

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.315.592; 538.975

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

**Влияние сорбции паров этанола на фазовый переход полупроводник – металл в порошковом диоксиде ванадия**

Е. А. Тутов<sup>1</sup>, Е. В. Алексеева<sup>1</sup>, А. М. Самойлов<sup>2</sup>, О. Я. Березина<sup>3✉</sup>, П. П. Борисков<sup>3✉</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>3</sup>Петрозаводский государственный университет,  
пр. Ленина 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

**Аннотация**

Изучено влияние паров этанола на параметры перехода полупроводник – металл в порошковом поликристаллическом диоксиде ванадия стабильной моноклинной фазы  $\alpha$ -VO<sub>2</sub>, синтезированном восстановлением пентаоксида ванадия щавелевой кислотой при нагреве на воздухе. Электрическое сопротивление образцов на постоянном токе изучали в интервале температур от комнатной до 100 °С в трубчатом нагревателе в создаваемом микрокомпрессором потоке воздуха с насыщенными парами этилового спирта. Установлено, что в присутствии паров этанола петля гистерезиса смещается в область более высоких температур на десять градусов, и ее охлаждающая ветвь (соответствующая переходу диоксида ванадия из металлической фазы в полупроводниковую) становится ступенчатой.

**Ключевые слова:** диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник – металл, пары этанола, сорбция

**Источник финансирования:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0752-2020-0007).

**Для цитирования:** Тутов Е. А., Алексеева Е. В., Самойлов А. М., Березина О. Я., Борисков П. П. Влияние сорбции паров этанола на фазовый переход полупроводник – металл в порошковом диоксиде ванадия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 95–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

**For citation:** Tutov E. A., Alekseeva E. V., Samoylov A. M., Berezina O. Ya., Boriskov P. P. Effect of ethanol vapour sorption on the semiconductor-metal phase transition in powdered vanadium dioxide. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24 (1): 95–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

✉ Борисков Петр Петрович, e-mail: boriskov@petsru.ru; Березина Ольга Яковлевна, e-mail: berezina@petsru.ru.

© Тутов Е. А., Алексеева Е. В., Самойлов А. М., Березина О. Я., Борисков П. П., 2022



**1. Введение**

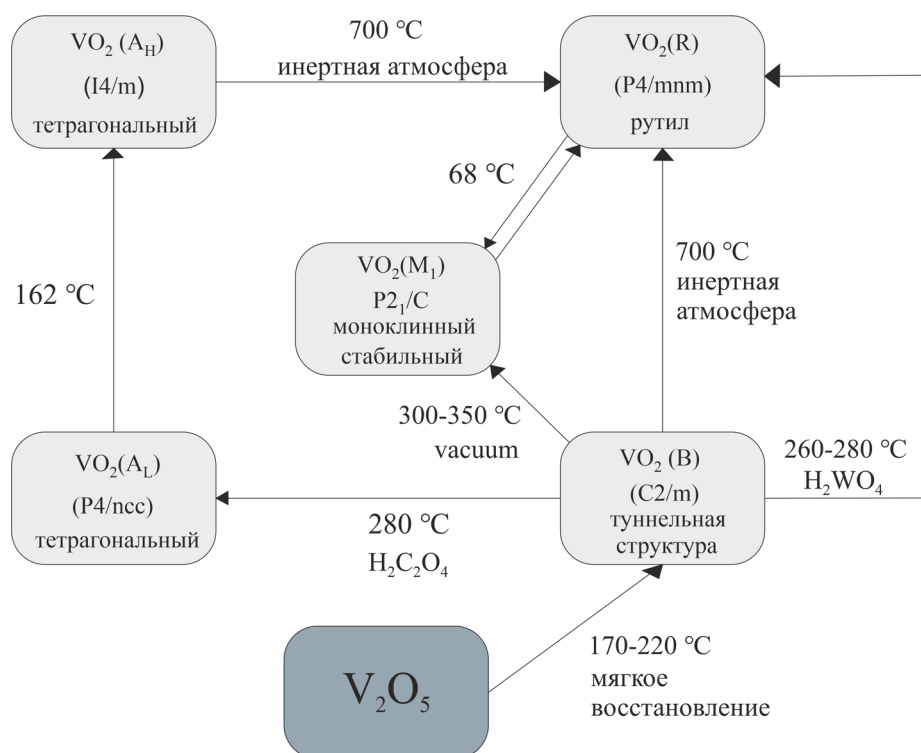
Исследования фазового перехода полупроводник – металл (ФППМ) в диоксиде ванадия (VO<sub>2</sub>) ведутся с неубывающим интересом более шестидесяти лет в связи с разнообразными перспективами практического применения этого эффекта [1]. Диоксид ванадия как бинарное соединение с различными фазовыми модификациями представлен в таблице 1, а схема их преобразований показана на рисунке 1. Структуры диоксида ванадия построены из октаэдров [VO<sub>6</sub>], которые в зависимости от условий и кинетики процессов синтеза могут быть искажены, связа-

ны ребрами и вершинами по разным кристаллографическим направлениям, образуя две стабильные (VO<sub>2</sub> (M<sub>1</sub>) и VO<sub>2</sub> (R)) и несколько метастабильных модификаций.

Стабильная моноклинная (P2<sub>1</sub>/c) модификация M<sub>1</sub> (иначе называемая α-VO<sub>2</sub>) построена из цепочек искаженных октаэдров [VO<sub>6</sub>], которые объединяются в трехмерную структуру с расстоянием между атомами ванадия в соседних цепочках 0.352 нм, а внутри цепочки – 0.265 нм. При температуре выше 68 °С (температуры ФППМ) устраняется перекос кристаллической структуры, когда разрываются локализованные связи

**Таблица 1.** Параметры решетки диоксида ванадия различных модификаций

Модификации VO <sub>2</sub>	Кристаллическая структура (пространственная группа)	Параметры решетки			
		a (Å)	a (Å)	a (Å)	β (°)
VO <sub>2</sub> (M <sub>1</sub> )	Monoclinic (P2 <sub>1</sub> /c)	5.7513	4.5259	5.3836	122.618
VO <sub>2</sub> (R)	Tetragonal (P4 <sub>2</sub> /mnm)	4.55	4.55	2.86	-
VO <sub>2</sub> (B)	Monoclinic (C2/m)	12.03	3.69	7.68	106.6
VO <sub>2</sub> (A <sub>L</sub> )	Tetragonal (P4/ncc)	8.43	8.43	7.68	-
VO <sub>2</sub> (A <sub>H</sub> )	Tetragonal (I4/m)	8.476	8.476	3.824	-
VO <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> )	Monoclinic (C2/m)	9.07	5.80	4.53	91.9
VO <sub>2</sub> (C)	Monoclinic (I4/mmm)	5.743	4.517	5.375	121.61



**Рис. 1.** Технологическая схема превращений фазовых модификаций диоксида ванадия (см. обсуждение в тексте)

V-V внутри цепочки, и ранее спаренные электроны высвобождаются. В результате структура трансформируется из моноклинной в тетрагональную (R) ( $P4_2/mnm$ ) рутилового типа, в которой электрическая проводимость, магнитная восприимчивость и поглощение света резко возрастают [2]. Это позволяет использовать модификацию  $M_1$  в качестве материала для создания электрических и оптических переключателей, ИК-чувствительных окон, термодатчиков и термохромных индикаторов.

$VO_2$  (R) получают нагреванием  $VO_2$  (B) в инертной атмосфере [3]. Модификация рутила (R) может быть получена также непосредственно гидротермальным способом, который аналогичен синтезу  $VO_2$  (B), но осуществляется при более высокой температуре (260–280 °C) с добавлением вольфрамовой кислоты (1 %) [4, 5].

Структурная особенность метастабильной моноклинной модификации  $VO_2$  (B) (C2/m) – наличие каналов (туннелей), образованных цепочками искаженных октаэдров [ $VO_6$ ]. Эта модификация является важным перспективным материалом для катодов литий-ионных аккумуляторов, так как катионы лития могут обратимо внедряться в туннельную структуру  $VO_2$  (B) [6].  $VO_2$  (B) получается в гидротермальных условиях при температуре около 170–220 °C [4, 7] воздействием на  $V_2O_5$  мягким восстановителем. При нагревании в вакууме до 300–350 °C  $VO_2$  (B) превращается в  $VO_2$  ( $M_1$ ), а при 700 °C в инертной атмосфере переходит в термохромную модификацию  $VO_2$  (R) [3].

Метастабильный  $VO_2$  (A) существует в виде двух модификаций. Низкотемпературная форма ( $A_L$ ,  $P4/ncc$ ) при нагревании до 162 °C переходит в высокотемпературную форму ( $A_H$ ,  $I4/m$ ). Обе фазы имеют похожую структуру кислородного каркаса в октаэдре [ $VO_6$ ], но различаются расположением атомов ванадия внутри координационного полиэдра. Резкое изменение оптических свойств  $VO_2$  (A) при фазовом переходе  $A_L \leftrightarrow A_H$  делает его многообещающим материалом для использования в оптических переключателях.  $VO_2$  ( $A_L$ ) может быть получен восстановлением модификации  $VO_2$  (B) с щавелевой кислотой в гидротермальных условиях при температуре 280 °C [5]. Доля продукта увеличивается значительно, если исходный материал кратковременно подвергается воздействию давления 440 МПа [8]. Когда  $VO_2$  ( $A_H$ ) нагревается в инертной атмосфере до 700 °C, то образуется  $VO_2$  (R) [5].

Моноклинная метастабильная модификация  $VO_2$  (C) ( $I4/mmm$ ) близка к моноклинной фазе  $M_1$  по структуре и энергии кристаллической решетки. Она имеет слоистую структуру и может быть использована для создания катодов литий-ионных батарей.  $VO_2$  (C) получают нагреванием полугидрата  $VO_2 \cdot 0.5H_2O$  при 200 °C в вакууме в течение 4 суток [9].

При ФППМ наряду с электропроводностью диоксида ванадия также значительно изменяются его оптические характеристики, что привлекательно для создания термохромных «умных» стекол. Технологии остекления, основанные на использовании хромогенных материалов, получили название «умных» технологий. Хромогенный материал изменяет свои оптические свойства в результате воздействия электрического тока, светового излучения, изменения температуры и других факторов. Соответственно известны электрохромные, фотохромные и термохромные материалы [10]. В диоксиде ванадия нагрев до 68 °C приводит к ФППМ, при котором значительно изменяются его оптические характеристики [11]. Температура перехода зависит от кристаллического состояния диоксида ванадия, нестехиометрии кислорода и допирования. Использование композитных покрытий на основе какой-либо прозрачной пленочной матрицы, наполненной термохромным материалом, позволяет сделать технологию умных окон более гибкой и доступной [12, 13].

Для «умных» стекол с хромогенными покрытиями важна возможность обратимого изменения параметров светопропускания. Когда диоксид ванадия используется в качестве термохромного наполнителя, управление температурой ФППМ и формой петли гистерезиса может быть реализовано посредством «поверхностного легирования» оксида в условиях адсорбции газа. Нанесение хромогенного слоя на внутреннюю поверхность стекла, интегрированного в стандартный оконный стеклопакет, предоставляет возможность химической сенсбилизации термохромного материала путем введения электроно-донорных газов (например, паров спирта) в воздушный слой между стеклами. Некоторые результаты, полученные в этом направлении исследований [14], относятся, в основном, к пленочному оксиду ванадия со смешанной валентностью.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния паров этанола на параметры ФППМ в однофазном порошковом диоксиде ванадия.

## 2. Экспериментальная часть

Порошок поликристаллического диоксида ванадия (*n*-типа проводимости по измерениям эффекта Зеебека) синтезировали восстановлением пентаоксида ванадия щавелевой кислотой при нагреве на воздухе до температуры 600–700 °С в соответствии с реакцией:



Рентгенофазовый анализ полученного после восстановительной реакции порошка показал присутствие рефлексов диоксида ванадия стабильной моноклинной фазы  $\alpha\text{-VO}_2$  ( $\text{VO}_2$  ( $M_1$ )). Из порошка при давлении 300 бар прессовали таблетки диаметром 1 см и толщиной 1 мм, к плоским поверхностям которых использовали прижимные контакты из оловянной фольги. Изменение электрического сопротивления образцов на постоянном токе изучали в интервале температур от комнатной до 100 °С. Измерения проводили в трубчатом нагревателе в потоке воздуха, создаваемом микрокомпрессором, с насыщенными парами этилового спирта (что составляет около 5 % об.). Скорость нагревания и охлаждения составляла примерно один градус в минуту.

## 3. Результаты и обсуждение

При нагреве образцов на воздухе сопротивление образца уменьшается на два порядка в интервале температур 60–80 °С, а петля гистерезиса имеет незначительную асимметрию (рис. 2а). В присутствии паров этанола наблюдаются существенные изменения параметров фазового пе-

рехода: петля гистерезиса смещается в область более высоких температур примерно на десять градусов, и охлаждающая ветвь (соответствующая переходу диоксида ванадия из металлической фазы в полупроводниковую) становится ступенчатой (рис. 2б).

Ступенька на охлаждающей ветви гистерезиса в окрестности 80–90 °С (рис. 2б, ветвь (2)) при воздействии донорно-активного газа (этанола) на поверхность диоксида ванадия может быть результатом асимметрии «элементарных» петель гистерезиса вследствие упругой деформации кристаллитов при ФППМ [15]. Отметим, что в отсутствие воздействия донорно-активного газа на поверхность порошкового диоксида ванадия охлаждающая ветвь петли термического гистерезиса не является многоступенчатой.

Многоступенчатая форма обеих ветвей термического гистерезиса при ФППМ в нанокристаллических пленках смешанного оксида ванадия на кремнии наблюдалась нами ранее при измерении проводимости на переменном токе [16]. Появление ступенек связывалось с влиянием размерного эффекта на фазовый переход в отдельных группах кристаллитов близкого размера.

«Аномальная» реакция электронного полупроводника ( $\text{VO}_2$ ) на хемосорбцию электроно-донорного газа (этанола) также наблюдалась ранее для пленочного диоксида ванадия. В работе [17] предложена энергетическая зонная модель строения кристаллитов диоксида ванадия, учитывающая возможную инверсию типа проводи-

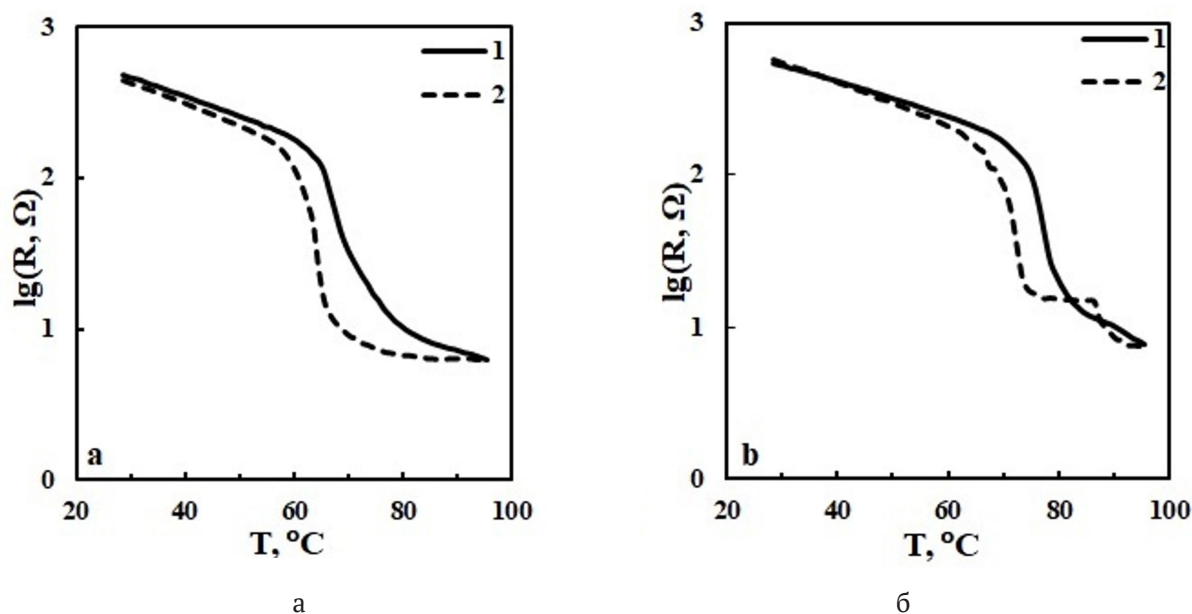


Рис. 2. Зависимость сопротивления диоксида ванадия от температуры в потоке чистого воздуха (а) и в потоке воздуха с насыщенными парами этанола (б): 1 — кривая нагревания, 2 — кривая охлаждения

мости в поверхностных слоях. При этом увеличение до определенных пределов (до инверсии) концентрации электронов в области пространственного заряда поверхностного слоя  $\text{VO}_2$  должно приводить к росту электрического сопротивления материала.

#### 4. Выводы

Таким образом, в данной работе на примере паров этанола показано, что с помощью хемосорбции газов можно управлять параметрами ФППМ в поликристаллическом порошковом диоксиде ванадия.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- Pergament A. L., Berezina O. Ya., Burdyukh S. V., Zlomanov V. P., Tutov E. A. Vanadium oxide thin films: metal-insulator transition, electrical switching, and modification of the properties by ion implantation. Book chapter in: *Advances in Materials Science Research*, V.41. Maryann C. Wythers (Editor). New York: Nova Science Publishers; 2020. p. 153–182. Режим доступа: <https://novapublishers.com/shop/advances-in-materials-science-research-volume-41/>
- Chain E. E. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin-films. *Applied Optics*. 1991;30(19): 2782–2787. <https://doi.org/10.1364/AO.30.002782>
- Kam K. C., Cheetham A. K. Thermochromic  $\text{VO}_2$  nanorods and other vanadium oxides nanostructures. *Materials Research Bulletin*. 2006;41(5): 1015–1021. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.024>
- Ji S. D., Zhao Y., Zhang F., Jin P. Direct formation of single crystal  $\text{VO}_2$  (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment. *Journal of Crystal Growth*. 2010;312(2): 282–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.10.026>
- Zhang Y. F., Zhang J. C., Zhang X. Z., Deng Y., Zhong Y. L., Huang C., Liu X., Liu X. H., Mo S. B. Influence of different additives on the synthesis of  $\text{VO}_2$  polymorphs. *Ceramics International*. 2013;39(7): 8363–8376. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.016>
- Ni J. A., Jiang W. T., Yu K., Gao Y. F., Zhu Z. Q. Hydrothermal synthesis of  $\text{VO}_2$  (B) nanostructures and application in aqueous Li-ion battery. *Electrochimica Acta*. 2011;56(5): 2122–2126. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.093>
- Zhang Y. F.  $\text{VO}_2$  (B) conversion to  $\text{VO}_2$  (A) and  $\text{VO}_2$  (M) and their oxidation resistance and optical switching properties. *Materials Science-Poland*. 2016;34(1): 169–176. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0023>
- Oka Y., Yao T., Yamamoto N. Structural phase-transition of  $\text{VO}_2$  (B) to  $\text{VO}_2$  (A). *Journal of Materials Chemistry*. 1991;1(5): 815–818. <https://doi.org/10.1039/JM9910100815>
- Hagrman D., J. Zubietta C. J., Warren L. M., Meyer M., Treacy M. J. R., Haushalter C. A new polymorph of  $\text{VO}_2$  prepared by soft chemical methods. *Journal of Solid State Chemistry*. 1998;138(1): 178–182. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7575>
- Kamalisarvestani M., Saidur R., Mekhilef S., Javadi F. S. Performance, materials and coating technologies of the thermochromic thin films on smart windows. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;26: 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.038>
- Warwick M., Binions R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2: 3275–3292. <https://doi.org/10.1039/C3TA14124A>
- He T., Yao J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science*. 2006;51: 810–879. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.12.001>
- Gao Y., Luo H., Zhang Z., Kang L., Chen Z., Du J., Kanehira M., Cao C. Nanoceramic  $\text{VO}_2$  thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*. 2012;1: 221–246. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.12.002>
- Тутов Е. А., Зломанов В. П. Влияние хемосорбции донорных и акцепторных газов на фазовый переход полупроводник – металл в пленках диоксида ванадия. *Физика твердого тела*. 2013;55(11): 2233–2236. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20323048>
- Алиев Р. А., Климов В. А. Влияние условий синтеза на фазовый переход металл-полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия. *Физика твердого тела*. 2004;46(3): 515–519. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20335068>
- Тутов Е. А., Голощапов Д. Л., Зломанов В. П. Фазовый переход полупроводник-металл и «тристабильное» электрическое переключение в нанокристаллических пленках оксида ванадия на кремнии. *Письма в журнал технической физики*. 2019;12: 3–5. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.12.47907.17788>
- Тутов Е. А., Мананников А. В., Al-Khafaji H. I., Зломанов В. П. Поверхностная и объемная проводимость диоксида ванадия. *Журнал технической физики*. 2017;87(3): 367–371. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.03.44240.1799>

**Информация об авторах**

*Тутов Евгений Анатольевич*, д. х. н., доцент, профессор кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5481-8137>

[tutov\\_ea@mail.ru](mailto:tutov_ea@mail.ru)

*Алексеева Елена Валериевна*, старший преподаватель кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6190-6584>

[alenaalekseewa@mail.ru](mailto:alenaalekseewa@mail.ru)

*Самойлов Александр Михайлович*, д. х. н., доцент, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>

[samoylov@chem.vsu.ru](mailto:samoylov@chem.vsu.ru)

*Березина Ольга Яковлевна*, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Физико-технический институт, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

[berezina@petsu.ru](mailto:berezina@petsu.ru)

*Борисков Петр Петрович*, к. ф.-м. н., ведущий инженер, Физико-технический институт, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2904-9612>

[boriskov@petsu.ru](mailto:boriskov@petsu.ru)

*Поступила в редакцию 24.01.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.*