены на рис. 5. Построение

$\epsilon''(\epsilon')$ -диаграмм осуществлялось в параметрическом виде (роль параметра играла частота  $\omega = 2\pi f$ ).

Заметим, что  $\lim(\epsilon''(f)) = 0$  (при  $f \rightarrow \infty$ ), при этом положение левой точки  $\epsilon'$  (при  $f \rightarrow \infty$ ) на Коул–Коул-диаграммах рис. 5, *b* не зависит от величин сопротивлений и определяется только значениями емкостей из соотношения  $\epsilon' = (C_I \times C_{II}) / [C_0(C_I + C_{II})]$ . Второй предел  $\lim(\epsilon''(f)) = \infty$  (при  $f \rightarrow 0$ ), при этом  $\epsilon' = (C_I \times R_I^2 + C_{II} \times R_{II}^2) / [C_0(R_I + R_{II})^2]$ . Полученные выражения облегчают нахождение параметров схемы в результате подгонки расчетных кривых к экспериментальным данным. Найденные параметры приведены в подписях к рис. 5. Совместный анализ рис. 2 и 4 показывает, что величины обеих емкостей схемы не зависят от температуры, сопротивление приконтактной области слабо зависит от температуры, а сопротивление нанокристаллитов в порах стекла с ростом температуры заметно уменьшается. Релаксаторами в образцах НПС +  $V_2O_5$  являются, таким образом, локализованные в порах НПС нанокристаллиты, благодаря электропроводности которых происходит зарядка приконтактной области НПС с постоянной времени  $\tau$ .

Строго говоря, наша математическая модель не объясняет отклонения значения параметра  $\alpha_{HN}$  от единицы ( $\alpha_{HN} = 0.8$ ), т.е. отклонения от модели Дебая с фиксированным значением величины  $\tau$ . Это связано с тем, что в нашей модели параметры электрической схемы также фиксированы. В реальности имеется множество однотипных кристаллических релаксаторов с близкими временами релаксации, поэтому в усложненной модели должен быть учтен разброс параметров эквивалентной схемы по их значениям, что предполагает введение многоконтурной схемы с распределенными в некотором интервале близкими значениями параметров.

Тем не менее, сопоставление экспериментальных и расчетных кривых для  $\text{tg } \delta(f)$  в нашей упрощенной моде-



**Рис. 5.** Результаты расчета для частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь — *a*, для Коул–Коул-диаграмм — *b*, при разных параметрах эквивалентной схемы рис. 4. ( $C_0 = 1.7$  пФ,  $C_{II} = 5$  пФ,  $C_I = 20$  пФ. 1)  $R_{II} = 100$  ГΩ,  $R_I = 2$  ТΩ; 2)  $R_{II} = 14.3$  ГΩ,  $R_I = 2$  ТΩ; 3)  $R_{II} = 3.7$  ГΩ,  $R_I = 2$  ТΩ; 4)  $R_{II} = 900$  МΩ,  $R_I = 600$  ГΩ; 5)  $R_{II} = 500$  МΩ,  $R_I = 250$  ГΩ; 6)  $R_{II} = 300$  МΩ,  $R_I = 150$  ГΩ).

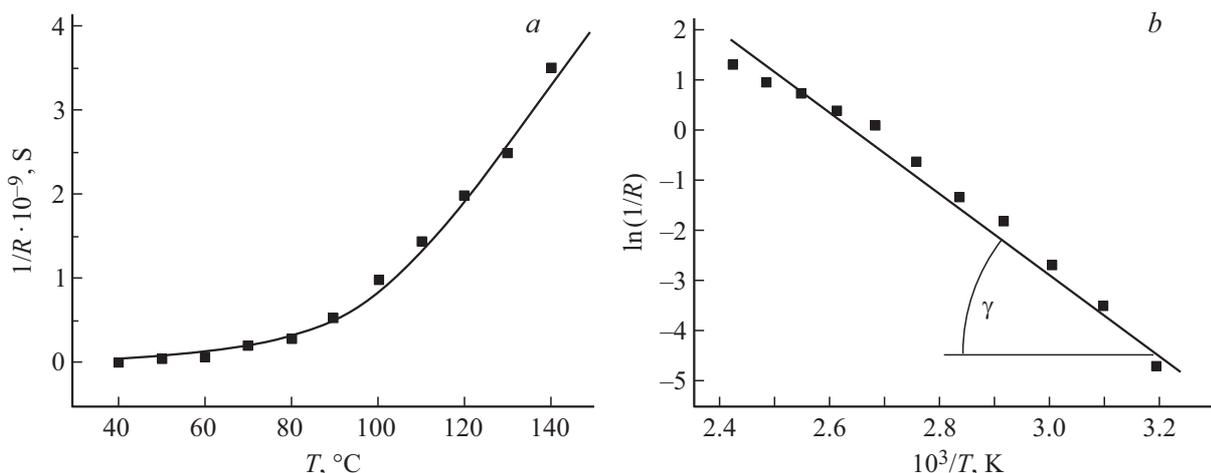


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности в координатах  $1/R(T)$  — *a*, и в координатах Аррениуса  $\ln(1/R)$  от  $1000/T$  — *b*.

ли позволило с хорошей точностью определить величины сопротивлений нанокристаллитов РИИ в зависимости от температуры и построить график  $\sigma(T) = 1/R(T)$  — рис. 6, *a*.

Зная величину сопротивления РИИ, можно оценить электропроводность  $\sigma_1$  одной полупроводниковой нанонити  $V_2O_5$ , представляющей собой цепочку контактирующих нанокристаллитов внутри нанопоры. Так, например, для  $T = 100^\circ C$  электропроводность образца  $1/R \approx 10^{-9} S$ . Учитывая размеры ПС ( $S = 10 \times 10 \text{ nm}$ ) и площадь одной поры ( $s \approx 17 \times 17 \text{ nm}^2$ ), а также расстояния между порами ( $\sim 17 \text{ nm}$ ), получаем число пор на поверхности ( $N = S/4s \approx 8.7 \cdot 10^{10}$ ) и имеем  $\sigma_1 \approx 1.2 \cdot 10^{-20} S$ .

Из рис. 6, *a* также видно, что электропроводность НПС с ростом температуры экспоненциально увеличивается:  $\sigma(T \sim \exp(E_g/2kT)$ . Поэтому на рис. 6, *b* эта температурная зависимость представлена в координатах Аррениуса. Найденная зависимость — прямая линия, и, вычисляя тангенс угла наклона  $\gamma$  для собственного полупроводника  $V_2O_5$ , получаем значение величины запрещенной зоны  $E_g = 2k \text{ tg } \gamma = 1.4 \text{ eV}$ .

## 5. Обсуждение

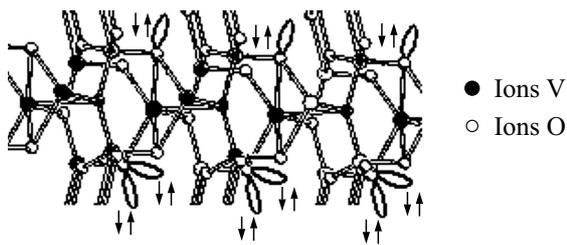
Полученный результат  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  является необычным, т. к. энергия активации, в целом ряде работ [10,11] определяемая для кристаллов  $V_2O_5$  по термической зависимости электрического сопротивления, составляет несколько десятых eV, поскольку представляет собой, как будет показано ниже, энергию активации доноров или акцепторов. В то же время общепринятая „оптическая“ ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.4 \text{ eV}$  [12], что существенно больше полученной нами „электрической“ ширины  $E_g$ . Для согласования этих величин остановимся на данном вопросе более подробно.

Прежде всего, обратимся к особенностям кристаллической решетки пентоксида ванадия.

Как отмечалось во введении, решетка содержит три типа ионов кислорода. Общая конфигурация нейтрального атома кислорода выглядит так:  $1s^2(1)2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)$ , здесь цифры без скобок — номера электронных оболочек, цифры в скобках — число орбиталей, маленькие цифры — число электронов на данной орбитали. Ион  $O^{5-}$  с 4 гибридными орбиталями, каждая из которых образует реальные связи с ионами ванадия, находится в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$  — гибридизации, ион  $O^{4-}$  с 4 гибридными орбиталями (лежащими не в одной плоскости) находится также в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$  — гибридизации и имеет 2 неподеленные пары, а ион  $O^{3-}$  с 2 реальными связями (лежащими не на одной прямой) в состоянии  $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)$  — гибридизации чаще всего имеет одну неподеленную пару на третьей гибридной орбитали, расположенной под углами  $120^\circ$  к двум другим, образующим  $\sigma$ -связи с ионами  $V^{5+}$ .

Кристаллическая решетка  $V_2O_5$  содержит два типа ионов ванадия. Мы исходим из того, что электронная конфигурация нейтрального атома V выглядит следующим образом  $1s^2(1)2s^2(1)2p^6(3)3s^2(1)3p^6(3)3d_{xz}^0 3d_{yz}^0 3d_{x^2-y^2}^1 3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)4s^2(1)4p^0(3)$ . 6-координированный ион  $V^{5+}$  находится в состоянии  $[3d_{xz}^0 3d_{yz}^0 3d_{x^2-y^2}^1 3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)4s^2(1)]4p^0(3)$ -гибридизации. 5-координированный ион  $V^{5+}$  находится в состоянии  $[3d_{xz}^0 3d_{yz}^0 3d_{x^2-y^2}^1 3d_{xy}^1(1)3d_{z^2}^1(1)]4s^2(1)4p^0(3)$ -гибридизации.

В окружение каждого 6-координированного иона  $V^{5+}$  входит один ион  $O^{2-}$  с 4 связями, который далее связан с тремя 5-координированными ионами  $V^{5+}$  (рис. 7). Кроме того, он окружен тремя ионами  $O^{2-}$ , образующими 3 связи с ионами  $V^{5+}$  (реально эти ионы кислорода имеют 4 гибридные орбитали, но одна из них содержит непо-



**Рис. 7.** Фрагмент кристаллической решетки  $V_2O_5$  с неподеленными парами электронов на свободных гибридных орбиталях ионов кислорода.

деленную пару электронов, которая „повисает“ внутри кристаллической решетки). И, наконец, в окружение 6-координированного иона  $V^{5+}$  входят два иона  $O^{2-}$  с 3 гибридными орбиталями, две из которых образуют не лежащие на одной прямой  $\sigma$ -связи с ионами ванадия, а на третьей орбитали зафиксирована неподеленная электронная пара, „повисающая“ в кристаллической решетке. Тогда в состоянии  $4s^2(1)d^3(5)$  — гибридизации иона  $V^{5+}$  на 6 гибридных орбиталях иона приходится в среднем 5 электронов, и остается одна гибридная орбиталь, свободная от электронов. Орбитали с одним электроном образуют  $\sigma$ -связи с ионами  $O^{2-}$ . Пустая орбиталь принимает неподеленную пару иона  $O^{2-}$  с 4 гибридными орбиталями, на одной из которых имеется неподеленная пара электронов. Другая неподеленная пара этого иона  $O^{2-}$  отдается на пустую гибридную орбиталь 5-координированного иона  $V^{5+}$ . Таким образом, ион  $O^{2-}$  с 4 гибридными орбиталями образует две донорно-акцепторные (координационные) связи: одну — с 6-координированным ионом  $V^{5+}$  и другую — с 5-координированным ионом  $V^{5+}$ .

Но для этого 5-координированный ион  $V^{5+}$  должен также иметь как минимум одну пустую гибридную орбиталь. В реальности он имеет две пустые гибридные орбитали, находясь в состоянии  $3d^3(5)$  — гибридизации, т.е. на 5 орбиталях у него приходится в среднем 3 электрона. Одна из пустых гибридных орбиталей этого 5-координированного иона  $V^{5+}$  принимает неподеленную пару электронов, как указано выше, от  $O^{2-}$  с 4 гибридными орбиталями. Другие электроны ионов кислорода заняты в построении кристаллического каркаса (рис. 6). Вторая пустая гибридная орбиталь иона  $V^{5+}$  принимает одну из двух неподеленных пар иона  $O^{2-}$  с 3 гибридными орбиталями, содержащими электроны и одной орбиталью с незанятой неподеленной парой. Эта вторая его неподеленная пара „висит“ в кристаллической решетке также, как это имеет место в молекуле воды [13] или кристалле силленита [14,15]. Совокупность таких неподеленных электронных пар обеспечивает высокую проводимость кристалла  $V_2O_5$  ввиду малой энергии связи пары. Она способна также создавать водородные связи с примесными молекулами, Например, с молекулами воды, что подтверждено экспериментально [13].

Отметим также, что  $V_2O_5$  кристаллизуется в двух модификациях:  $\beta$ - $V_2O_5$  и  $\alpha$ - $V_2O_5$ .  $\alpha$ - $V_2O_5$  с 5-координированным V под высоким давлением превращается в  $\beta$ - $V_2O_5$ , состоящий из 6-координированных V [16].  $\alpha$ - $V_2O_5$  — сжимаемая структура. При высоком давлении происходит значительное уменьшение расстояния V—O: от  $\approx 3.2 \text{ \AA}$  до  $\approx 2.9 \text{ \AA}$ . В результате координация ванадия увеличивается с пяти до шести. Рассчитанная плотность состояний показывает сужение запрещенной зоны на  $0.5 \text{ eV}$ , т.е. порядка  $\approx 20\%$ . Это без учета корреляционных эффектов. На те же 20% снижается энергия возбуждения неподеленных пар, уровни энергии которых располагаются вблизи дна зоны проводимости и следуют за ее опусканием под давлением. Следствием этого оказывается возрастание проводимости кристалла  $V_2O_5$  под действием внешнего давления. Измеренные при комнатной температуре значения удельного сопротивления таковы:  $10\,000 \text{ \Omega} \cdot \text{cm}$  в  $\alpha$ - $V_2O_5$  и  $400 \text{ \Omega} \cdot \text{cm}$  в  $\beta$ - $V_2O_5$  [16]. При меньших величинах внешнего давления образуется смешанная структура с 6-координированными ионами  $V^{5+}$  и связанными с ними через ионы  $O^{5-}$  5-координированными ионами  $V^{5+}$ .

Возвращаясь к кристаллам  $V_2O_5$ , укажем, что в каналах ПС давление на нанокристаллиты за счет их поверхностного натяжения и взаимодействия со стенками каналов весьма велико. Поэтому при синтезе  $V_2O_5$  в каналах ПС с ростом коэффициента заполнения пор от 0.14 до 0.8 экспериментально наблюдается существенное сужение  $E_g$  от  $2.4 \text{ eV}$  для свободного монокристалла до  $1.4 \text{ eV}$  для сжатого монокристалла [16].

Из сказанного следует, что наличие большого числа неподеленных электронных пар, насыщающих элементарную ячейку кристалла  $V_2O_5$ , формирует мощное плечо вблизи края фундаментального поглощения. Оптические спектры пропускания  $V_2O_5$  демонстрируют [17] наличие такого плеча, из чего следует, что ширина „оптической“ запрещенной зоны для света с малым коэффициентом поглощения  $k$  существенно меньше общепринятого значения  $2.4 \text{ eV}$ , что и обуславливает темно-желтый цвет НПС с нанокристаллитами  $V_2O_5$  в его каналах. Понятно, что высокая чувствительность методов, основанных на измерении электропроводности веществ, позволяет регистрировать уменьшенную ширину запрещенной зоны, несмотря на небольшое значение  $k$  вблизи края фундаментального поглощения. Кроме того, следует отметить, что пентоксид ванадия является сильно коррелированным материалом, поскольку он наследует особенности иона ванадия [18,19]. Поэтому даже при относительно невысоких температурах ( $0$ – $150^\circ\text{C}$ ) происходит интенсивный заброс электронов в зону проводимости вследствие широких „хвостов“ распределения электронов по энергиям — распределения Мигдала, характерного для сильнокоррелированных материалов [20] в отличие от распределения Ферми для обычных полупроводников. При этом происходит сужение запрещенной зоны сильно коррелированного

полупроводника, то есть совершается электронный фазовый переход Мотта [21].

Наконец, отметим важный момент, связанный с отсутствием термической активации доноров или акцепторов, которая наблюдалась в ряде работ. Суть дела заключается в следующем. В нанокристаллических пленках или порошках со свободными нанокристаллитами  $V_2O_5$  роль доноров или акцепторов играют вакансии ионов кислорода или ванадия, концентрация которых тем больше, чем крупнее нанокристаллит [22]. В пленках или порошках имеется сильный разброс нанокристаллитов по размерам, что обеспечивает наличие значительного количества дефектных нанокристаллитов.

В каналах пористого стекла ситуация принципиально иная. А именно, поскольку размеры нанокристаллитов в НПС не превышают 17 nm, то можно утверждать, что стехиометрический состав зерен  $V_2O_5$  в порах стекла имеет минимальные отклонения от идеального, поскольку дефекты структуры зерен малых размеров вытесняются в процессе синтеза на поверхность нанокристаллита. Разброс нанокристаллитов по размерам практически отсутствует ввиду однородного распределения пор стекла по диаметру и однородного (близкого к 0.8) коэффициента заполнения пор нанокристаллитами  $V_2O_5$  [17,23]. Соответственно, роль дефектов стехиометрии пренебрежимо мала.

## 6. Выводы

На основе анализа результатов работы можно сделать следующие выводы.

– Мартенситный характер процессов релаксации, протекающих в каждом нанокристаллите в каналах НПС-17, определяющийся распределением нанокристаллитов по размерам и степени их дефектности, не играет существенной роли. Поэтому исследованная в настоящей работе температурная зависимость электропроводности полупроводника определяется фундаментальными свойствами материала — шириной запрещенной зоны.

– Малая концентрация стехиометрических дефектов, таких, как дислокации или вакансии, а также отсутствие специального легирования, позволяют утверждать, что определяемая по термической зависимости электрического сопротивления энергия активации (1.4 eV) представляет собой численное значение ширины „электрической“ запрещенной зоны материала, а не энергию активации доноров или акцепторов, как это имеет место в целом ряде работ [10,11].

– Существенно меньшее значение „электрической“ ширины запрещенной зоны (1.4 eV) по сравнению с оптической шириной (2.4 eV) убеждает в большой роли эффектов, связанных с высоким внешним давлением на кристаллический материал в нанопорах стеклянной матрицы. Большую роль играет при этом наличие большого числа неподеленных электронных пар, локализованных

на свободных гибридных орбиталях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных ионов кислорода, не участвующих в создании кристаллического каркаса. Ситуация здесь подобна ситуации в кристалле силленита  $Bi_{12}SiO_{20}$  [15], в котором неподеленные пары отвечают за чрезвычайно высокую фоточувствительность материала и мощное плечо оптического поглощения вблизи края фундаментального поглощения. В  $V_2O_5$  наличие неподеленных электронных пар приводит также к ярко выраженным фотохромным эффектам. В дополнение к этому, ширина „электрической“ запрещенной зоны сильно сужена по сравнению с оптической за счет корреляционных эффектов [24].

## Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-07-00730.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП **43**, 1585, а(2009).
- [2] J. Maire, M. Nomura. Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 06JE09 (2014).
- [3] K. Davami, J.-S. Lee, M. Meyyappan. Transact. Electr. Electr. Mater. **12**, 227 (2011).
- [4] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L.F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B.J. Ohlsson. Mater. Today **9**, 10, 28 (2006).
- [5] В.Д. Лахно, А.В. Винников. Молекулярные устройства на основе ДНК. Нанобиоэлектроника. Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша **137**, 26 (2018).
- [6] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, Е.И. Никулин, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **88**, 6, 877 (2018).
- [7] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **62**, 8, 1284, (2020).
- [8] J.M. Gallardo-Amores, N. Biskup, U. Amador, K. Persson, G. Ceder, E. Mora'n, M.E. Arroyo de Dompablo. Chem. Mater. **19**, 5262, (2007).
- [9] R.A. Castro, A.V. Ilinskiy, M.E. Pashkevich, I.M. Smirnova, E.B. Shadrin. Phys. Complex Systems **2**, 1, 15 (2021).
- [10] J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot. J. Mater. Chem. **14**, 3411 (2004).
- [11] T.F. Khoon, J. Hassan, Z.A. Wahab. Res. Phys. **6**, 420 (2016).
- [12] О.Я. Березина, А.А. Величко, Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.С. Яковлева. Конденсированные среды и межфазные границы **7**, 2, 123 (2005).
- [13] А.О. Вонти, А.В. Ильинский, В.М. Капралова, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **88**, 6, 934 (2018).
- [14] A.V. Ilinskii, R.A. Castro, L.A. Nabiullina, M.E. Pashkevich, E.B. Shadrin. Appl. Mech. Mater. **835**, 20 (2016).
- [15] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, Л.А. Набиуллина, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. НТВ СПбГПУ. Физ.-мат. науки, **1**, 182, 9 (2013).
- [16] J.M. Gallardo-Amores, N. Biskup, U. Amador, K. Persson, G. Ceder, E. Mora'n, M.E. Arroyo de Dompablo. Chem. Mater. **19**, 5262 (2007).

- [17] V.N. Pak, S.V. Sukhanov. *Rus. J. Appl. Chem.* **76**, 8, 1201 (2003).
- [18] S. Biermann, F. Aryasetiawan. Electronic structure of strongly correlated materials: towards a first principles scheme. arXiv:cond-mat/0401653v1 [cond-mat.str-el] 30 Jan 2004.
- [19] G. Kotliar, D. Vollhardt. *Phys. Today*, **57**, 3, 53 (2004).
- [20] А.В. Ильинский, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. *НТВ СПбГПУ. Физ.-мат. науки* **10**, 3, 9 (2017).
- [21] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. *ФТП* **46**, 4, 439 (2012).
- [22] S. Pizzini. *Defects in Nanocrystals*. CRC Press. (2021). 294 p.
- [23] A.I. Sidorov, A.V. Nashchekin, R.A. Castro, I.N. Anfimova, T.V. Antropova. *Physica B* **603**, 412764 (2021). doi.org/10.1016/j.physb.2020.412764
- [24] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 266402 (2007).

*Редактор К.В. Емцев*