

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Петрозаводский государственный университет»**

На правах рукописи

Кириенко Дмитрий Александрович

**ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ
В НАНО- И МИКРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность - 01.04.04 - физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Г. Б. Стефанович

Петрозаводск 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	9
1.1 Оксиды переходных металлов.....	9
1.1.1 Структура и свойства оксидов переходных металлов	10
1.1.2 Фазовый переход металл-полупроводник в оксидах переходных металлов.....	11
1.1.3 Эффект переключения	17
1.1.4 Оксиды ванадия, ФМП и эффект переключения в них	23
1.2 Золь-гель технологии получения пленок оксидов переходных металлов	27
1.2.1 Приготовление зольей	28
1.2.2 Гелеобразование	29
1.2.3 Сушка и спекание.....	29
1.3 Электроспиннинг	30
1.4 Явление электрохромного эффекта	38
1.4.1 Электрохромная оптическая ячейка.....	41
1.4.2 Электрохромные оксиды переходных металлов.....	42
1.5 Выводы из обзора литературы и постановка задачи.....	45
2 ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ.....	48
2.1 Получение тонких пленок диоксида ванадия	48
2.2 Метод получения нанонитей оксида ванадия	51
2.3 Электрохромная оптическая ячейка на основе оксида вольфрама.....	52
2.4 Нанесение металлических подводящих контактов	53
2.5 Исследование структуры, состава и морфологии поверхности пленок и нанонитей..	54
2.6 Определение вязкости и коэффициента поверхностного натяжения раствора для электроспиннинга.....	58
2.7 Метод импедансной спектроскопии	61
2.8 Электрофизические измерения	62
2.9 Определение толщины пленок	64
2.10 Оптические измерения	65

3 СВОЙСТВА СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫМ МЕТОДОМ	69
3.1 Исследование тонкопленочных структур на основе диоксида ванадия	69
3.1.1 Фазовый состав и структура пленок.....	69
3.1.2 Температурные зависимости сопротивления пленок	72
3.1.3 Свойства структур Au-VO ₂ -Si (p-тип).....	73
3.1.4 Свойства структур Au-VO ₂ -Si (n-тип).....	78
3.1.5 Моделирование электрических свойств структур Si-SiO ₂ -VO ₂ -Au	80
3.2 Зависимость свойств нанонитей оксида ванадия от условий синтеза.....	88
3.3 Выводы	97
4 ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА	98
4.1 Фотоэлектрохимические характеристики оптической ячейки.....	98
4.2 Анализ влияния толщины электрохромного слоя на характеристики оптической ячейки.....	104
4.3 Влияние температуры отжига на оптические и электрические характеристики электрохромного слоя.....	106
4.4 Механизм окрашивания-обесцвечивания электрохромной оптической ячейки	107
4.5 Методы оптимизации	110
4.6 Выводы	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ОПМ – оксиды переходных металлов
ПМИ – переход металл-изолятор
ПМП – переход металл полупроводник
ФПМИ – фазовый переход металл изолятор
ФМПП – фазовый переход металл полупроводник
ВТСП – высокотемпературная сверхпроводимость
ВАХ – вольтамперная характеристика
ОДС – отрицательное дифференциальное сопротивления
МДМ – металл-диэлектрик-металл
МОМ – металл-оксид-металл
ЭХЭ – электрохромный эффект
ЭХМ – электрохромный материал
ИК – инфракрасное излучение
ВС – высокоомное состояние
НС – низкоомное состояние
ИС – исходное состояние

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последнее время интенсивно развивается научное направление, связанное с получением и изучением нано- и микроструктур, к которым можно отнести системы на основе тонких пленок и нанонитей оксидов переходных металлов (ОПМ). В таких системах наблюдается ряд интересных физических явлений: высокотемпературная сверхпроводимость, фазовый переход металл-полупроводник (ФПП), электрохромный эффект, явление переключения. Исследование структур на основе ОПМ имеет прикладной аспект, а именно – новые приложения в микро- и оптоэлектронике.

Одним из широко распространенных способов получения микро- и наноструктур оксидов переходных металлов является использованный в данной работе золь-гель метод, обладающий целым рядом достоинств по сравнению с традиционными способами. Он отличается простотой и дешевизной, не требует сложного технологического оборудования, что чрезвычайно важно при массовом производстве [1]. Механические свойства золь-гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку. Наноразмерные пленки (30-200 нм), используемые в планарной технологии микроэлектроники, получают из золь-гелей методом центрифугирования, а нанонити и нанотрубки – методом электроспиннинга. Золь-гель технология позволяет проводить многие технологические процессы в регулируемых условиях. Например, успешно функционирующие защитные, проводящие и электрохромные пленки можно формировать при температуре 250-450 °C [2]. Также метод позволяет наносить пленки на поверхности различной формы и большой площади [3].

Одними из перспективных материалов для микроэлектронных, электрохимических и оптоэлектронных устройств являются диоксид ванадия (VO_2) и триоксид вольфрама (WO_3). Например, фазовый переход металл-полупроводник в VO_2 и обусловленный им эффект электрического переключения могут быть использованы для создания запоминающих устройств, высокочастотных транзисторов, сенсорных устройств. Триоксид вольфрама, обладающий электрохромными свойствами, перспективен для производства индикаторных систем с высокой контрастностью и низким энергопотреблением. Все это делает задачу получения и исследования структур на основе оксидов переходных металлов актуальной и значимой с практической точки зрения. Однако физико-химические основы получения таких объектов не ясны и неоднозначны, что требует проведения комплексных научно-исследовательских работ и обобщений.

Целями работы являются разработка научных основ методик создания микро и наноструктур на основе оксидов ванадия и вольфрама. Комплексное изучение их свойств и

отработка научно обоснованных методов их модификации и варьирования. В качестве прикладного аспекта работы предполагается разработка конструкции электрохромного оптического индикатора на основе оксида вольфрама и электронного переключателя на основе оксида ванадия.

В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработка методики синтеза пленок диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом.
2. Изучение зависимостей структуры и электрических свойств пленок диоксида ванадия (VO_2) от условий их синтеза. Сопоставление полученных экспериментальных данных с известными моделями ФПМП.
3. Получение нанонитей оксидов ванадия способом электроспиннинга на основании модели, рассчитанной в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью, и исследование их свойств.
4. Разработка конструкции электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама, реализующей эффекты электрохимического и электрооптического изменения коэффициента пропускания, оптимизация ее параметров.

Научная новизна определяется тем, что в работе:

1. Изучено влияние условий нанесения пленок диоксида ванадия новой модификацией ацетилацетонатного золь-гель метода на параметры резистивного переключения и фазового перехода металл-полупроводник.
2. Впервые получены нанонити пента- и диоксида ванадия из ацетилацетонатаванадила, изучены их свойства и определены условия влияния синтеза на параметры нанонитей.
3. Впервые показана применимость модели движения вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью в сильном электростатическом поле к формированию нанонитей из ацетилацетонатаванадила.
4. Предложена новая конструкция электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама, выдерживающей до миллиона переключений.
5. Предложено теоретическое объяснение принципа действия оптической ячейки на основе совмещения электрохимического и электрооптического механизмов изменения коэффициента пропускания.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанная ацетилацетонатная золь-гель методика нанесения пленок диоксида ванадия может найти

применение в различных электронных устройствах и чувствительных элементах сенсорных систем. В работе исследованы эффекты бистабильного переключения в структурах на основе диоксида ванадия. Эти структуры перспективны для использования в современных запоминающих устройствах. Кроме того, разработанные методики получения наноструктур на основе оксидов ванадия могут найти применение в водородной энергетике, катализе, молекулярной электронике и медицине. Электрохромные оптические ячейки со спектром поглощения в области видимого излучения представляют интерес для применения в системах индикации и отображения информации.

Основные положения выносимые на защиту.

1. Послойное нанесение пленок ацетилацетонатаванадила с инфракрасной сушкой каждого слоя и последующий многоступенчатый отжиг позволяют получить пленки диоксида ванадия с высокой степенью однородности.

2. В структурах Au-VO₂-SiO₂-Si(p-тип) с диоксидом ванадия, полученным предлагаемым методом, наблюдается энергонезависимое электрическое переключение.

3. Образование нанонитей оксидов ванадия в процессе электроспиннинга адекватно описывается моделью движения вязкой каплеобразной жидкости с конечной электропроводностью в сильном электростатическом поле.

4. Механизм действия оптической ячейки с коэффициентом пропускания в прозрачном состоянии до 80%, временем отклика от 150 мс и временем жизни до миллиона переключений, электрохромный слой которой получен смешиванием пероксвольфрамовой кислоты (WO₃•H₂O₂) и электролита на основе желатина, объясняется параллельно идущими электрохимическим и электрооптическим процессами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях:

VIII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», г. Санкт-Петербург, 2012 г.

XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Moscow, 2013.

Работа по созданию электрохромных индикаторов поддержана программой «Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2011» (УМНИК-2011), НИОКР: «Разработка электрохромной оптической ячейки на основе оксидов металлов», и министерством экономического развития Республики Карелия, НИОКР: «Разработка светофильтров с управляемой пропускной способностью, основанных на электрохромном эффекте в оксидах металлов» (№ 01201366223 от 11.07.2013).

Публикации:

1. Кириенко, Д. А. Гибкие электронные устройства на основе оксидов переходных металлов / Д. А. Кириенко, О. Я. Березина, Г. Б. Стефанович // Сборник трудов VIII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, — 2012. — с.274-275.
2. Pergament, A. Electrical conductivity of tungsten doped vanadium dioxide obtained by the sol-gel technique / A. Pergament, G. Stefanovich, O. Berezina, D. Kirienko // Thin Solid Films. — 2013. — V. 531. — pp. 572-576.
3. Tatevosyan, S. S. Thermal decomposition of vanadylacetate / S. S. Tatevosyan, P. Dementiev, O. Y. Berezina, D. A. Kirienko, V. P. Zlomanov // Abstracts XIX International Conference On Chemical Thermodynamics in Russia, — М.:Изд-во МИТХТ, — 2013. — pp. 322-322.
4. Березина, О. Я. Влияние способа изготовления и легирования на свойства пленок оксидов ванадия / О. Я. Березина, В. П. Зломанов, Д. А. Кириенко, А. Л. Пергамент, С. С. Татевосян, Д. С. Яковлева // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 4.
5. Березина, О. Я. Влияние электрополевого воздействия на свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия / О. Я. Березина, Д. А. Кириенко, Т. А. Клочкова, Д. С. Яковлева // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. — 2013. — № 6(135). — с. 107-112.

По теме диссертации опубликовано 5 статей, из них 2 статьи опубликованы в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 статья – в зарубежном журнале и 2 статьи в сборниках трудов международных конференций.

Личный вклад автора. Исследования выполнены в период с 2010 по 2013 гг. при непосредственном участии автора. Разработка методики синтеза диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом проведена при содействии д.х.н., профессора кафедры неорганической химии МГУ им. Ломоносова, Зломанова В. П. Синтез нанонитей оксида ванадия, разработка новой конструкция электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама и все экспериментальные измерения проведены автором. Им же написаны тексты программ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 120 источников. Диссертация содержит 127 страниц, 67 рисунков, 3 таблицы.

1 ОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Для переходных металлов характерно наличие широкого спектра соединений, обладающих целым рядом уникальных свойств. Обуславливается это наличием в атомах переходных элементов незавершённых d-электронных оболочек, и, как следствие, широкого набора валентных состояний атомов. Особое место среди всех соединений d-металлов занимают оксиды и комплексные соединения на их основе. Это объясняется широким использованием данных материалов в технике и, прежде всего – в электронике (оксидные стекла, «умные» («smart») покрытия, индикаторы, компоненты интегральных схем, запоминающие устройства, нанонити и нанотрубки) [4,5,6,7,8].

Одними из перспективных на данный момент направлений применения оксидов переходных металлов являются функциональные тонкопленочные покрытия и нанонити. Далее будут рассмотрены свойства оксидов переходных металлов, методы их синтеза и приложения на их основе.

1.1 Оксиды переходных металлов

Большинство ОПМ имеют ширину запрещённой зоны 1-5 эВ и занимают промежуточное положение между полупроводниками и диэлектриками [9]. Целый ряд оксидов, однако, проявляет свойства металлов и полуметаллов – в основном состоянии или на металлической стороне фазового перехода металл-полупроводник (ФПМП). Важную роль в свойствах этих соединений играют дефекты собственной и примесной природы. Способность переходных элементов менять валентное состояние, наличие не поделенных пар электронов у атомов кислорода, лёгкость обмена кислородом с окружающей средой, различные примесные центры создают разнообразие дефектов, которые, образуя дискретные уровни в запрещённой зоне, существенно влияют на физико-химические свойства рассматриваемых веществ.

Различают два класса оксидов переходных металлов: оксиды, в которых ион металла имеет d^0 - электронную конфигурацию, и оксиды с частично заполненной d – оболочкой (Таблица 1.1 [6,10]). Первый класс оксидов имеет заполненную 2p-валентную зону кислорода и пустую d-зону проводимости металла. Энергетические щели находятся в интервале 3-5 эВ. Многие из них теряют кислород при высоких температурах, становясь нестехиометрическими. Потеря кислорода или включение в эти оксиды атомов электроположительного металла вводит электроны в зону проводимости. Природа электронной проводимости материала зависит от силы электрон-фононного взаимодействия и от ширины зоны проводимости, получаемой из d - состояний металла. Когда взаимодействие велико, а зона узкая, образуются поляроны малого

радиуса, и такие материалы проявляют прыжковую проводимость ($\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$). Если зона проводимости широкая, материал проявляет металлические свойства (Na_xWO_3).

Таблица 1.1— Примеры различных типов оксидов переходных металлов.

Оксиды d^0 -металлов Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , WO_3	Диамagnetные полупроводники или диэлектрики без примесей; при допировании или слабом восстановлении проявляют примесную проводимость n – типа
Оксиды d^n -металлов TiO , NbO , CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , IrO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , VO_2 , NbO_2	Металлические, парамагнетики Паули. Проявляют температурно-индуцированный переход неметалл-металл
MnO , FeO , CaO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3	Моттовские диэлектрики

ОПМ, содержащие частично заполненные d -состояния, могут обладать свойствами металлов или полупроводников. Некоторые из них обнаруживают температурно-зависимые переходы неметалл – металл.

Оксиды металлов с d^n -конфигурацией проявляют металлические свойства, когда перекрытие между орбиталями валентных оболочек атомов большое. Можно различать два типа металлического поведения: одно обусловлено сильным катион-катионным взаимодействием, возникающим в результате незначительного расстояния катион-катион, а другое обусловлено сильным катион-анионным взаимодействием, возникающим в результате большого ковалентного смещения $2p$ -орбиталей кислорода с d -орбиталями катиона. Некоторые изоструктурные серии оксидов переходных металлов со структурами каменной соли, корунда, рутила, перовскита и другими обнаруживают систематические изменения в электронных свойствах, при этом, по крайней мере, один член серии проявляет характеристические свойства делокализованных электронов, а другие – свойства локализованных электронов.

1.1.1 Структура и свойства оксидов переходных металлов

Диэлектрическая щель ОПМ, проявляющих свойства неметаллов, может иметь как корреляционную природу, так и зонную (структурно-обусловленную). В последнем случае полностью заполненная валентная зона образована, как правило, $2p$ -уровнями кислорода, а зона

проводимости – d-уровнями металла; кроме того, в формирование зонной структуры вносят вклад также эффекты p-dгибридизации. Типичная зонная схема ОПМ (на примере V_2O_5 [11]) представлена на рисунке 1.1, а на рисунке 1.2 показана кристаллическая структура пентаоксида ванадия.

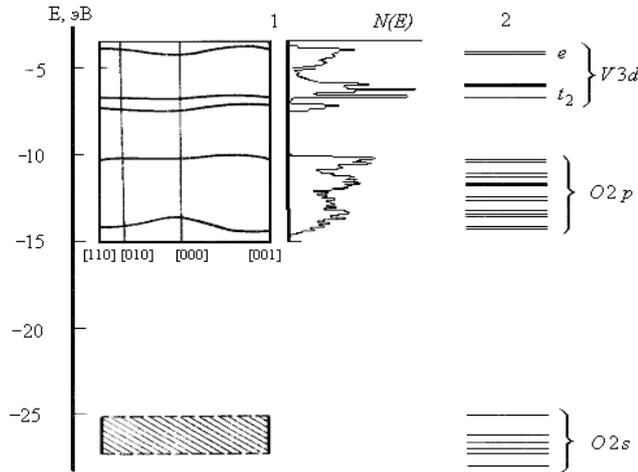


Рисунок 1.1 — Зонная структура V_2O_5 (1) и энергетическая диаграмма кластера VO_6 (2).

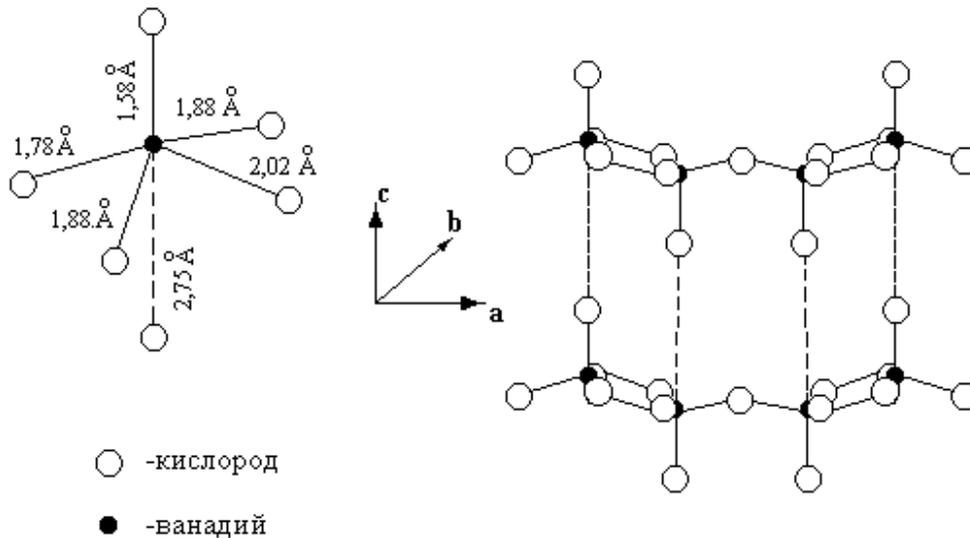


Рисунок 1.2 — Основной блок структуры V_2O_5 и проекция структуры V_2O_5 на плоскость (010)

1.1.2 Фазовый переход металл-полупроводник в оксидах переходных металлов

Фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП) – интереснейшая задача физической электроники, как в теоретическом, так и в практическом плане, ввиду возможных приложений этого явления [12]. Общеизвестный пример ФПМП – это переход в легированных полупроводниках (при изменении концентрации легирующей примеси). Но есть целый класс

материалов, в которых ФПМП осуществляется в одном и том же по химическому составу веществе без каких-либо изменений его стехиометрии, концентрации, характера распределения примесей или нарушений дальнего кристаллографического порядка. В этом случае переход обусловлен исключительно изменением термодинамических параметров (температуры и давления). Среди таких материалов особый интерес представляют некоторые соединения переходных и редкоземельных элементов (как правило, сульфиды и оксиды).

ФПМП заключается в резком, значительном и обратимом изменении свойств материала (прежде всего – величины и характера температурной зависимости проводимости) при достижении определенной критической температуры T_c . В большинстве материалов T_c зависит от состава и давления, а сам переход сопровождается зачастую перестройками атомной структуры и магнитного порядка [10]. Температурно-индуцированный ФПМП [13] в этих материалах происходит аналогично любым другим фазовым переходам: магнитным, сегнетоэлектрическим или сверхпроводящим. В настоящее время существует целый ряд различных моделей ФПМП: электронно-корреляционный переход Мотта-Хаббарда, переход Пайерлса в квазиодномерных системах с волнами зарядовой и спиновой плотности (ВЗП и ВСП), переход Вервея (основанный на идее вигнеровской кристаллизации электронного газа) с зарядовым упорядочением, переход Андерсона при локализации носителей в результате разупорядочения, и т.д. [14]. В отсутствие точной теории ФПМП в реальных системах интерпретируются (часто только качественно) в рамках имеющихся моделей. Для диоксида ванадия предполагается, что основной движущей силой перехода являются эффекты электронной корреляции, которые провоцируют структурный фазовый переход.

Наличие атомных (локализованных) свойств d-электронов в оксидах и сульфидов переходных металлов наиболее просто и последовательно описывается в рамках подхода Хаббарда [14], где в приближении сильной связи получен гамильтониан (1.1).

$$H = \sum_{f\sigma} \left[(\varepsilon_1 - \mu) a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} + \frac{U}{2} a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} a_{f,-\sigma}^+ a_{f,-\sigma} \right] + B \sum_{f\sigma,h} a_{f\sigma}^+ a_{f+h\sigma}, \quad (1.1)$$

где $a_{f\sigma}^+$ ($a_{f\sigma}$) – фермиевские операторы рождения (уничтожения) в состоянии с функцией Ванье, локализованных на узле f с проекцией спина σ , B – интеграл переноса отличный от нуля только для z ближайших соседей, U – энергия кулоновского отталкивания электронов, ε_1 – энергия одноэлектронного уровня, μ – химический потенциал. На его основе развиты как оригинальные идеи Мотта [15] о влиянии электронных корреляций на электрические свойства узкозонных материалов (переход Мотта-Хаббарда), так и ФПМП с искажением кристаллической решетки (переход Пайерлса) при учете электрон-фононного взаимодействия [16].

Предполагается, что кристаллическая решётка одноэлектронных атомов при $T = 0$ должна испытывать резкий переход от металлического к неметаллическому поведению, если изменяется межатомное расстояние a [13]. Причина этого перехода заключается в сильном электрон-электронном взаимодействии. Когда a велико, вещество должно быть антиферромагнитным изолятором, а при малых a – обычным металлом. Между этими двумя случаями должен происходить резкий (при нулевой температуре) переход от металлического к неметаллическому поведению. В этой модели, впервые предложенной Моттом, по мере сближения атомов происходит делокализация электронов с образованием зоны проводимости шириной B . Условием устойчивости металлического состояния является соотношение $B > U$, где U – энергия кулоновского отталкивания электронов. При $B < U$ энергия системы минимальна, если электроны размещаются по одному на каждом атомном центре. В результате возникает состояние, которое при $T = 0$ является непроводящим и называется моттовским диэлектриком. Критерий перехода, качественно понятный из общих соображений относительно равенства кулоновского отталкивания и кинетической энергии электронов, может быть получен и аналитически. Необходимый для этого формализм развит при рассмотрении основной модели сильно коррелированных электронных систем – модели Хаббарда [14]. В этой модели рассматривается единственная невырожденная зона электронов с локальным кулоновским взаимодействием.

Гамильтониан (Хаббарда) (1.1) модели, включающий величины B (ширину зоны без корреляций) и U в качестве параметров, дает для системы взаимодействующих электронов решения в двух предельных случаях [14].

В зонном пределе ($U < B$) система представляет собой ферми жидкость с температурно-независящей паулиевской магнитной восприимчивостью. В атомном пределе ($U > B$) возможно четыре электронных состояния: дырка, два одноэлектронных состояния с противоположными направлениями спинов и «двойка» – два электрона на одном узле. Такая система изолированных атомов является диэлектриком с парамагнитной восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри (с локализованными магнитными моментами). Оба этих предела получают изменением одного параметра $\lambda = B/U$, который равен нулю в атомном пределе и бесконечности – в зонном. Переход имеет место при $\lambda = \lambda_t \sim 1$.

Необходимо подчеркнуть, что в точном решении одномерной модели Хаббарда с учётом внутрицентрового кулоновского отталкивания на одной атомной S -орбитали и в пределе $T = 0$ фазовый переход отсутствует: при числе электронов равном числу узлов система всегда остаётся антиферромагнитным диэлектриком. В трёхмерном случае ФМПП возможен при $\lambda \sim$

1, но он близок к переходу второго рода, т. е. отсутствует скачок в концентрации электронов [17]. Относительно недавно модель Хаббарда была применена для анализа механизма ВТСП [16]. Это существенно расширило множество теоретических схем и подходов в исследовании проблемы и позволило получить новые представления и результаты. В частности, было установлено, что в пределе бесконечной размерности пространства ($d = \infty$) существуют решения, отвечающие переходу электронной системы в изоляторное состояние и имеющему черты перехода первого рода (со скачком концентрации носителей) [14].

Резкий переход к металлическому состоянию получается при учете дальнедействующего характера кулоновского взаимодействия. При малой концентрации носителей n электроны и дырки притягиваются друг к другу, образуя связанные состояния – экситонную пару. С увеличением n экранирование кулоновского потенциала приводит к разрушению связанных экситонных состояний и происходит переход в металлическую фазу с большой концентрацией свободных носителей. Используя формулировку Томаса-Ферми для экранирования, Мотт показал, что металлическое состояние возможно при условии (1.2) [18].

$$n^{1/3} \alpha_H > 0,25, \quad (1.2)$$

где $\alpha_H = \hbar^2 \epsilon / m^* e^2$ – боровский радиус, ϵ – диэлектрическая проницаемость, \hbar – постоянная Планка, а m^* – эффективная масса и e – заряд электрона. Формула (1.2) получается из сопоставления α_H с радиусом экранирования $r_s = [(\hbar^2 / 4m^* e^2) \cdot (\pi / 3n)^{1/3}]^{1/2}$ [19]. Если просто приравнять α_H и r_s , то в правой части (1.2) константа получится равной 0,25 [19]. Расчёты в различных приближениях дают значения этой величины не сильно отличающиеся друг от друга: от 0,2 до 0,4 [13], однако при оценке критической концентрации эта неопределённость может приводить к разнице в $\sim (0,4/0,2)^3 = 8$ раз, т. е. почти на порядок.

Подчеркнём ещё раз, что модель Мотта-Хаббарда в первом приближении чисто электронная. Между тем, большинство фазовых переходов сопровождается структурными перестройками, т. е. изменениями, происходящими в фононной системе. Механизм ФПМП в моделях взаимодействующих электронов, связанный с изменениями в решётке, – это переход металл-диэлектрик с образованием сверхструктуры.

Потенциал V , действующий на электронную систему, будет модулировать электронную плотность: $\rho(Q) = -\chi(Q) V(Q)$. Здесь Q – волновой вектор, а χ – диэлектрическая восприимчивость, которую можно записать в виде (1.3).

$$\chi(Q) = N^{-1} \sum_k \frac{f(\varepsilon_{k+Q}) - f(\varepsilon_k)}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}}, \quad (1.3)$$

где ε_k и $f(\varepsilon_k)$ – зонная энергия и фермиевская функция электрона с волновым числом k . Если волновой вектор Ферми $k_F = Q/2$, то в $\chi(Q)$ возникает логарифмическая расходимость [19]. Это означает, что одномерная электронная система при $T = 0$ нестабильна по отношению к любому произвольно слабому потенциалу с волновым вектором $Q = 2k_F$, и, в данном случае наблюдается модуляция электронной плотности, получившая название волны зарядовой плотности (ВЗП). Поскольку особенности фононного спектра определяются теми же членами, которые просуммированы при вычислении $\chi(Q)$, то одновременно возникает сингулярность в фононном спектре, так что неустойчивость электронной системы связана с неустойчивостью решётки, и наоборот.

В трёхмерном случае появление ВЗП, сопровождающееся структурным переходом с образованием сверхструктуры, возможно, если электронный спектр при всех k удовлетворяет так называемому условию Нестинга (1.4) [20]:

$$\varepsilon(k + Q) = -\varepsilon(k), \quad (1.4)$$

с вектором $2Q$, равным одному из векторов обратной решётки. Условие (1.4) означает наличие участков поверхности Ферми, совпадающих друг с другом при переносе на вектор Q . Металлическое состояние с наполовину заполненной зоной неустойчиво относительно колебаний зарядовой плотности с волновым вектором Q . В точке перехода частота таких колебаний стремится к нулю, возникает статическое искажение решётки, зона Бриллюэна уменьшается вдвое, а в спектре электронов появляется щель – т. е. наблюдается переход в диэлектрическую фазу. Одномерный аналог такого перехода – это переход Пайерлса [21]. При искажении цепочки атомов, связанном с удвоением периода (например, при их попарном сближении), происходит уменьшение одномерной зоны Бриллюэна в два раза: в исходном состоянии с периодом a вектор обратной решётки равен $Q = \pi/a$; новый период равен $2a$ и теперь $Q' = \pi/2a = Q/2$. При этом происходит расщепление электронного спектра $\varepsilon(k)$ на уровне Ферми с образованием запрещённой зоны, ширина которой пропорциональна искажению решётки.

Движущая сила перехода заключается в том, что при образовании ВЗП (или антиферромагнитной сверхструктуры – волн спиновой плотности ВСП [20]) с искажением решётки, полная энергия системы, включающая упругую энергию решётки и кинетическую энергию электронов, при понижении температуры может стать меньше полной энергии однородной системы (без ВЗП и ВСП).

Неустойчивость металлической системы со спектром (1.4) по отношению к образованию ВЗП и переходу в диэлектрическую фазу может быть вызвана как электронными процессами, например электронно-дырочным спариванием (модель экситонного диэлектрика), так и фононными процессами – в частности, существованием мягкой моды, обусловленной фононным энгармонизмом [22].

Таким образом, ФПМП с образованием ВЗП нельзя считать чисто фононным механизмом. Точно так же, переход Мотта-Хаббарда не является чисто электронным, если рассматривать не гипотетический электронный газ, а реальный кристалл. В этом случае помимо кулоновского взаимодействия между электронами и ионами необходимо учитывать и эффекты второго порядка, т. е. электрон-фононное взаимодействие, например – влияние поляронных эффектов на переход [20]. Поэтому разделение механизмов ФПМП на электронные и структурные является достаточно условным. Каков – бы ни был иницирующий механизм, завершается переход всегда перестройкой энергетического спектра электронов – образованием диэлектрической щели или, что то же самое, электрон-дырочным спариванием. Последнее утверждение относится не только к экситонному диэлектрику, но и к любому реальному материалу, если учесть, что дырка не просто является элементарным возбуждением в системе электронов, но генетически всегда связана с атомом (ионом) в кристаллической решётке. Поэтому введение дополнительных свободных носителей заряда в материал с ФПМП при $T < T_t$ в любом случае должно приводить к дестабилизации изоляторного состояния за счёт, например, эффектов экранирования.

С точки зрения статистической физики влияние изменения концентрации носителей заряда на ФПМП это определенное воздействие внешних факторов на фазовый переход I рода, среди которых в первую очередь естественно надо рассматривать электрическое поле. Ввиду практической значимости этому вопросу посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [23,24,25,26].

В некоторых материалах с ФПМП, таких как оксиды ванадия, скачок проводимости в момент перехода в металлическое состояние сопровождается только резким увеличением концентрации носителей без заметного изменения подвижности [18]. Поэтому ФПМП в электрическом поле для этих систем всегда можно определять как концентрационный. Но действие поля на систему с ФПМП может быть двояким. С одной стороны это может быть генерация или инжекция носителей заряда по сильнополевым механизмам, такими как эффекты Шоттки, Пула и Пула-Френкеля, туннельный эффект и т. п. [5]. В другом случае по аналогии с переходом в сверхпроводящее состояние в магнитном поле нельзя исключать и поляризационное влияние электрического поля на ФПМП, например, через полевою

модификацию электронного спектра. Последний вопрос интенсивно исследовался в квазиодномерных пайерлсовских проводниках с неизмеримой структурой ВЗП по отношению к периоду кристалла [27,28]. Здесь могут проявляться эффекты полевой деформации электронного кристалла (ВЗП), приводящие к изменению концентрации носителей и в конечном счете к температурному сдвигу ФПМП. Не прямое концентрационное влияние поля на ФПМП возможно и для теории Мотта-Хаббарда, если учесть, что с ростом электрического поля может увеличиваться эффективный борровский радиус волновой функции d-электрона. Вследствие этого даже при заданной концентрации усиливается экранирование связанного электрона и уменьшается его энергия [29].

В результате проведенного анализа моделей ФПМП можно сделать следующий вывод. Возможность влияния электронных эффектов на ФПМП в сильнокоррелированных материалах представляется вполне реальной, и с большой долей вероятности движущим механизмом перехода можно считать моттовский [30].

1.1.3 Эффект переключения

В настоящее время известно большое количество материалов, в том числе среди соединений переходных металлов, для которых характерно наличие или появление в определенных условиях электрических неустойчивостей типа формовки и переключения.

Под термином «электрическое переключение» обычно понимают резкое, значительное и обратимое изменение величины проводимости системы под действием приложенного электрического поля или протекающего тока. Вольт-амперная характеристика такой системы содержит участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), где $(dV/dI) < 0$. Существование ОДС обеспечивается наличием положительной обратной связи по току (S-ВАХ) или по напряжению (N-ВАХ), однако, в отличие от радиотехнических устройств, эта обратная связь создается не элементами внешней цепи, а является внутренней. Процессы, приводящие к положительной внутренней обратной связи между током и напряжением, имеют тепловую или электронную природу и в слабых полях проявляются просто в отклонении ВАХ от закона Ома. При повышении напряжения происходит развитие неустойчивости и переход системы в новое состояние с более высоким сопротивлением (N-ВАХ) или с более низким сопротивлением (S-ВАХ). Для таких структур характерно наличие шнуров тока высокой плотности или доменов сильного электрического поля [31]. Кроме того, некоторые структуры проявляют ОДС Z-типа [31], которое принципиально не отличается от N-ОДС (рисунок 1.3).

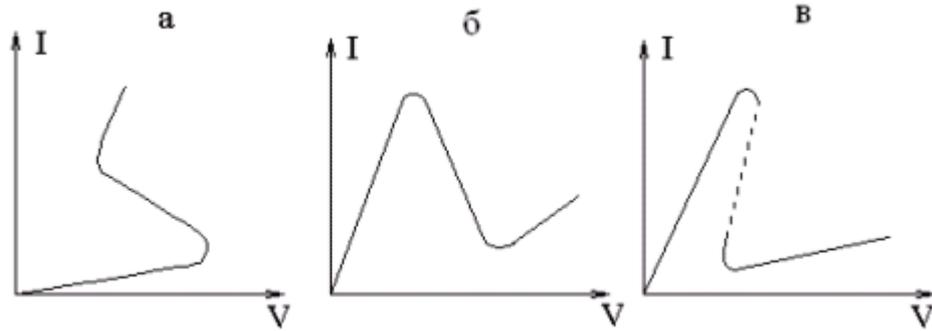


Рисунок 1.3—(а): S-, (б): N- и (в): Z-образные ВАХ структуры с переключением

В настоящее время в литературе нет единого подхода к описанию явления переключения. Многочисленные варианты теоретических объяснений этого эффекта в ХСП, оксидных стёклах и окислах переходных металлов объединяются в две группы: электротермический механизм и электронные модели.

Простейшей моделью, описывающей появление в полупроводнике S-ОДС, является термисторный эффект [18,32]: положительная обратная связь обеспечивается нагревом терморезистора протекающим током, что ведёт к увеличению его проводимости и ещё большему увеличению тока. Для однородного распределения температуры можно получить уравнение ВАХ термистора из условий (1.5)

$$R = \frac{U}{I} = R_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right), P = UI = \alpha(T - T_0), \quad (1.5)$$

где R_0 и α – константы, B – энергия активации в единицах температуры, T – температура термистора, а T_0 – температура окружающей среды; P – мощность и соотношение представляет собой уравнение теплового баланса. Из (1.5) уравнение для I (U) получается в параметрической форме (1.6).

$$U = (\alpha R_0 (T - T_0)^{1/2} \exp\left(\frac{B}{2T}\right)), I = (\alpha / R_0 (T - T_0)^{1/2} \exp\left(\frac{-B}{2T}\right)), \quad (1.6)$$

Дифференцированием по T находится точка экстремума (1.7).

$$T_{th} = 0,5B[1 - (1 - 4T_0/B)^{1/2}], \quad (1.7)$$

Подставив (1.7) в (1.6), найдём U_t и I_t , т. е. пороговое напряжение и пороговый ток; T_{th} – температура образца в точке (U_t , I_t).

Электротермическая теория (ЭТТ) переключения [33] является обобщением термисторной модели на случай неоднородного распределения температуры и сильного

электрического поля, т. е. с учётом зависимости $R(E)$. Основное уравнение ЭТТ имеет вид уравнения теплопроводности (1.8) [18]:

$$c\rho\partial T/\partial t = \text{div} (\chi(T) \text{grad}T) + \sigma(T, E) E^2, \quad (1.8)$$

где c – теплоёмкость, ρ – плотность, χ – теплопроводность, σ – удельная электропроводность материала переключателя. Температура $T = T(r, z)$ в цилиндрических координатах. Граничные условия выбираются исходя из условий теплообмена с электродами и окружающей средой, а также – с учётом симметрии задачи: например, $\partial T/\partial r = \partial T/\partial z = 0$ в центральной точке ($r = 0, z = 0$).

Аналитический и численный анализ электротермического механизма переключения в рамках различных упрощающих предположений [34,35] показывает, что ЭТТ адекватно отражает многие закономерности переключения в аморфных полупроводниках. Эта теория удовлетворительно описывает высокоомную ветвь ВАХ и пороговые характеристики. Считается, однако, что в рамках ЭТТ нельзя объяснить малое время переключения ($t_s \sim 10^{-10}$ с) и что температура в проводящем состоянии получается слишком большой [33], что не соответствует эксперименту.

Наряду с ЭТТ, а также для преодоления её трудностей предложен ряд электронных механизмов переключения. В модели электронного переключения предполагается, что электропроводность зависит от поля за счет изменения (увеличения) концентрации носителей или их подвижности. Основная проблема при этом заключается в возможности реализации механизма положительной обратной связи, т. к. в противном случае получится просто суперлинейная зависимость $I(U)$ без ОДС.

В модели электронно-фазового перехода (ЭФП) постулируется зависимость ширины щели в энергетическом электронном спектре полупроводника от концентрации (n) свободных электронов (1.9) [33].

$$E_g = E_{g0} - \beta n, \quad (1.9)$$

где E_{g0} – исходная энергетическая щель, а β – характеристический коэффициент. Положительная обратная связь обеспечивается обычной для полупроводников зависимостью n от E_g .

В [36] развита теория ЭФП для переключения в аморфных полупроводниках с использованием уравнения, аналогичного (1.9), для глубины уровней локализованных состояний E_l . Для проявления неустойчивости на ВАХ необходима «затравочная» концентрация носителей, которая может создаваться эффектом Пула-Френкеля или инжекцией с захватом на ловушки.

Другой возможный механизм S-ОДС – это лавинное умножение носителей заряда при ударной ионизации. Переключение происходит при достижении критического поля, выше которого скорость лавинной генерации превосходит скорость рекомбинации. Однако лавинный процесс не всегда приводит к появлению S-ОДС. Для этого необходимо наличие промежуточных состояний в запрещённой зоне (локализованные состояния в аморфных полупроводниках или уровни доноров в сильнолегированных полупроводниках) через которые происходит рекомбинация носителей. Положительная обратная связь обеспечивается перераспределением населённости уровней за счёт лавинных процессов, развивающихся в такой трёхуровневой системе [37].

Существует также ряд других моделей электронного переключения [32,38,39], более или менее адекватно описывающих процесс развития неустойчивости в ВС, пороговые и временные характеристики переключателей. Для описания поддержания НС используется обычно модель двойной инжекции [31], в рамках которой находит объяснение, например, такой экспериментальный факт, как постоянство плотности тока в шнуре.

Электронные модели переключения удовлетворительно описывают наблюдаемые зависимости пороговых характеристик от температуры и размеров образца, дают существенно меньшие значения t_s , чем ЭТТ, однако имеют и ряд недостатков. Например, трудности возникают при описании переключения при низких температурах [39]. Кроме того, в отличие от тепловых эффектов, которые всегда имеют место при протекании тока, для реализации того или иного электронного механизма требуется наличие специфических условий: например, особого распределения плотности состояний в энергетическом спектре и т. п. В моделях, основанных на идеях критического поля (E_c) или критической концентрации (n_c) [32] фактически просто постулируется резкий рост (скачок) σ при достижении E_c или n_c . Например, для теории ЭФП из уравнения (1.9): $n_c = E_{go}/\beta$.

Для материалов с ФПМП нет необходимости априорно вводить понятие критического поля. В данном случае E_c – это поле, при котором температура образца достигает T_t , т. е. по сути эта модель (модель критической температуры – МКТ [18]) является чисто тепловой. Однако t_s может быть мало, т. к. оно определяется уже характерными временами развития перехода, а не тепловыми эффектами. В настоящее время известен ряд материалов, в которых наблюдается электрическое переключение, связанное с ФПМП, причём не только в сэндвич структурах, но и в планарных, а также в объёмных образцах (керамиках, толстоплёночных сэндвичах, монокристаллах). Это относится к VO_2 [18], V_2O_3 [33], V_3O_5 [8], NbO_2 [36], Fe_3O_4 [40], FeS [41].

В МКТ из уравнения теплового баланса следует (1.10) [18].

$$U_t = \lambda (T_t - T_0)^{1/2}, \quad (1.10)$$

где коэффициент пропорциональности λ зависит от электрофизических и тепловых свойств материала и от размеров образца. Учёт неоднородного распределения T и зависимости $\sigma(T)$ (решение иногда в этом случае может быть получено только численно) позволяет описать все наблюдаемые закономерности для переключения в материалах с ФПМП [18]. При $T_0 \rightarrow T_t$ U_t подчиняется закону (1.10), а при низких температурах наблюдаются отклонения, которые в некоторых случаях могут быть объяснены, например, зависимостью $\sigma(T)$ [8]. В рамках такой обобщённой модели критической температуры можно описать не только переключение в материалах с ФПМП, но и объяснить многие закономерности, наблюдаемые экспериментально в других объектах. В частности, для каждого из материалов, в которых есть переключение, существует определённая характерная температура T_{th} , выше которой S-ОДС отсутствует. Причём, U_t падает при нагревании, обращаясь в ноль при $T_0 \rightarrow T_{th}$. В связи с этим весьма привлекательной выглядит идея о построении теории эффекта переключения, в которой переключение рассматривалось бы как переход полупроводник – металл, индуцированный электрическим полем, точнее – концентрационными эффектами в сильных полях. При этом предполагается, что избыточная концентрация носителей (по сравнению с равновесной при данной температуре) в диэлектрической фазе приводит к усилению эффектов экранирования и дестабилизации изоляторного состояния.

Заметим, что аналогичные представления привлекаются обычно для объяснения экспериментов по влиянию на ФПМП различных воздействий, приводящих к увеличению n : легирования, нестехиометрии, эффекта поля и других. При этом оценка величины критической концентрации n_c (при нулевой температуре) может быть получена из (1.2) критерия Мотта для ФПМП (1.11).

$$n_c = (0,25/\alpha_n)^3, \quad (1.11)$$

Именно на основе идеи о том, что переключение связано с переходом Мотта [78] возникла теория ЭФП [33].

В [42] указывается, что соотношение (1.10) с $\beta = kT/\hbar$ (\hbar – константа, имеющая размерность см^{-3}) может быть аргументировано с точки зрения теории ФПМП Адлера-Брукса (вариант перехода, обусловленного электрон-фононным взаимодействием [18]). В этой модели переключения получено, что если инициирующим механизмом является инжекция в диэлектрик с ловушками, то $U_t \sim \delta^2$ (δ – толщина плёнки) и слабо зависит от T (глубокие ловушки) или

$U_t \sim \exp(E_t/kT)$ (мелкие ловушки). Для случая эффекта Пула-Френкеля аналитическая зависимость $U_t(T)$ в [42] не приводится, однако отмечается, что U_t тоже уменьшается с ростом T и линейно зависит от δ .

В [43] рассматривается модель инжекции электронов в диэлектрик без ловушек. Предполагается, что при низком уровне инжекции происходит связывание электронов с дырками (экситонный диэлектрик), а при достижении $n = n_c$ происходит переход в состояние с металлической проводимостью. Температурная зависимость порогового напряжения получена в виде (1.12).

$$U_t \sim [(kT)^2 + (kT)^{3/2} (2E_F)^{1/2}] \exp(E_F/2kT), \quad (1.12)$$

где E_F – энергия Ферми. В этом случае $U_t \sim d^{1/2}$.

Если отсутствует захват на ловушки, то, в соответствии с конденсаторной моделью ТОПЗ, инжектированный заряд $ne = CU = CE\delta$, где C – геометрическая ёмкость образца, E – напряжённость электрического поля. Тогда (1.11) переходит в выражение, описывающее полевую зависимость E_g (при условии $T = 0$, т. е. в отсутствии термической генерации носителей) (1.13) [44].

$$E_g = E_{g0} - \gamma E, \quad (1.13)$$

где $\gamma = \beta Cd/e$. Переключение происходит при достижении критического поля $E_c = E_{g0}/\gamma$. В [44] получено выражение для времени задержки в предположении, что оно определяется вероятностью образования зародыша металлической фазы (1.14).

$$t_d = \exp\left(\frac{U_0}{U - U_t}\right), U_0 = const, \quad (1.14)$$

где t_d – время задержки переключения на прямоугольных импульсах, U_0 – амплитуда прямоугольных импульсов.

Необходимо отметить, что теория ЭФП описывает переключение в материалах, в которых фазовый переход металл-полупроводник в равновесных условиях вообще говоря отсутствует, т. е. хотя $U_t \rightarrow 0$ при некоторой $T = T_{th}$, но в зависимости $\sigma(T)$ в слабых полях нет скачка при температуре T_{th} . То есть данная теория является чисто феноменологической, т. к. исходные посылки (1.9), (1.13) постулируются в ней априорно. В модели же переключения на основе ФППИ, инициированного электронными эффектами, предполагается, что переход в электрическом поле происходит просто при $T < T_t$, но при достижении $n = n_c$, т. е. фактически речь идёт о понижении T_t с ростом концентрации свободных носителей. По существу, этот

механизм переключения является комбинацией моделей критической температуры и ЭФП, причём предполагается, что для данного материала существует некоторая T_t , при которой происходит переход от непроводящего к проводящему состоянию.

Таким образом, концепция перехода металл-полупроводник в различных вариантах достаточно широко используется для интерпретации эффектов переключения. Проблема выбора той или иной модели для описания переключения в конкретном материале связана прежде всего с необходимостью определения относительных вкладов тепловых и электронных эффектов в развитие токовой неустойчивости, т. е. представляет собой достаточно сложную экспериментальную задачу. В настоящее время наиболее распространённой является точка зрения (в основном это относится к аморфным полупроводникам), согласно которой эффект переключения не может иметь чисто тепловую природу. Это подтверждается как детальным анализом возможностей ЭТТ, так и целым рядом прямых экспериментов [32,39]. В то же время, успех ЭТТ в описании некоторых экспериментальных фактов [33,35] показывает, что тепловые эффекты также играют существенную роль, т. е. природа S-ОДС заключается в сложной взаимосвязи электротермических и чисто электронных процессов. Наиболее подходящей кандидатурой на роль объединённой теории переключения является, по-видимому, механизм на основе ФПМП (перехода Мотта). В рамках такой модели могут найти объяснение как те эксперименты, которые традиционно лучше описываются электротермической теорией (например, зависимость $t_d(U)$, т. к. она определяется в этом случае нагревом до $T > T_0$), так и те, которые имеют, как считается, чисто электронную природу. В частности, t_s в этом случае определяется временем развития ФПМП, которое может быть очень мало – до 10^{-12} с [17].

1.1.4 Оксиды ванадия, ФПМП и эффект переключения в них

Пятиокись ванадия – полупроводник с шириной запрещённой зоны $E_g = 2,5$ эВ [45]. Остальные оксиды ванадия в основном состоянии являются полупроводниками с относительно невысоким удельным сопротивлением. Большинство из них (за исключением V_7O_{13}) испытывают ФПМП при температурах T_t от 70 до 450К (Таблица 1.1) [46].

Обзор экспериментальных данных и теоретических моделей ФПМП в V_2O_3 содержится в [13,18,47]. Симметрия решётки изменяется при переходе от ромбоэдрической структуры корунда к моноклинной при $T < 150$ К. При этом расстояние V-O остаётся неизменным, но происходит искажение кислородных октаэдров. Низкотемпературная фаза антиферромагнитна (АФМ). Одновременно с ФПМП происходит переход из АФМ состояния в парамагнитное; температура Нееля T_N в V_2O_3 совпадает с T_t . При $T = 400-600$ К в V_2O_3

наблюдаются аномалии электрических свойств. В металлическом состоянии холловская подвижность составляет 0,2-0,6 см²/В·с, что соответствует длине свободного пробега порядка межатомного расстояния.

Таблица 1.2 — Фазовый переход металл-полупроводник в оксидах ванадия.

№ п/п	оксид	T _t , К	Скачок электропроводности при T _t
1	V ₂ O ₃	150	10 ¹⁰
2	V ₃ O ₅	450	10 ²
3	V ₄ O ₇	240	10 ³
4	V ₅ O ₉	130	10 ⁶
5	V ₆ O ₁₁	170	10 ⁴
6	V ₈ O ₁₅	70	10 ¹
7	VO ₂	340	10 ⁵
8	V ₆ O ₁₃	150	10 ⁶

Большинство особенностей металлического состояния V₂O₃ можно объяснить в терминах сильно коррелированного электронного газа. В механизме ФПМП важную роль играют искажения решётки, что подтверждается рядом экспериментов по влиянию давления на переход. Однако учёт вклада межэлектронных корреляций в основном АФМ-состоянии позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятной причиной перехода является неустойчивость экситонов Френкеля [18]. Действительно, в спектре поглощения V₂O₃ наблюдается экситонный пик, исчезающий при переходе в металлическую фазу.

Свойства двуокиси ванадия достаточно подробно описаны в нескольких обзорах и монографиях [14,17,21,36] в основном в связи с переходом металл-изолятор в этом соединении. В стехиометричных монокристаллах VO₂ ФПМП происходит при температуре 340 К. Он является фазовым переходом первого рода: при нагревании поглощается, а при охлаждении выделяется скрытая теплота (4,27 кДж/моль), существует температурный гистерезис, ширина которого (ΔT_i) может изменяться от 0,5 до 20 К, происходит изменение объёма кристаллической решётки.

Высокотемпературная металлическая фаза VO_2 имеет тетрагональную структуру рутила, каждый атом ванадия расположен в центре кислородного октаэдра. Ниже 340 К происходит искажение решётки от тетрагональной к моноклинной симметрии. Отличительной чертой моноклинной фазы является спаривание атомов ванадия вдоль оси c : наблюдаются попеременно короткие (2,65 Å) и длинные (3,12 Å) расстояния V-V вместо постоянного (2,88 Å) в высокотемпературной фазе. Такое искажение решётки можно рассматривать как удвоение размера элементарной ячейки вдоль оси c . Энергия активации проводимости полупроводниковой фазы VO_2 сразу ниже температуры перехода составляет $W=0,5$ эВ, что согласуется с шириной запрещённой зоны, найденной из оптических измерений $E_g \sim 1$ эВ [18], т.е. $W = 0,5E_g$. Величины T_t , W , σ (и её изменения при переходе) зависят от структурного совершенства материала, стехиометрии, наличия примесей и дефектов. Как и в V_2O_3 , в VO_2 наблюдаются электронные корреляции, причём как в металлической фазе, так и в полупроводниковой, хотя в металлическом VO_2 электронный газ менее коррелирован, чем в V_2O_3 [13]. С другой стороны, фононные эффекты также дают существенный вклад в развитие ФПМП в двуокиси ванадия [18].

При ФПМП в VO_2 изменяются не только структура и электропроводность, но и другие свойства: магнитные, тепловые, термоэлектрические, оптические. Резкое и обратимое изменение оптических свойств диоксида ванадия при ФПМП, в сочетании с интерференционными явлениями в тонких плёнках, делает этот материал чрезвычайно перспективным для технических приложений в качестве среды для преобразования оптической информации [5,13].

Эффекты, связанные с межэлектронными корреляциями, наблюдаются как в полупроводниковой, так и в металлической фазах диоксида ванадия. Эксперименты по иницированию ФПМП при помощи фотогенерации носителей заряда без нагрева решётки до $T=T_t$ указывают на то, что учёт электрон-электронного взаимодействия тоже важен для корректного описания перехода. Это подтверждается и исследованиями ФПМП в аморфном диоксиде ванадия. Таким образом, всю совокупность экспериментальных результатов, по-видимому, невозможно описать, не выходя за рамки чисто фононного механизма ФПМП в VO_2 [5,48,37].

Значительное число работ, посвящённых изучению ФПМП в VO_2 , касается эффекта переключения, так как кроме информации о самом фазовом переходе этот эффект в основном определяет области практического приложения VO_2 [13]. Связанное с ФПМП электрическое переключение в VO_2 наблюдается в монокристаллах, в тонкоплёночных планарных структурах [49,50], в сэндвич структурах V- VO_2 -металл, а также в различных VO_2 -содержащих системах: в оксидных стёклах на основе V_2O_5 (в основном - в ванадатно-фосфатных) [49], в плёнках V_2O_5

геля, в керамике состава $\text{VO}_x\text{-SnO}_2\text{-PdO}$, в кристаллах $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [51]. В тех случаях, когда исходные образцы не являются чистой двуокисью ванадия, требуется предварительная электроформовка, в результате которой образуется канал, полностью или частично состоящий из VO_2 .

Например, для МОМ структур на основе анодных окисных пленок (АОП) ванадия ($\text{V-AOP VO}_2\text{-металл}$) состав исходной пленки определяется условиями анодирования. Поверхностный слой пленки, толщина которого может достигать 1/2 толщины пленки, обогащен кислородом и по составу близок к V_2O_5 . Однако процессы формовки и переключения в них ничем существенно не отличаются от переключения в относительно стехиометрических пленках АОП VO_2 . В данном случае происходит не только кристаллизация, но и параллельно образование VO_2 из V_2O_5 . Аналогичные процессы происходят, очевидно, и при формовке других систем на основе оксидов ванадия, но не имеющих изначально VO_2 -каналов: ванадатно-фосфатных стекол [51], керамики [52]. При исследовании переключения в монокристаллах V_2O_5 [53] было обнаружено, что после электрической формовки. $U_{\text{п}}$ стремится к нулю при нагревании до $T = 340 \text{ K}$, что говорит также об образовании при формовке VO_2 -канала.

Температурные зависимости пороговых характеристик ($U_{\text{п}}$, $I_{\text{п}}$) исследованы в большом количестве работ, в которых показано, что пороговое напряжение VO_2 -переключателей уменьшается с ростом T и обращается в ноль при $T=T_{\text{п}}$ ($T_{\text{п}} \sim T_1=68^\circ\text{C}$). Разброс величины $T_{\text{п}}$ в пределах $5\text{-}10^\circ\text{C}$ по данным разных авторов связан, по-видимому, как с некоторой неточностью измерений, так и с вариациями $T_1 \text{ VO}_2$ в зависимости от состава. Необходимо отметить, что температурные измерения в большинстве работ проводились в диапазоне от комнатной температуры до температуры ФМПП. Переключение в различных системах на основе VO_2 при низких температурах исследовано до 77K . Данные по измерениям $U_{\text{п}}(T)$ при более низких температурах есть только для АОП, что связано в основном с сильным ростом $U_{\text{п}}$ и сопротивления высокоомного состояния при понижении температуры.

Зависимость $t_d \text{ VO}_2$ -переключателей от U в импульсном режиме качественно подобна аналогичной зависимости для аморфных полупроводников [51]. В импульсном режиме переключение в VO_2 также может быть описано тепловой моделью. При этом t_d – это время, необходимое для того, чтобы нагреть переключатель протекающим током до $T=T_1$. Имеются, однако, экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу того, что механизм переключения не исчерпывается электротермическими процессами [18].

Очевидно, что электронные эффекты должны проявляться, прежде всего, в сильных электрических полях: например, на коротких импульсах, когда $U>U_{\text{п}}$, а также в сэндвич структурах, когда пороговые поля достаточно велики. Кроме того, пороговое напряжение будет

увеличиваться при понижении температуры. Следовательно, именно эти условия будут благоприятны для наблюдения возможного влияния электронных эффектов на переключение в VO_2 .

Не исключено, что в развитие токовой неустойчивости могут давать вклад одновременно и электронные и тепловые эффекты, поэтому задача заключается в разделении этих вкладов. Наиболее прямой путь решения этой задачи – это непосредственное измерение температуры активной области образца в момент переключения (и в НС) и сравнение её с температурой ФПМП в равновесных условиях. Для планарных структур такие измерения были проведены при исследовании теплового (ИК) излучения токового шнура. Было показано, что температура в центре образца перед переключением достигает величины $T > 70^\circ\text{C}$ (то есть $\sim T_i$), а в НС составляет $\sim 100^\circ\text{C}$ в статическом режиме и до 250°C при переключении на импульсах. Аналогичные результаты были получены для монокристаллов VO_2 , где температура оценивалась по интенсивности токовых флуктуаций (шума) в СВЧ диапазоне. В [51] вывод о важной роли тепловых эффектов при переключении в VO_2 -каналах в ванадатно-фосфатных стёклах сделан на основе исследований при помощи методики двойных импульсов, широко использовавшейся также при изучении переключения в аморфных полупроводниках [52]. Таким образом, данные этих работ находятся в полном соответствии с тепловым механизмом переключения, однако поля в этих работах относительно невелики - 10^3 - 10^4 В/см.

Определённые выводы о роли тепловых и электронных эффектов в развитии переключения можно сделать, исходя из величин пороговых и временных параметров и их зависимостей от температуры и поля: $U_n(T)$, $t_d(T, E)$.

Электропроводность высшего оксида ванадия (V_2O_5) определяется дефектами нестехиометрии донорного типа (недостаток кислорода). Зарядоперенос осуществляется поляронами малого радиуса с энергией активации $\sim 0,5$ эВ. Оптические свойства монокристаллов V_2O_5 исследованы в [53] (поглощение) и [54] (фотопроводимость). Ширина запрещенной зоны, найденная из оптических измерений $E_g \sim 2,35$ эВ [53]. По данным [54] минимальная ширина энергетической щели между $O2p$ валентной зоной и $V3d$ зоной проводимости составляет 2,23 эВ.

1.2 Золь-гель технологии получения пленок оксидов переходных металлов

Поверхности твердых объектов, таких как стекло или пластмасса, представляют собой хорошую площадку для нанесения специальных покрытий, что является более технологичным решением, чем создание новых специализированных материалов с теми же свойствами [55].

Одним из широко используемых и технологичных методов приготовления высококачественных покрытий является золь-гель метод. Достоинства данного метода заключаются в том, что процесс нанесения покрытия позволяет контролировать чистоту и степень однородности реагентов, фазовый состав и структуру покрытия. Также в достоинства метода входит возможность нанесения покрытия на объекты любой формы (волокна, плоскости, сферы, объекты с рисунком на поверхности и т.п.).

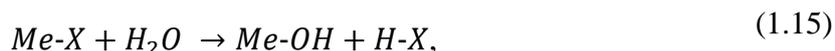
В основном золь-гель методы используются для синтезирования неорганических, чаще всего оксидных, покрытий [56]. Как следует из названия, золь-гель процесс включает в себя получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [57,58].

Золь-гель метод нанесения покрытия включает в себя следующие этапы: приготовление золя, гелеобразование, сушка и уплотнение путем спекания.

1.2.1 Приготовление зольей

Золь получают в результате механического смешивания нужного материала (прекурсора) в воде или спирте, т.е. в растворителях, которые могут обеспечить протекание гидролиза и конденсации частиц для дальнейшего образования золя. Прекурсоры для синтеза золя обычно состоят из металла или соединения металла, окруженного различными активными лигандами. Прекурсорами могут быть соли, растворимые оксиды или гидроксиды, комплексные алкоксиды и др. [59]. Чаще всего используются алкоксиды металлов, поскольку они легко вступают в реакцию с водой.

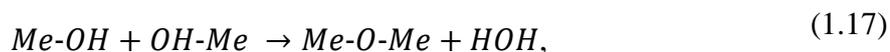
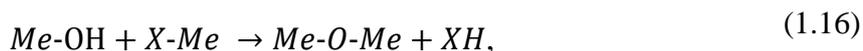
Гидролиз. В процессе растворения прекурсора в воде катионы металлов сольватируются молекулами воды и образуют гидроксиды [56], в соответствии с уравнением (1.15).



где Me – металл, X – лиганд, например галоген, NO_3 , OR (R – алкильная группа).

Реакция начинается с нуклеофильным присоединением отрицательно заряженных OH^δ -групп к положительно заряженным ионам $ME^\delta+$, что приводит к увеличению координационного числа атома металла.

Конденсирование. Гидратированные металлы при конденсации образуют связи вида $Me-O-Me$ [56]. Процесс формирования связей представлен уравнениями (1.16) и (1.17).



Взаимосвязанные Me-O-Me группы формируют коллоидные частицы, т.е. золь. Диаметр этих частиц обычно составляет менее 20нм [56]. Золь стабилен до тех пор, пока взаимодействие между частицами мало. Продуктами конденсации могут быть мономеры, димеры, линейные или круговые три-меры или циклические тетрамеры.

Множество факторов влияет на кинетику гидролиза и конденсации, а отношение скоростей протекания данных реакций определяет свойства и характеристики сформированных связей. Наиболее важными факторами, которые влияют на скорость гидролиза и конденсации являются: активность ионов водорода в растворителе (рН), температура, присутствие катализатора и концентрация прекурсора в растворителе [60,3]. Общее правило гласит, что скорость гидролиза увеличивается с [56]: увеличением полярности Me-Xсвязи (повышение плотности заряда на металл); снижением стабилизации сольватации; увеличением концентрации катализатора; увеличением температуры, - и уменьшается при увеличении длины алкильной цепи и при использовании комплексообразователей.

1.2.2 Гелеобразование

Коллоидные частицы и конденсированные соединения связываются вместе, формируя трехмерную устойчивую к внешним воздействиям сеть макрочастиц. Переход из золя в гель может быть достигнут тремя различными способами [3]: ростом полимерных молекул, ростом отдельных частиц, стабилизацией коллоидов поверхностным зарядом.

Гелеобразование любой золь-гель системы легко заметить визуально, но чрезвычайно трудно измерить аналитически. Этот процесс происходит постепенно, и нет энергии активации, которая может быть измерена [44]. Свойства геля зависят от размера частиц и процесса смешивания до гелеобразования. А дальнейшие свойства материала зависят от структуры геля и процесса гелеобразования.

1.2.3 Сушка и спекание

После осаждения геля на подложку для получения требуемого покрытия необходимо произвести сушку или отверждение и, в большинстве случаев, термообработку поверхности. В то время как обычно сушка проводится при комнатной температуре или умеренной температуре

до 250°C, термообработка часто требует более жестких условий – температуру от 400-600°C или выше и, возможно, специальные газовые среды [61,62]. Температура термообработки, как правило, ограничена используемым материалом подложки.

Также были исследованы методы термообработки с использованием CO₂ лазера, но результат такого термического облучения не является удовлетворительным [63]. Более эффективные результаты показывает тепловая полимеризация с использованием УФ методов термообработки [63,3].

1.3 Электроспиннинг

Электроспиннинг (electrospinning) - простой и недорогой метод получения нанонитей субмикронного и нанометрового диаметра. Формирование нанонитей происходит в электростатическом поле в струе раствора полимера или полимерного расплава. Полученные нанонити подвергают сушке и термической обработке. Фактически, метод электроспиннинга является разновидностью золь-гель технологий.

Типичная схема установки для электроспиннинга изображена на рисунке 1.4. Из шприца J подается с постоянной скоростью Q поток жидкости (золя), который проходит во внешнем электрическом поле расстояние d и оседает на подложке S .

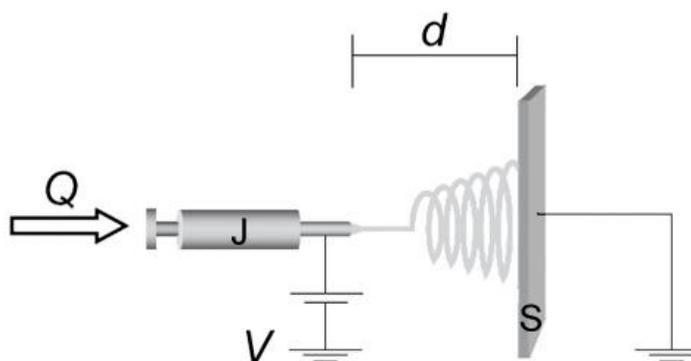


Рисунок 1.4 —Схема установки для электроспиннинга. J – шприц, S – подложка, d – расстояние между шприцом и подложкой, V – разность потенциалов между шприцом и подложкой, Q – скорость подачи жидкости из шприца.

Основные принципы обращения с электрически заряженными жидкостями были опубликованы Тейлором в начале 1960-х [64,65]. Изложенные в указанных материалах идеи позже стали известны как модель вытекающего диэлектрика. С развитием нанотехнологии для описания процесса электроспиннинга был разработан ряд других моделей. Последние математические модели электроспиннинга разработаны таким образом, чтобы процесс можно

было проанализировать на основе контролируемых параметров. Движение струи в таких моделях электроспиннинга разделяется на три стадии (рисунок 1.5): формирование конуса Тейлора, регион прямого потока струи, регион рассеянного потока струи.

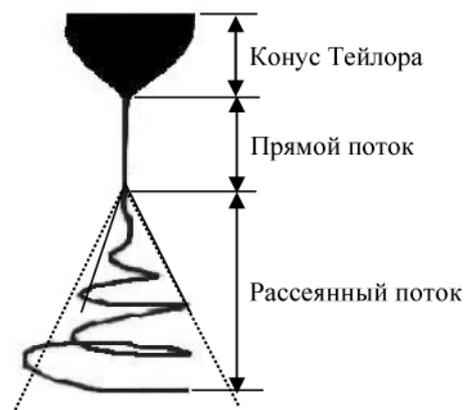


Рисунок 1.5 — Движение струи в процессе электроспиннинга.

Поверхность капли, удерживаемой в фильере собственным поверхностным натяжением, накапливает электрический заряд. В результате взаимодействия заряженной капли с внешним электрическим полем формируется конус Тейлора [65]. Детальное описание процесса формирования конуса Тейлора изложено в публикациях [65] и [66]. В сильном электростатическом поле на вершине конуса Тейлора капля становится нестабильной и вытягивается в тонкую струю (рисунок 1.5 - регион прямого потока). При дальнейшем движении струя становится нестабильной по отношению к прямому потоку и переходит в рассеянный поток. В исследованиях, изложенных в работе М. Хохмана [67], описывается теоретическая основа для понимания физических механизмов электроспиннинга, а также предлагается метод количественного прогнозирования параметров процесса. В [68] модель Хохмана развита и упрощена путем устранения неустойчивости электростатического поля. Продолжение развития модели Хохмана предложено в работах Ярина и Ренекера [69,70], где представлена дискретная трехмерная модель, описывающая динамику электроспиннинга.

Из изложенного выше следует, что на процесс электроспиннинга оказывают влияние определенные параметры. В [54] эти параметры разделены на параметры раствора, параметры установки и параметры окружающей среды.

Первый тип параметров включает в себя вязкость, проводимость, поверхностное натяжение, молекулярную массу полимера, дипольный момент и диэлектрическую проницаемость раствора.

В параметры установки входят скорость подачи раствора, напряженность электрического поля, расстояние между иглой и подложкой, конструкция иглы, состав и геометрия подложки.

Параметры окружающей среды включают в себя температуру, влажность и скорость движения воздуха.

Вязкость раствора (зависит от концентрации полимера) оказывает наибольшее воздействие на процесс электроспиннинга и определяют размер и морфологию нанонитей. Влияние вязкости полимера и его концентрации на процесс было изучено в ряде работ. В [55] изучен раствор на основе поли-DL-молочной кислоты (PDLA), в [56] – основа поли-молочная-гликолевая кислота (PLGA), в [57,58] – поливиниловый спирт (PEO), в [71] – полиметилметакрилат (PMMA), в [60] – полистирол, в [61] – желатин. При низких концентрациях полимера в растворе на подложке наблюдаются дефектные скопления капель, т.е. происходит электрораспыление без прядения [51,59,54,50]. Увеличение вязкости раствора за счет увеличения концентрации полимера приводит к выравниванию нанонитей. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации полимера (а, следовательно, и вязкости раствора) выход струи может быть заблокирован быстросохнущими каплями раствора на конце иглы шприца [72,73,74].

Замечено, что диаметр нанонитей возрастает с увеличением **концентрации** полимера в растворе [75,76,77,78]. Например, диаметр нитей на основе PDLA при массовой концентрации 1% составляет 100-300 нм, при концентрации 5% – 800-2400 нм [65]. На данный момент не существует единой формулы, описывающей корреляцию диаметра нанонитей от концентрации раствора, однако замечены определенные зависимости в пределах одного вида полимера. Например, зависимость диаметра нанонитей на основе желатина связана с концентрацией полимера в растворе степенным соотношением [70]; диаметр нитей полиуретана прямо пропорционален кубу концентрации полимера в изначальном растворе [79].

Увеличение **проводимости** раствора может быть использовано для получения более однородных нанонитей с меньшим числом капельных дефектов [67,57]. Одним из способов увеличения проводимости раствора является добавление солей, например, соли полиакриловой кислоты или пиридина [73,80].

Также замечено влияние проводимости раствора полимера на диаметр синтезируемых нанонитей. В [81] указывается, что увеличение концентрации соли хлорида натрия с 0,05% до 0,2% в растворе полимера на основе поливинилацетата привело к уменьшению диаметра нанонитей с 200 нм до 160 нм. Замечено, что добавление соли с меньшим размером ионов ведет к образованию нитей с меньшим диаметром, а соли с большим размером ионов – к увеличению диаметра [81].

Влияние **молекулярной массы полимера** на морфологию и размер нанонитей представлено в [71]. Показано, что увеличение молекулярной массы ведет к образованию более крупных волокон нитей и уменьшению капельных дефектов.

При исследовании **скорости подачи раствора** обнаружено, что при малых скоростях синтезируются нанонити с малым диаметром; увеличение скорости приводит к увеличению числа капельных дефектов на подложке [68,69,70].

Одним из наиболее изученных параметров, оказывающих влияние на процесс электроспиннинга, является **напряженность электрического поля**. При низкой напряженности электрического поля жидкость в виде капель суспендирует на кончике иглы шприца и при падении на подложку образует капли: синтезирование нанонитей при этом не происходит [76]. Увеличение напряжения между шприцом и подложкой приводит к тому, что поток жидкости разделяется на несколько струй и при этом также возможно образование капельных дефектов на подложке [76]. Определенной зависимости между диаметром нанонитей и напряженностью электрического поля нет. Для растворов на основе PDLA [81] и PVA [82] полимеров увеличение напряженности ведет к синтезированию нанонитей с большим диаметром, а для растворов с желатином [75] – с меньшим диаметром.

Варьирование **расстояния между кончиком иглы шприца и подложки** также оказывает влияние на диаметр и морфологию нанонитей. В [55,83] показано, что расстояние должно быть таким, чтобы жидкость при пролете до подложки успевала высохнуть. Меньшее расстояние будет приводить к образованию капель. Большее расстояние ведет к большому разбросу и комкованию нитей.

Влияние **материала и формы подложки** на синтез нанонитей при электроспиннинге рассматривается в [84]. Показано, что наилучшим видом материала для подложки является металл, например, алюминиевая или платиновая фольга. Также возможно использование жидких коллекторов, например водяных или метиловых. Геометрия подложек весьма разнообразна и зависит от целей использования синтезированных нитей. Форма подложки может быть плоской [84], воронкообразной [71], представленной в виде вращающегося цилиндра [72] и др.

В литературе **влиянию окружающей среды** на процесс электроспиннинга уделено достаточно малое внимание. В [73] изучено влияние температуры на процесс электроспиннинга при использовании раствора на основе полиамида. Обнаружено, что повышение температуры приводит к уменьшению диаметра нанонитей. Автор связывает этот эффект с уменьшением вязкости раствора при увеличении температуры. Влияние влажности на процесс электроспиннинга показано в [74]. В данной работе показано, что увеличение влажности ведет к появлению круговых пор на поверхности синтезируемых нитей.

Выше перечислены основные параметры, влияющие на процесс электроспиннинга. Однако, эти параметры сильно взаимосвязаны между собой. Например, увеличение концентрации полимера в растворе ведет к изменению электропроводности и силы поверхностного натяжения. Кроме того, процесс синтезирования нанонитей сильно варьируется при использовании различных видов полимеров и на данный момент не существует единой теории или практического пособия, позволяющих рассчитать оптимальные параметры для процесса электроспиннинга. Как правило, условия синтезирования нанонитей подбираются эмпирическим путем [75].

Хотя в электроспиннинговом процессе не всегда используется стационарный режим струйного течения прядильных растворов, достаточно очевидно, что он более предпочтителен в качестве наиболее простого и понятного эталона как при теоретическом анализе этого процесса, так и в промышленной технологии, обеспечивая ей большую управляемость и предсказуемость желаемых свойств волокнистой продукции. Поэтому начальным шагом в теории ЭФВ-процесса должно быть определение условий, при которых капельное течение прядильного раствора из дозирующего капиллярного сопла переходит в стационарную струю.

Первая приближенная оценка этих условий сделана В.А.Макки [76], который показал, что критическая напряженность внешнего электрического поля, при котором сферическая проводящая капля на одном из электродов становится неустойчивой и образует жидкую струю, есть функция радиуса этой капли r_k и коэффициента поверхностного натяжения составляющей ее жидкости α (1.18).

$$E = 4 \sqrt{\frac{\pi\alpha}{r_x}}, \quad (1.18)$$

Более точный результат получен Т.К.Бураевым и И.П.Верещагиным [18], которые экспериментально установили, что капля проводящей жидкости, находящаяся на горизонтальной поверхности нижнего среза расположенного вертикально капиллярного дозирующего сопла внешним радиусом r_c , с ростом на нем постоянного электрического напряжения вначале приобретает форму эллипсоида вращения с малой горизонтальной полуосью $a = r_c$ и большой вертикальной полуосью b , совпадающей с центральной силовой линией внешнего электрического поля (рисунок 1.6 [85]), а затем, по достижении значения его напряженности (1.19)

$$E = 2\chi \sqrt{2\pi \left(\frac{2\alpha a}{\rho^2} - g\rho h \right)}, \quad (1.19)$$

выбрасывает из нижнего конца струю. Здесь χ – коэффициент деполяризации капли, ρ – плотность и h – высота столба жидкости над нижним концом капли, а g – ускорение силы тяжести.

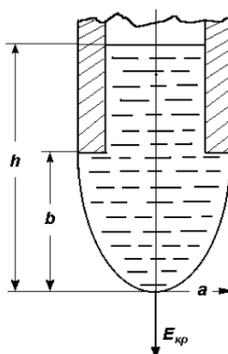


Рисунок 1.6 — Форма капли на нижнем срезе капиллярного сопла.

Очевидно, что эти оценки, описывая ситуацию с нулевым объемным расходом жидкости, являются лишь предельным случаем рассматриваемой нами задачи. Они не включают также вязкость и электропроводность жидкости, о влиянии которых на характер ее течения из сопла хорошо известно из ранних исследований электронного распыления жидкости Д.Зелени [85] и технологического опыта электроспиннинга.

Впервые условия существования стационарной струи были отчетливо сформулированы и найдены в работе [86]. Ее авторы предложили для этого две взаимно дополняющие приближенные теоретические модели. В первой из них капельная ньютоновская жидкость с плотностью ρ , вязкостью η , относительной диэлектрической проницаемостью ϵ и удельной объемной электропроводностью γ вытекает с объемным расходом Q из нижнего конца вертикально расположенного металлического капиллярного сопла внешним радиусом r_c в пространство с однородным внешним электрическим полем напряженностью E . Достигнув некоторого максимального объема v_k , капли жидкости будут отрываться от капилляра с периодом (1.20):

$$t = \frac{v_k}{Q}, \quad (1.20)$$

сохраняя некоторое время жидкую перемычку. Авторы считали, что капли имеют сферическую форму, а обрыв перемычки происходит при смещении капли на величину ее

радиуса. Кроме того, в уравнении движения капли они пренебрегли противодействующими электрической и капиллярной силами, а для силы вязкости приняли приближение Стокса(1.21):

$$m \frac{dU}{dt} = mg - \alpha r_c \eta U; U(0) = 0, \quad (1.21)$$

где U - скорость капли, m - ее масса и α - константа порядка π . Тогда при $h > 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$, $r_c < 2$ мм, что соблюдается в промышленном ЭФВ-процессе, и $t_l > 10^{-3}$ с скорость капли можно считать стационарной, а для времени жизни перемычки получается, что

$$t_3 = \frac{r_k}{U} = \frac{\alpha r_k r_c \eta}{mg}, \quad (1.22)$$

Далее, полагая, что, если это время равно периоду отрыва капель, то они не успевают разделиться, и устанавливается непрерывная стационарная струя. Составив баланс электрической (1.23),

$$F_3 = \frac{9}{16} E^2 r_k, \quad (1.23)$$

гравитационной (1.24),

$$F_k = \frac{4}{3} \pi r_k^3 \rho g, \quad (1.24)$$

и поверхностной (1.25)

$$F_{\Pi} = 2\pi \alpha r_c, \quad (1.25)$$

сил на нижнем срезе сопла, при соблюдении которого наступает отрыв капли, авторы [85] получили в качестве искомым условий перехода капельного течения в стационарную струю следующую систему уравнений (1.26).

$$\begin{cases} F_3 + F_z = F_n \\ t_1 = t_2 \end{cases}, \quad (1.26)$$

Подстановка сюда (1.19) - (1.25) и исключение r_k позволяет получить искомые условия, сохраняющиеся и в отсутствии электрического поля, в безразмерной критериальной форме (1.27).

$$\frac{3Eu_c}{2We_c} = \left(\frac{Re_c}{4\pi\alpha Fr_c} \right)^{2/5} \sqrt{1 - 2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{6/5} \frac{a^{3/5}}{3Fr_c We_c} \left(\frac{4\pi Fr_c}{Re_c} \right)^{3/5}}, \quad (1.27)$$

где

$$Eu_c = \frac{\pi^2 E^2 r_c^4}{4\rho Q^2}, \quad We_c = \frac{2\pi^2 a r_c^3}{\rho Q^2}, \quad Fr_c = \frac{Q^2}{2\pi^2 r_c^3 g}, \quad Re_c = \frac{2\rho Q}{\pi r_c \eta} \quad (1.28)$$

критерии Эйлера, Вебера, Фруда и Рейнольдса, соответственно. Следует добавить, что формула (1.23), заимствованная из работы [85], получена для равновесно заряженной сферы и требует, чтобы время релаксации электрических зарядов в каплях было мало по сравнению с периодом их отрыва от сопла, то есть, чтобы выполнялось условие (1.29).

$$\frac{\varepsilon}{4\pi\gamma} \ll t_1, \quad (1.29)$$

Таким образом, в первой теоретической модели, кроме коэффициента поверхностного натяжения, плотности и вязкости жидкости, хоть как-то, но учитывается влияние ее объемной удельной электропроводности и относительной диэлектрической проницаемости.

Во второй модели условия существования стационарной струи капельной вязкой жидкости авторы [86] связывают с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от сопла заряженной сферической капли. Если, как они считают, в результате непрерывной подпитки капля достигла радиуса r^1 , при котором в точке z (рисунок 1.7[85]) наступает баланс электрического $P_э$, гравитационного $P_г$ и поверхностного P_n давлений:

$$P_э + P_г = P_n, \quad (1.30)$$

то при дальнейшем росте капли точка z расплывется в окружность радиусом $R = (r^2 - x^2)^{1/2}$, и через каплю с таким отверстием, как через канал высотой $2r$, под действием гидростатического давления $2r\rho g$ потечет стационарный поток жидкости с объемным расходом

$$Q = \frac{\rho g (r^2 - x^2)^2}{b\eta}, \quad (1.31)$$

где константа $3 \leq b \leq 8$ учитывает отличие профиля скорости течения от пуазейлевского.

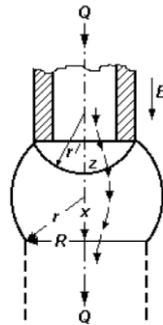


Рисунок 1.7 — Схема расчета условий существования стационарной струи.

Это соотношение позволяет, замкнув систему уравнений (1.30) и баланса сил (1.26) на нижнем срезе сопла, распространить условия возникновения стационарной струи, полученные Т. К. Бураевым и И. П. Верещагиным [87], на случай с конечным объемным расходом жидкости и таким образом сконструировать следующие искомые условия

$$\begin{cases} \frac{9v^2 Eu_c}{\xi We_c} + \frac{\xi^2}{Fr_c We_c} = 1 \\ \frac{9\xi^2 Eu_c}{4We_c} + \frac{4\xi^3}{9Fr_c We_c} = 1, \\ \frac{9\pi b Fr_c}{Re_c} = (\xi^2 - v^2)^2 \end{cases} \quad (1.32)$$

Обе рассмотренные модели достаточно наглядны и убедительно демонстрируют два не противоречащих друг другу независимых механизма перехода капельного течения раствора для электроспиннинга в стационарную струю. Первый, консервативный, обусловлен способностью вязких сил сдерживать достаточно долго разделение капле, а второй - активный, обязан способности электрических сил, противодействуя капиллярным, сконструировать единую стационарную поверхность жидкости, включающую не оторвавшуюся от сопла каплю и вытекающую из нее стационарную струю.

В заключение следует отметить, что у полимерных растворов переход нестационарной струи в стационарную в указанной выше области X происходит при несколько меньших напряженностях внешнего электрического поля, чем у обычных жидкостей. Причины такого влияния, связанного, по-видимому, с проявлением неньютоновских свойств жидкости, подробно рассмотрены во второй главе. Однако, с достаточно хорошим приближением при образовании стационарных струй на первой стадии ЭФВ-процесса прядильный раствор все же можно считать ньютоновской жидкостью [85].

1.4 Явление электрохромного эффекта

Хромизм – обратимое изменение цвета материала в результате какого-либо внешнего воздействия [80]. В большинстве случаев хромизм основан на изменении электронных состояний молекул [81], особенно электронов на π - или d - орбиталях. Т.е. данное явление может быть вызвано различными внешними воздействиями, способными изменять электронную плотность вещества. В зависимости от природы внешних факторов хромизм разделяют на термохромизм, фотохромизм, пьезохромизм, электрохромизм и др.

На данный момент наиболее перспективным для коммерческого использования считаются приложения на основе явления электрохромизма. Электрохромизмом называется обратимое явление изменения оптических свойств материала (коэффициента

пропускания/отражения, цвета и др.) под действием электрического поля, связанного с электрохимически индуцированными окислительно-восстановительными реакциями. Таким образом, явление электрохромизма связано с реверсивными процессами инъекции или экстракции катионов и электронов и сильно зависит от электронного строения вещества [81].

Электрохромным называется материал, который может менять свой цвет за счет электрохимической реакции. Таким образом, цвет данных материалов зависит от локализаций электронов в окисленном или восстановленном состоянии [88].

Обобщенная форма электрохимической реакции может быть представлена в виде (1.33).



где Ox – окисленная форма, Red – восстановленная форма [89].

Электрохромизм известен в ряде органических и неорганических веществ. Почти все часто используемые неорганические электрохромные материалы являются оксидами переходных металлов [83]. Данный факт является еще одним показателем того, что существует сильная связь электрохромизма с электронным строением вещества [90].

Материалы, изменяющие свои оптические свойства под воздействием вышеуказанных реакций, называют электрохромными. Т.е. данные материалы изменяют свои оптические свойства в зависимости от степени окисления. Важно отметить, что изменение оптических свойств обратимо и зависит от направления окислительно-восстановительной реакции.

Как уже было сказано выше, в качестве электрохромных материалов чаще всего используются электрохромные оксиды переходных металлов. В основном, это связано с их химической устойчивостью и долговечностью.

Для того чтобы в оксиде переходного металла происходил электрохромный процесс, должны выполняться следующие требования [89]:

- электронная структура химического соединения должна позволять происходить окислительно-восстановительным реакциям;
- оксид металла должен обладать электронной и ионной проводимостью;
- окислительно-восстановительная реакция, проходящая в оксиде металла, должна изменять электронную структуру вещества материала.

Электрохромные материалы в зависимости от приводящего к окрашиванию процесса переноса электронов разделяются на две категории – анодные и катодные.

Катодные материалы окрашиваются в процессе восстановления на отрицательном электроде, анодные материалы – при окислении на положительном электроде [89]. Оксиды титана, ниобия, молибдена, тантала и вольфрама (металлы группы VI-B) представляют класс катодных электрохромных материалов. Оксиды цезия, марганца, железа, кобальта, иридия и никеля (металлы группы VIII) принадлежат к группе анодных электрохромных материалов. Оксиды ванадия в зависимости от степени окисления могут принадлежать к классу катодных или анодных электрохромных материалов.

Для сравнения электрохромных материалов и количественного описания их свойств вводятся следующие показатели: контрастность, время отклика, эффективность переключения, время жизни, эффективность окраски [91,92,93,90].

Контрастность (CR) обычно используется как мера интенсивности цвета окрашенного состояния электрохромного вещества и выражается формулой (1.34).

$$CR \rightarrow \frac{T_x}{T_0}, \quad (1.34)$$

где T_x – коэффициент пропускания света в окрашенном состоянии, T_0 – коэффициент пропускания света в обесцвеченном состоянии. Чем выше данное значение, тем заметней для человеческого глаза разница между оптическими состояниями электрохромного материала [84,87].

Время отклика – время необходимое для переключения электрохромного материала из неокрашенного состояния в окрашенное, или наоборот. Как правило, время затрачиваемое на окрашивание не совпадает со временем перехода в неокрашенное состояние [91,89].

Эффективность переключения выражается в процентах и обозначает долю электрохромного материала, которая из окрашенного состояния при смене направления окислительно-восстановительной реакции перейдет в неокрашенное состояние [91]. Эффективность переключения зависит от цели использования и в идеале должна быть равна 100%, т.е. электрохромный материал должен полностью переходить из окрашенного состояния в бесцветное.

Время жизни обозначает количество циклов переключения, после которых наблюдается деградация электрохромного материала [91]. Время жизни зависит от практического применения устройства, содержащего электрохромный материал, и чаще всего измеряется в количестве циклов переключения, после которых эффективность переключения падает до 50% [84,88].

Для оценки энергопотребления электрохромных веществ вводится количественный показатель – **эффективность окраски** [84]. Данный параметр выражается формулой (1.35) и измеряется в $\text{см}^2\text{Кл}^{-1}$.

$$CE(\lambda) = \eta = \frac{\Delta OD(\lambda)}{q}, \quad (1.35)$$

Где $CE(\lambda)$ – коэффициент эффективности окраски на длине волны λ , $\Delta OD(\lambda)$ – изменение оптической плотности материала на длине волны λ при протекании через единичную поверхность материала заряда q . Оптическая плотность (OD) выражается как $\log_{10}(1/T)$, где T – коэффициент пропускания света на длине волны λ . Эффективность окраски показывает, какое количество энергии нужно затратить, чтобы переключить электрохромный материал из прозрачного состояния в непрозрачное, и наоборот.

1.4.1 Электрохромная оптическая ячейка

Важно отметить, что для проявления электрохромизма материал должен быть интегрирован в систему, позволяющую проявить данные свойства [91]. Наиболее распространенным [91,94,88,95,96] примером такой системы является электрохромная оптическая ячейка (рисунок 1.8).

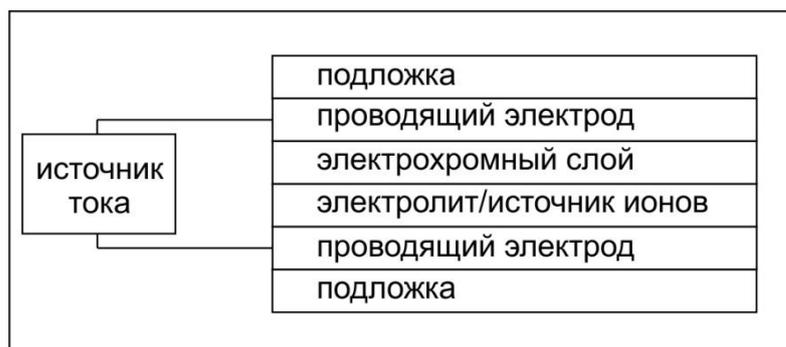


Рисунок 1.8 — Схема электрохромной оптической ячейки [84].

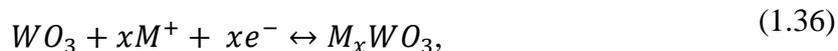
Электрохромная оптическая ячейка представляет собой электрохимическую ячейку, которая обычно состоит из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой электрод, погруженный в электролит. Электроды изготавливают из электропроводящего материала или из полупроводника. Носителями заряда в электродах являются электроны, а в электролите – ионы. Электролитами могут быть как жидкие, так и твердые вещества, содержащие подвижные ионы или ионообменные полимеры [91,95]. На один из электродов наносится пленка электрохромного материала, при этом электролит служит источником необходимых для электрохромной окислительно-восстановительной (ОВ) реакции ионов. При подаче напряжения на электроды начинает происходить ОВ реакция, в результате которой электрохромный слой начинает изменять свой цвет. При смене полярности приложенного напряжения протекает обратная реакция, ведущая за собой обесцвечивание электрохромного слоя.

1.4.2 Электрохромные оксиды переходных металлов

Оксиды металлов обладают хорошей физической и химической стойкостью. На данный момент в качестве электрохромных широкое распространение получили следующие материалы: триоксид вольфрама, триоксид молибдена, пентаоксид ниобия, оксид никеля и диоксид иридия [91,89,97].

Триоксид вольфрама (WO_3) является самым широкоизученным катодным электрохромным материалом [91]. Он обладает хорошими электрохромными показателями и прост в получении. Оптические свойства триоксида вольфрама зависят от кристаллической структуры [90,91,92,93,94]. WO_3 в виде тонкой пленки может обладать аморфной или поликристаллической структурой [94]. Также допустимо смешение фаз. В поликристаллическом триоксиде в процессе электрохромных реакций происходит модуляция коэффициента отражения [93]. В аморфном триоксиде вольфрама – происходит модуляция коэффициента поглощения, при этом окраска вещества изменяется от непрозрачного до прозрачного синего [91].

Изменение светопропускания пленок WO_3 связано с инжекцией в них носителей заряда - электронов и протонов - и образованием нестехиометрических соединений. В общем виде процесс этот описывают электрохимической реакцией (1.36) [91].



где M^+ - ион внедрения. Образование M_xWO_3 подобно легированию вещества. Воокислительно-восстановительной реакции на аноде происходит выделение вещества, объем которого зависит от длительности процесса [95]. При росте M_xWO_3 объем фиксирован и равен объему WO_3 . Тот факт, что M_xWO_3 образует фазовое продолжение исходного материала, оказывает сильное влияние на динамику окрашивания [92,96]. Окрашивание и обесцвечивание не являются симметричными явлениями. Окрашивание в основном регулируется свойствами границы раздела WO_3 - инжектирующий ионы контакт, тогда как обесцвечивание определяется переносом протонов в WO_3 . WO_3 приобретает цвет при восстановлении и после смены полярности приложенного к оптической ячейке напряжения обесцвечивается при окислении. Скорость химической реакции сильно зависит от плотности оксидной пленки. При уменьшении плотности в два раза скорость реакции увеличивается в десять раз. Наилучшие электрохромные показатели материал демонстрирует при использовании электролитов, содержащих ионы водорода и лития [80,84,97].

Процесс «окрашивание – обесцвечивание» носит обратимый характер. Исходя из литературных данных, оптическое поглощение основано на межвалентном переносе заряда (1.37) [98,95].



где А и В - два разных узла вольфрамовой подрешетки. В соответствии с этой моделью, электроны во время окрашивания захватываются центрами переходных металлов [96]. Положительные ионы остаются в промежуточных положениях в заряженном состоянии. Это приводит к тому, что как в кристаллических, так и в аморфных пленках триоксида вольфрама оптическое поглощение имеет место в интервале 0,9-1,46 эВ. Таким образом, появление и исчезновение окраски связывают с процессами электродиффузии катионов, а электронный заряд обеспечивает компенсацию заряда диффундирующего катиона.

Электрохромные пленки триоксида вольфрама могут быть получены различными методами. Например, испарением, распылением, методом химического осаждения, методом осаждения из спрея и золь-гель методом. Аморфной структурой обладает пленка триоксида, полученная методом термического испарения в вакууме [99]. Поликристаллическая структура может быть получена методом распыления или методом термической обработки [91]. Пленки с такой структурой обладают высокой химической стойкостью и высоким показателем контрастности (1000:1) [84].

Аморфные пленки триоксида вольфрама обладают меньшими показателями химической стойкости и контрастности, но эффективность окраски их выше. Свойства аморфных пленок триоксида вольфрама объясняются их пористостью, которая обеспечивает адсорбцию большого количества воды. Физически адсорбированная вода способствует ускорению переноса протонов. С другой стороны, переход воды из физически адсорбированного состояния в хемосорбированное при хранении аморфных пленок вызывает их старение [84,91]. Электрохромный эффект сопровождается структурными изменениями в окислах W. При окрашивании происходит внедрение водорода в структуру WO₃. Накопление его в решетке приводит к образованию связей кислорода с двумя атомами водорода (т.е. к появлению структурной воды, замещающей кислород в одном из углов октаэдра) и вызывает сдвиг цепочки октаэдров друг относительно друга.

Катодные электрохромные пленки **триоксида молибдена** (MoO₃) могут иметь кристаллическую или аморфную структуру. Аморфные пленки могут быть получены путем вакуумного термического испарения порошкообразного MoO₃ [98,99] или путем анодного окисления, например, в уксусной кислоте [100]. Методом распыления получают пленки

поликристаллического триоксида молибдена [101,102]. В результате электрохромный материал обладает хорошей химической стойкостью и контрастностью.

В окрашенном состоянии MoO_3 имеет темно синий цвет. Механизм окраски связан с изменением электронной структуры материала после поглощения электрона и иона электролита [100]. Электрохимическое уравнение окраски может быть представлено в виде (1.38) [91,100].

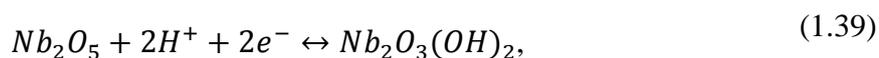


Ион водорода в данной реакции может быть заменен ионом лития. Как видно из уравнения (1.38), восстановленное состояние триоксида молибдена образует так называемую молибденовую бронзу. Молибденовая бронза обладает лучшим эффектом электрохромной памяти, чем восстановленное состояние оксида вольфрама, однако процесс окрашивания идет медленней [102]. Кроме того, возможно образование газообразного водорода на поверхности пленки, что ведет к увеличению эффективности окраски триоксида молибдена.

Наилучшие электрохромные показатели наблюдаются, когда толщина пленки составляет 20 нм и используется золотой или платиновый электрод. Это связано с тем, что инертные металлы улучшают проводимость пленки триоксида молибдена [84,102].

Электрохромные показатели **пентаоксида ниобия** (Nb_2O_5) сопоставимы с оксидом вольфрама. На устройства с катодным электрохромным материалом на основе пентаоксида ниобия существует ряд патентов, потому использование данного вещества весьма ограничено [84].

Уравнение окрашивания для Nb_2O_5 записывается в виде (1.39) [84].



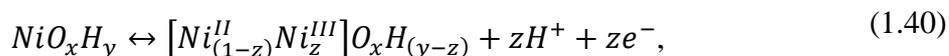
Пленка пентаоксида ниобия может быть получена различными способами: методом термического напыления, методом химического осаждения и др. Однако прекурсоры для получения пленок являются дорогостоящими и чувствительными к влаге [84].

Цвет пленок Nb_2O_5 зависит от кристаллической структуры. Аморфный пентаоксид в окрашенном состоянии имеет коричневый цвет, кристаллический – имеет темно-синий цвет.

Для улучшения электрохромных свойств пленки пентаоксида ниобия производят ее легирование литием. В частности, после литирования увеличивается скорость окислительно-восстановительной реакции [101].

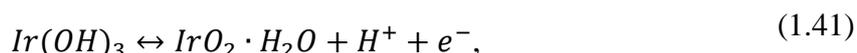
Оксид никеля (NiO), также как и оксид вольфрама, является одним из хорошо изученных электрохромных материалов. Но по сравнению с WO_3 скорость электрохромной реакции с использованием оксида никеля ниже [91,102,103].

Пленки NiO бесцветны в восстановленном состоянии и становятся темно-коричневыми в процессе окисления. Реакция окрашивания описывается уравнением (1.40) [91]:



Существует множество способов получения электрохромных пленок оксида, но предпочтение отдается золь-гель методу, как наиболее простому и дешевому [84,106,107]. На поверхности пленки образуются молекулы воды, они играют важную роль в изменении электронного строения оксида никеля, которое приводит к окрашиванию материала.

Диоксид иридия (IrO₂) является представителем класса анодных электрохромных материалов. Цвет пленки IrO₂ изменяется от прозрачного до непрозрачного светло-коричневого. При этом электрохромная реакция происходит только в присутствии положительных ионов лития (Li⁺). Окислительно-восстановительная реакция с использованием диоксида иридия имеет следующий вид(1.41)[84].



Электрохромные пленки IrO₂могут быть получены методами термического напыления, реактивного распыления, анодного окисления и золь-гель методами[108,109,110,111]. Эффективность окраски и время отклика оксида иридия сопоставимыс оксидом вольфрама. Однако, ввиду высокой стоимости материала, широкого распространения IrO₂ не получил [84].

1.5 Выводы из обзора литературы и постановка задачи

Обобщая вышеприведенный обзор литературы, посвященной исследованию переключения и электрохромного эффекта в оксидах переходных металлов, а также золь-гель методу формирования структур на основе этих материалов, можно сделать следующие выводы.

Оксиды некоторых переходных металлов, в частности ванадия, чувствительны к различного вида воздействиям внешних факторов (электро- и фотохромный эффект, термическое восстановление, фазовый переход металл-изолятор и т.д), что может найти применение при конструировании оптических, оптоэлектрических и электронных устройств.

Исследование свойств структурна основе ОПМ, обладающих бистабильным электрическим переключением, является актуальной задачей с точки зрения разработки элементов резистивной энергонезависимой памяти.

Отмечено большое количество работ, посвященных получению тонких пленок и нановолокон VO_2 и других низших оксидов ванадия методами восстановления из золь-гелей. Объясняется это актуальностью таких исследований с точки зрения всевозможных приложений.

Важно подчеркнуть, что золь-гель технология получения диоксида ванадия и пленок на его основе выгодно отличается от других способов синтеза тонких пленок (вакуумное напыление, электрохимическое и термическое окисление и т.п.) по причине своей простоты, дешевизны (так как она не требует применения сложного технологического оборудования) и возможности вариации свойств путем легирования.

Ванадиевые наноструктуры обладают целым рядом уникальных свойств, которые позволяют использовать их в различных областях науки и техники. Поэтому исследования физико-химических свойств ванадиевых нанотрубок и нановолокон, а также связанные с этим прикладные разработки, проводятся во многих странах мира. Интерес к этим работам обусловлен, с одной стороны, необычными физико-химическими свойствами данных структур, благодаря которым они являются привлекательным объектом фундаментальной науки, а с другой стороны – широкими перспективами прикладного использования. Разработка эффективных технологий получения ванадиевых наноструктур открывает широкие возможности их применения в водородной энергетике - для создания водород-аккумулирующих материалов и электродов топливных элементов, в катализе – в качестве носителей катализаторов, в молекулярной электронике – для создания одномерных проводников, наноразмерных транзисторов и суперконденсаторов.

Использование электрохромных ячеек со спектром поглощения в области видимого излучения представляет наибольший интерес для применения в системах индикации и отображения информации. При этом такая система должна обладать достаточным контрастом для безошибочного и легкого определения текущего состояния. Например, в начальном состоянии спектр поглощения может лежать в области ИК-излучения, в конечно «окрашенном» состоянии структура поглощает излучение из области красного света.

Потребляемая мощность электрохромных устройств гораздо меньше потребляемой мощности их аналогов (электроннолучевых, светодиодных и плазменных индикаторов). Энергия, требуемая для питания электрохромного устройства, настолько мала, что возможно создание электрохромных дисплеев, питающихся от солнечных батарей. Другим преимуществом электрохромных конструкций является то, что технология их изготовления позволяет создавать конструкции больших размеров, а также наносить электрохромное покрытие уже на готовые объекты.

В качестве электрохромного материала для использования в оптической ячейке был выбран триоксид вольфрама (WO_3). Выбор данного материала обусловлен тем, что WO_3 обладает хорошей физической и химической устойчивостью, высокой электронной проводимостью и низкой стоимостью его получения. Применение триоксида вольфрама в оптоэлектронных устройствах позволяет добиться изменения коэффициента пропускания от 7 % (в не прозрачном состоянии) до 85 % (в прозрачном состоянии) [91].

Исходя из сделанных выводов, и в соответствии с целями, сформулированными во введении, в работе решались следующие задачи.

- Разработка методики синтеза пленок диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом.
- Изучение зависимостей структуры и электрических свойств пленок диоксида ванадия (VO_2) от условий их синтеза. Сопоставление полученных экспериментальных данных с известными моделями ФПМП.
- Получение нанонитей оксидов ванадия способом электроспиннинга на основании модели, рассчитанной в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой каплевой жидкости с конечной электропроводностью, и исследование их свойств.
- Разработка конструкции электрохромной оптической ячейки на основе оксида вольфрама, реализующей эффекты электрохимического и электрооптического изменения коэффициента пропускания, оптимизация ее параметров.

2 ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

2.1 Получение тонких плёнок диоксида ванадия

Для получения плёнок диоксида ванадия использован ацетилацетонатный химический метод. Синтез плёнок включает в себя следующие этапы: приготовление геля ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$), нанесение геля на подложку методом центрифугирования, ИК-сушка полученной плёнки, термический отжиг плёнки в печи в атмосфере влажного азота.

Приготовление геля ацетилацетоната ванадила разделяется на несколько стадий: подготовка исходных веществ (ацетилацетон, метанол), синтез $\text{VO}(\text{acac})_2$, очистка $\text{VO}(\text{acac})_2$, приготовление раствора $\text{VO}(\text{acac})_2$ в метаноле.

Очистка исходного ацетилацетона проводится перегонкой под пониженным давлением (рисунок 2.1). Давление понижается с целью уменьшения температуры кипения ацетилацетона и предотвращения его возможного термического разложения.

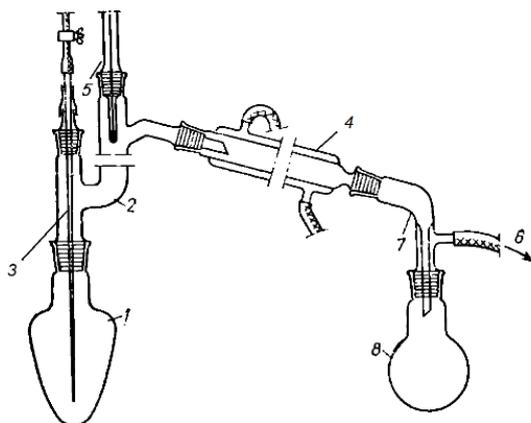
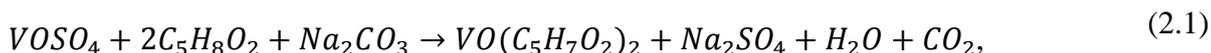


Рисунок 2.1 — Прибор для перегонки под пониженным давлением. 1 – Колба Кляйзена, 2 – дефлегматор, 3 – капилляр, 4 – холодильник, 5 – термометр, 6 – шланг, подключённый к водоструйному насосу, 7 – аллонж, 8 – колба-приёмник.

По окончании процесса ацетилацетон в колбе-приёмнике представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, в колбе Кляйзена остаётся ярко оранжевый раствор, содержащий различные продукты полимеризации ацетилацетона. Колбу с полученным ацетилацетоном следует герметизировать парафильмом и поместить в тёмное место, чтобы избежать старения ацетилацетона. Метиловый спирт для приготовления растворов абсолютизируется магниевыми стружками, после этого он кипятится в течение трёх часов, затем происходит его перегонка. Синтез ацетилацетоната ванадила производится путем взаимодействия сульфата ванадила с ацетилацетоном (2.1). Регулирование показателя pH раствора осуществлялось с помощью карбоната натрия.



Продукт синтезируется из технически чистого кристаллогидрата сульфата ванадила ($VO\text{SO}_4 \cdot 4H_2O$), перегнанного ацетилацетона ($C_5H_8O_2$) и карбоната натрия (Na_2CO_3). Для одного цикла синтеза требуется: 8,65г $VO\text{SO}_4 \cdot 4H_2O$; 7,2г $C_5H_8O_2$; 3,9г Na_2CO_3 .

Сульфат ванадила и ацетилацетон последовательно при непрерывном перемешивании растворяются в 80 мл дистиллированной воды. К раствору небольшими порциями (для предотвращения вспенивания) добавляется карбонат натрия. Выпавший осадок $VO(\text{acac})_2$ отфильтровывается на стеклянном пористом фильтре.

С целью повышения чистоты конечных продуктов проводилась перекристаллизация исходного $VO(\text{acac})_2$. Для этого синтезированное вещество помещается на бумажный фильтр на стеклянной воронке и промывается водой. Таким образом, происходит удаление растворимых в воде примесей. После чего, $VO(\text{acac})_2$ высушивается на фильтровальной бумаге, помещается в стакан и растворяется в минимальном количестве хлороформа. Затем раствор пропускается через бумажный фильтр. Далее стакан с фильтратом накрывается фильтровальной бумагой, чтобы избежать попадания в него пыли, и оставляется в тёмном месте на несколько часов. На стенках сосуда по мере испарения хлороформа выкристаллизовывается $VO(\text{acac})_2$. Последние несколько миллилитров неиспарившегося хлороформа удаляются. В завершении, полученное вещество высушивается в фарфоровой чашечке, накрытой фильтровальной бумагой. Очищенный $VO(\text{acac})_2$ собирается в бюкс и помещается в эксикатор.

Для приготовления золь-геля ацетилацетоната ванадила полученный очищенный $VO(\text{acac})_2$ растворяется в метаноле. Для получения раствора с концентрацией 0,125 моль/л используется 0,33 г $VO(\text{acac})_2$ и 10 мл метанола.

Полученный гель устойчив, может храниться длительное время. Для получения плёнок пентаоксида ванадия гель наносится на подложку с помощью центрифугирования.

В качестве подложки использовались кремниевые пластины КЭФ-50 с кристаллографической ориентацией (100) и ситалловые подложки. Стандартные условия проведения центрифугирования: $t^0 = 23^\circ\text{C}$, влажность воздуха 33 %. Кремниевая подложка помещается на диск центрифуги и на неё накапывается раствор (0,3-0,5 мл). Центрифугирование производится в течение 10-12 секунд со скоростью 3000 оборотов в минуту.

После центрифугирования подложка с гелем помещается в печь под ИК-лампу и подвергается сушке. ИК-сушка является более приемлемой, чем нагрев в обычной резистивной печи, так как длины волн, испускаемых лампой, соответствуют частотам колебаний связей в молекуле $VO(\text{acac})_2$, что позволяет превращать $VO(\text{acac})_2$ в VO_2 в более мягких условиях, чем в

резистивной печи. После каждого нового слоя, нанесённого центрифугированием раствора, плёнка в течение 15 минут (3 цикла работы по 5 минут каждый) подвергается ИК-сушке при 150°C , и следующий слой наносится уже не на кремниевую подложку, а на твёрдые фазы, образованные на подложке после ИК-сушки.

ИК - сушка имеет ряд и других достоинств, отличающих её от сушки в потоке горячего воздуха. А именно: ИК- сушка делает возможным равномерное удаление растворителя по всей толщине слоя пленки, поскольку источником теплоты является сама подложка. ИК-излучение сначала достигает границы раздела подложка - пленка и, отразившись от подложки, сильнее нагревает нижние прилегающие к подложке слои геля. Возникает такой температурный градиент по толщине пленки, при котором наиболее холодной частью покрытия будет поверхность, а самой горячей – нижние слои, в которых испарение растворителей почти завершено. Следовательно, «фронт сушки» перемещается от подложки к поверхности слоя. Поэтому поверхность слоя преждевременно не уплотняется. Время сушки понижается до нескольких минут.

Завершающей стадией синтезирования пленок диоксида ванадия является отжиг. Целью отжига плёнок является завершение разложения $\text{VO}(\text{acac})_2$ и кристаллизации VO_2 на поверхности подложки. Схема устройства для отжига изображена на рисунке 2.2.

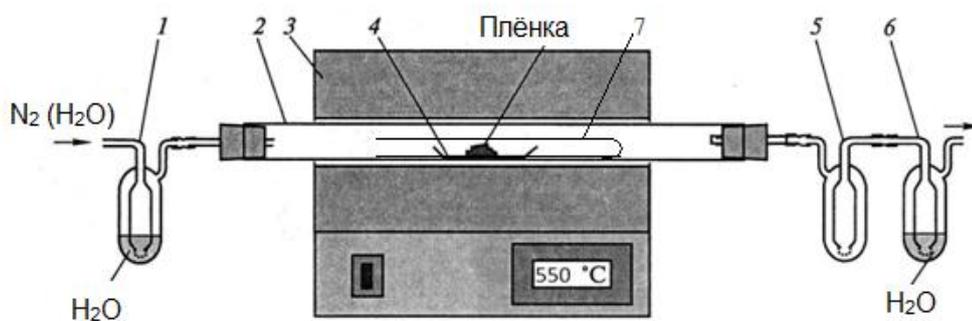


Рисунок 2.2 — Печь для отжига пленок диоксида ванадия. 1,6 – промывалки с водой, 2 – кварцевая трубка, 3 – нагревательный элемент, 4 – нагреваемый образец, 5 – предохранительная промывалка, 7 – кварцевый вкладыш.

Во время отжига протекают следующие процессы: сублимация $\text{VO}(\text{acac})_2$, разложение $\text{VO}(\text{acac})_2$ с образованием водорода, монооксида углерода, диоксида углерода, ацетона и т. д., образование центров кристаллизации VO_2 , рост кристаллов VO_2 .

Для получения качественной плёнки необходима минимальная сублимация вещества и минимальное количество центров кристаллизации, так как чем их больше, тем больше они мешают друг другу при росте с образованием дальнего порядка, и, как следствие, в структуре

плёнки образуются дефекты. Так же при разложении $\text{VO}(\text{acac})_2$ создаётся восстановительная атмосфера, содержащая CO и H_2 , из-за чего может произойти восстановление VO_2 до низших оксидов ванадия.

Отжиг проводится в атмосфере влажного азота. Увлажнение азота происходит за счет протекания газа через промывалку с водой. Термическая диссоциация воды должна создать определённое давление кислорода в системе и предотвратить возможность образования низших оксидов ванадия.

После отжига нагревательный элемент отключается и система остывает до комнатной температуры. Ток азота в это время не прекращается, иначе будет происходить частичное восстановление ванадия. Нельзя также допускать резкого охлаждения, так как плёнка разрушается из-за резкого перепада температур. Стадийность процесса отжига необходима для того, чтобы разделить протекание различных процессов, таких как отрыв и разрушение органических циклов, появление центров кристаллизации, образование дальнего порядка и завершение кристаллизации VO_2 .

2.2 Метод получения нанонитей оксида ванадия

Получение нанонитей оксида ванадия производится методом электроспиннинга. Для этого способом, описанным в разделе 2.1, приготавливается раствор ацетилацетоната ванадила в метаноле. В качестве полимера использован поливинилпирролидон (PVP, молярная масса 10000г/моль). В работе применялись смеси ацетилацетоната ванадила с поливинилпирролидоном с соотношениями по массе от 1:0,5 до 1:3,5. Полученная смесь перемешивается в течение 30 минут на воздухе при комнатной температуре. Далее смесь подается в установку для электроспиннинга (рисунок 1.4).

В установке используется медицинский шприц с диаметром иглы 0,7 мм. Для равномерной подачи жидкости из шприца используется шприцевой насос NE-300 («NewEra» SyringePumpNE-300). Скорость подачи жидкости варьируется в диапазоне от 0,05 мл/ч до 0,5 мл/ч. В качестве подложки и коллектора нановолокон используется алюминиевая фольга. Расстояние от кончика иглы шприца до подложки 6-15 см. Между иглой и подложкой при помощи источника высокого напряжения ИНВР-30/5 создается разность потенциалов 10–16 кВ. Синтез нанонитей произведен при комнатной температуре и влажности воздуха ~60 %.

Отжиг синтезированных нанонитей производится по той же технологии, которая описана в разделе 2.1 для пленок диоксида ванадия.

Оценка диаметра нанонитей происходит следующим образом – после завершения процесса синтеза подложка с нанонитями фотографируется под микроскопом. На полученном изображении в графическом редакторе измеряется диаметр нитей в пикселях (рисунок 2.3). Затем с использованием известных разрешения фотографии и увеличения микроскопа производится пересчет значения диаметров волокон в нанометры.

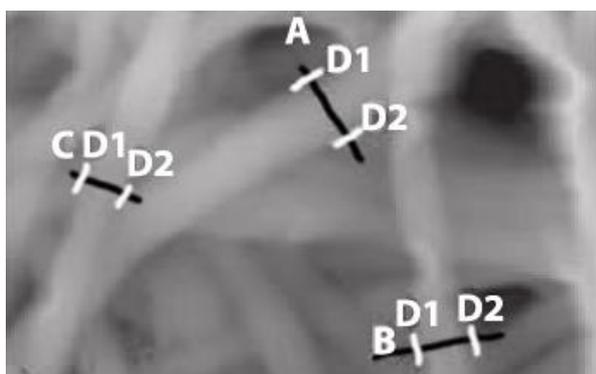


Рисунок 2.3 — Процесс измерения диаметров волокон по фотографии. Диаметр нанонитей прямопропорционален расстоянию между точками D1 и D2.

В связи с тем, что нанонити оседают на подложку не линейно, провести точные измерения их длины представляется весьма затруднительным.

2.3 Электрохромная оптическая ячейка на основе оксида вольфрама

Электрохромная оптическая ячейка на основе оксидов металлов представляет собой электрохимическую ячейку, в которой при протекании окислительно-восстановительных реакций происходит окрашивание или обесцвечивание рабочего материала. Схема оптической ячейки представлена ниже (рисунок 2.4).

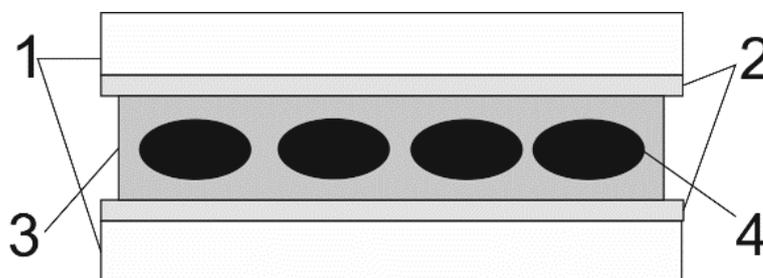


Рисунок 2.4 — Схема оптической ячейки. 1 – полимерная подложка, 2 – прозрачные проводящие контакты, 3 – электролит, 4 – электрохромный материал.

В качестве электрохромного материала используется триоксид вольфрама, полученный золь-гель методом [112]. Порошок вольфрама (8 грамм) растворяется в смеси воды (25 мл) и перекиси водорода (25 мл). Затем раствор медленно перемешивается при комнатной

температуре в течение 24 часов. Результат данной реакции – молочная взвесь триоксида вольфрама (WO_3), которая отфильтровывается для удаления нерастворившихся частиц. Далее полученный раствор нагревается до $60^\circ C$ для удаления избытка перекиси водорода. После нагревания получается густой желтый гель, который высушивается на воздухе.

Для создания условий протекания электрохромной реакции используется твердый полимерный электролит (ТПЭ) на основе желатина [113]. В 15 мл дистиллированной воды растворяется 2 г технически чистого желатина. Полученный раствор нагревается при непрерывном помешивании до $50^\circ C$. После полного растворения желатина в разогретый раствор добавляется 1 грамм уксусной кислоты. Пластификация электролита осуществляется путем добавления 0,25-1,25 г глицерина и 0,25 г формальдегида.

В качестве подложек с проводящими прозрачными контактами используются стекла, покрытые двуокисью олова, и полимерные пленки с ИТО (Indium-Tin-Oxide) покрытием, произведенные компанией DuPont.

Для создания прозрачных проводящих контактов стекла покрываются двуокисью олова золь-гель методом [104]. Для этого приготавливается коллоидный раствор тетраоксида олова (10 частей $SnCl_4 \cdot 5H_2O$) в 96% этиловом спирте (10 частей C_2H_5OH) с добавлением формалина ($2,5$ части). Далее полученный раствор наносится на предварительно обработанные в 0,5 молярном растворе азотной кислоты и нагретые до $450^\circ C$ лабораторные стекла с помощью аэрографа под давлением 2 атмосферы. Продолжительность пульверизации 20 секунд. Для увеличения проводимости прозрачной полупроводниковой пленки пульверизация повторяется 5-7 раз.

Сборка конструкции электрохромной оптической ячейки осуществляется следующим способом. На подложку с прозрачным проводящим покрытием с помощью аэрографа под давлением 2 атмосферы наносится равномерным слоем смесь электрохромного компонента и полимерного электролита (соотношение 1:1-1:3,0). Конструкция сверху прижимается такой же подложкой с прозрачным контактным покрытием и отжигается в муфельной печи при различных температурах. После чего конструкция кладется под пресс (10 кг) на 6 часов.

2.4 Нанесение металлических подводящих контактов

В качестве материала подводящих контактов для изучения характеристик пленок и нанонитей диоксида ванадия используется золото. Для формирования контактов выбран метод магнетронного распыления, обладающий значительными преимуществами перед другими

способами нанесения пленок. А именно: высокая скорость нанесения плёнки, точность воспроизведения состава распыляемого материала, возможность избежать образования на поверхности подложки капельной фазы.

Принцип магнетронного распыления основан на образовании над поверхностью катода кольцеобразной плазмы в результате столкновения электронов с молекулами газа (чаще всего аргон). Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность, выбивая из неё частицы материала.

Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов или осаждаются на стенках рабочей вакуумной камеры.

Напыление золотых контактов на подложку производилось на установке Cressington 108 AUTO, (рисунок 2.5) в автоматическом режиме.

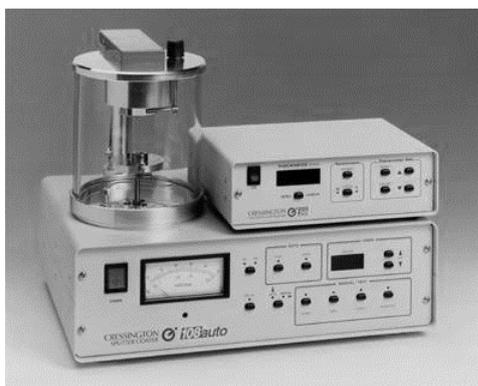


Рисунок 2.5— Установка для нанесения пленок методом магнетронного распыления Cressington 108 AUTO.

Подложка для нанесения подводящего слоя золота располагается на расстоянии 50 мм от мишени. Время напыления составляет 120 с, толщина пленки 10 мкм (данные получены при помощи профилометра БВ-7669).

2.5 Исследование структуры, состава и морфологии поверхности пленок и нанонитей

Для исследования структуры пленок и нанонитей VO_2 применен рентгеноструктурный анализ.

Образцы рентгенографированы в симметричной геометрии на отражение и на просвет на дифрактометре ДРОН-4 в автоматическом режиме. Используются излучения Mo-K_α и Fe-K_α , монохроматизированные кристаллом LiF , установленным в отраженных лучах. Соответствующие схемы регистрации представлены ниже (рисунок 2.6 и рисунок 2.7). Одним из основных требований,

предъявляемых к кристаллам-монокроматорам при исследовании аморфных веществ, является необходимость высокой отражательной способности. Этому требованию удовлетворяют кристаллы LiF, которые и использовались в работе. Выбор схемы монохроматизации был обусловлен природой исследуемых образцов: необходимостью корректного устранения флуоресцентного излучения.

Кроме флуоресценции, паразитными компонентами фона являются рассеяние воздухом и собственные шумы регистрирующей аппаратуры. Использование сцинтилляционной регистрации с последующей дифференциальной дискриминацией позволило свести к минимуму шумы аппаратуры. Для уменьшения рассеяния воздухом в падающих и отраженных лучах был установлен коллиматор с параллельными щелями.

Рассеяние некристаллическими материалами носит диффузный характер, и необходимо построение углового распределения интенсивности во всем интервале углов рассеяния. Построение углового распределения интенсивности $I_{\text{изм}}$ производилось в интервале углов рассеяния 2θ от 2° до 70° с шагом съемки $0,25^\circ$, время съемки каждой точки – 30 сек., и от 70° до 150° с шагом $0,5^\circ$, время съемки каждой точки – 40 сек. Максимальное значение модуля дифракционного вектора s для Mo излучения составляло при этом $11,5\text{\AA}^{-1}$ ($s = 4\pi\sin\theta/\lambda$).

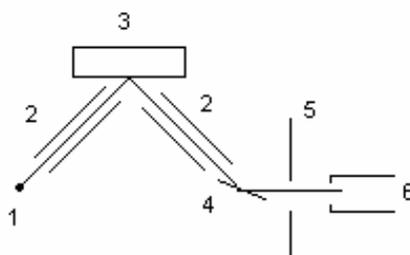


Рисунок 2.6— Схема регистрации интенсивности рассеяния на отражение. 1 – фокус трубки, 2 – коллиматор, 3 – образец, 4 – кристалл-монокроматор, 5 – щель, 6 – счетчик.

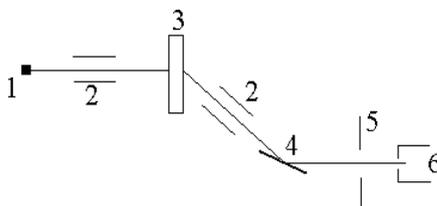


Рисунок 2.7 — Схема регистрации интенсивности рассеяния на просвет. 1 – фокус трубки, 2 – коллиматор, 3 – образец, 4 – кристалл-монокроматор, 5 – щель, 6 – счетчик.

Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000 (рисунок 2.8), дающего разрешение до 10\AA .

В основной сканирующий блок устанавливается специальная приставка для проведения измерений в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) (см. рисунок 2.9). В центре приставки внутри к якорю прикреплен сканер, представляющий собой пьезотрубку с разделёнными X, Y и Z электродами и верхним фланцем, к которому прикручивается держатель образца с образцом. Сканер осуществляет сканирование образца относительно подающейся к поверхности образца иглы, в результате чего формируется кадр. Игла укрепляется на столике, а столик стоит на опорах - шариках, вклеенных в верхние фланцы трёх пьезотрубок, стоящих на цилиндрическом «ползуне». Столики могут скользить по шарикам вбок на 3 мм в каждую сторону, т.к. имеют снизу полированные сапфировые пластинки, которыми они стоят на шариках. Передвигать столики вбок оператор может как вручную, так и точными шагами (0,1 – 2 мкм) от компьютера, подающего при этом на систему из трёх пьезотрубок управляющие напряжения. Передвигая столики, оператор таким образом ориентирует иглу на нужное место на образце, видя горизонтально лежащую поверхность образца и подводящую сбоку иглу в оптический микроскоп типа МБС-10, под который из-за малого размера (150/150/60мм) ставится микроскоп СММ-2000.

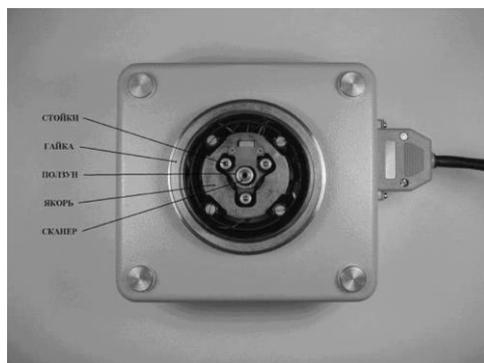


Рисунок 2.8 — Микроскоп СММ-2000, вид сверху.

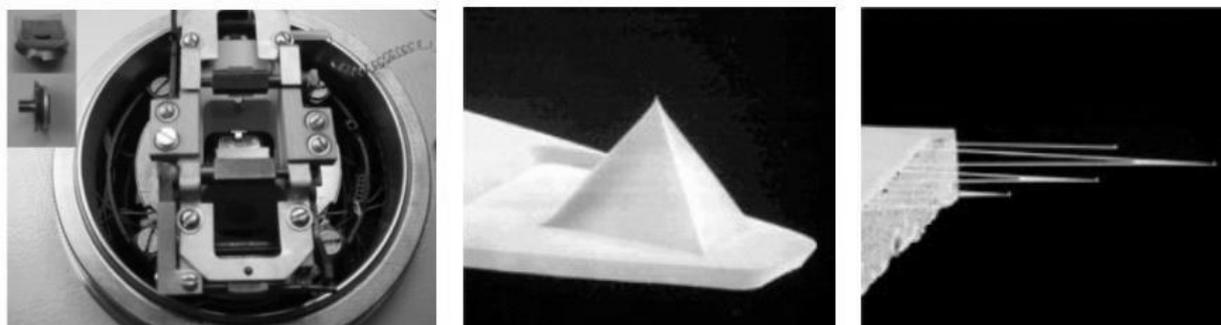


Рисунок 2.9 — Вид приставки для проведения АСМ - исследований. Приставка содержит кантилевер (фото справа).

Подключение микроскопа осуществляется посредством шнура с процессорной РСМСІА-платой аналого-цифрового ввода-вывода «SMM-2000 I/O РСМСІА card» на другом конце, вставляющейся в ноутбук без выключения питания последнего. Для подключения к настольному компьютеру внутри него на шину РСІ предварительно вставляется плата «РСІ-РСМСІА bridge», организующая такое же гнездо подключения, как и в ноутбуке (РСМСІА).

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль – кантилевер с острым зондом на конце (рисунок 2.10). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

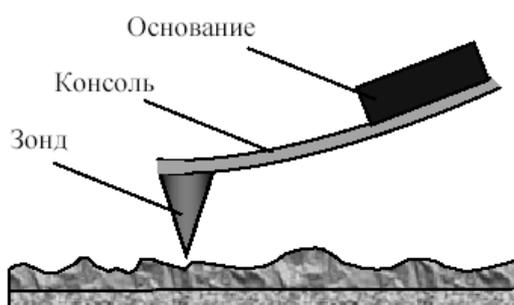


Рисунок 2.10 — Схематическое изображение зондового датчика АСМ.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией оптическими методами (рисунок 2.11) малых изгибов упругой консоли зондового датчика.

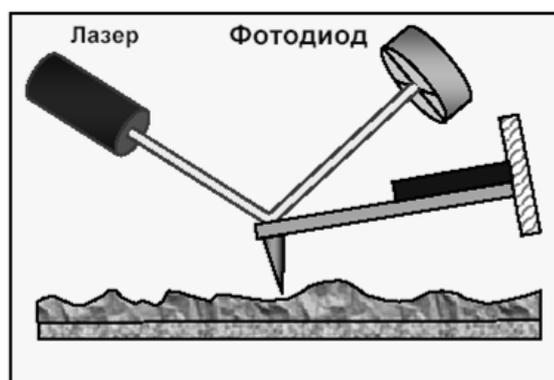


Рисунок 2.11 — Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ.

2.6 Определение вязкости и коэффициента поверхностного натяжения раствора для электроспиннинга

Определение коэффициента поверхностного натяжения раствора для электроспиннинга было произведено методом капель. Пусть из тонкого капиллярного отверстия вытекает жидкость в виде капель. Рассмотрим процесс их образования.

Вытеканию жидкости из капилляра препятствует поверхностная пленка, затягивающая образовавшееся отверстие. Под действием силы тяжести пленка прогибается, растягивается и увеличивается, стремясь приобрести сферическую форму. В некоторый момент у капли появляется перетяжка («шейка»), радиус которой можно приблизительно считать равным радиусу капилляра. По окружности этой перетяжки действуют силы поверхностного натяжения, препятствующие отрыву капли. Эти силы направлены по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярно границе перетяжки, т.е. вертикально. Равнодействующую этих сил ввиду симметричной формы контура можно считать приложенной в центре сечения «шейки». Силы поверхностного натяжения, приложенные к капле со стороны вышележащих частиц жидкости, направлены вверх. В то же время к жидкости в капилляре со стороны капли приложены силы поверхностного натяжения, направленные вниз.

Таким образом, силы поверхностного натяжения препятствует отрыву капли, но, если он все же происходит, обе поверхности разрыва под действием этих сил принимают сферическую форму. Силу поверхностного натяжения (f) при отрыве капли можно подсчитать, зная радиус перетяжки (2.2).

$$f = 2\pi r\alpha, \quad (2.2)$$

где r - радиус перетяжки, $2\pi r$ - длина окружности перетяжки, α - коэффициент поверхностного натяжения жидкости. В момент отрыва капли сила тяжести и сила поверхностного натяжения равны, тогда, если известны m и r , можно определить α (2.3).

$$\alpha = \frac{mg}{2\pi r}, \quad (2.3)$$

Измерить радиус перетяжки очень сложно, поэтому на практике часто пользуются методом сравнения коэффициентов поверхностного натяжения двух жидкостей – исследуемой и эталонной (коэффициент поверхностного натяжения которой известен). В качестве эталонной жидкости обычно используют дистиллированную воду. В таком случае:

$$2\pi r_0\alpha_0 = m_0g, \quad 2\pi r\alpha = mg, \quad (2.4)$$

Считая $r_0 = r$ и поделив почленно второе равенство (2.4) на первое, получим (2.5).

$$\alpha = \frac{m}{m_0} \alpha_0, \quad (2.5)$$

где α_0 – коэффициент поверхностного натяжения эталонной жидкости.

Определение вязкости раствора для электроспиннинга производится методом Стокса. Метод заключается в следующем. При движении тел в вязкой жидкости возникают силы сопротивления. Происхождение этих сил можно объяснить двумя разными механизмами. При небольших скоростях, когда за телом нет вихрей (ламинарное течение, идеальное обтекание), сила сопротивления обуславливается только вязкостью жидкости. В этом случае прилегающие к телу слои жидкости движутся вместе с телом. Но граничащие с ними слои жидкости также увлекаются в движение силами молекулярного сцепления. Так создаются силы, тормозящие относительное движение твёрдого тела и жидкости. Величину этих сил можно рассчитать с использованием формулы Ньютона (2.6).

$$T = \tau S, \quad (2.6)$$

где T – сила внутреннего трения, $\tau = \pm \mu \cdot du/dz$ – касательное напряжение, du/dz – скорость деформации сдвига, S – площадь соприкасающихся слоев, μ – динамическая вязкость жидкости.

Второй механизм возникновения сил сопротивления связан с образованием вихрей и различием скоростей движения жидкости перед телом и за ним. Давление в стационарном потоке жидкости меняется в зависимости от скорости потока так, что в области вихрей оно существенно уменьшается. Разность давлений в областях перед телом и за ним создаёт силу «лобового» сопротивления и тормозит движение тела. Часть работы, совершаемой силами трения при движении тела в жидкости, идёт на образование вихрей, энергия которых переходит затем в теплоту. Если движение тела в жидкости происходит медленно, без образования вихрей, то сила сопротивления создаётся только по первому из описанных механизмов. Для тел сферической формы её величину (T_c) определяют по формуле Стокса (2.7).

$$T_c = 6\pi\mu r u, \quad (2.7)$$

где μ – вязкость жидкости, r – радиус тела сферической формы, u – скорость его равномерного движения. На движущееся сферическое тело с радиусом r в жидкости действуют три силы: сила тяжести F_t , выталкивающая архимедова сила F_A и сила сопротивления T_c . Силу тяжести и выталкивающую силу можно определить в виде (2.8).

$$F_t = \frac{4\pi r^3 \rho g}{3}, F_A = \frac{4\pi r^3 \rho_0 g}{3}, \quad (2.8)$$

где ρ – плотность шарика, ρ_0 – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения.

Сила тяжести и выталкивающая сила постоянны. Сила сопротивления T_C прямо пропорциональна скорости и поэтому на начальном этапе она меньше силы тяжести, и тело падает равноускоренно. При этом сила сопротивления увеличивается и наступает момент, когда все три силы уравниваются. Сферическое тело начинает двигаться равномерно (2.9).

$$F_t = F_A + T_C, \quad (2.9)$$

Из (2.7)-(2.9) можно определить значение вязкости (2.10).

$$\mu = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0)}{9u}, \quad (2.10)$$

где μ – вязкость жидкости, r – радиус шарика, ρ – плотность шарика, ρ_0 – плотность жидкости, u – скорость движения шарика, g – ускорение свободного падения.

Уравнение (2.14) справедливо лишь тогда, когда шарик падает в безграничной среде. Если шарик падает вдоль оси трубки радиусом R_0 , и высотой h , то необходимо учитывать влияние боковых стенок (2.11).

$$\mu = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0)}{9u(1 + 1,21 \frac{r}{R_0})(1 + 1,33 \frac{r}{h})}, \quad (2.11)$$

Для определения вязкости жидкости по методу Стокса используется высокий цилиндрический сосуд с исследуемой жидкостью. Определение вязкости идет путем исследования движения шарика в сосуде с жидкостью. На сосуде имеются две кольцевые метки А и В, расположенные на расстоянии l друг от друга. Уровень жидкости должен быть выше верхней метки на 4-5 см, чтобы к моменту прохождения шарика мимо верхней метки его скорость можно было считать установившейся.

Бросая шарик в сосуд, отмечают по секундомеру время t прохождения шариком расстояния $l = AB$ между двумя метками. После чего, определяется скорость движения шарика $u = l/t$. Затем, при известных значениях r , ρ , ρ_0 , u , R_0 и h рассчитывают по формуле (2.11) значение вязкости раствора μ .

2.7 Метод импедансной спектроскопии

Для сэндвич структур на основе диоксида ванадия, а также для раствора, используемого при электроспиннинге, исследовались частотные зависимости импеданса $Z(f)$ и угла сдвига фаз $\varphi(f)$ в частотном диапазоне (25Гц – 1МГц). Исследования для структур проводились в исходном высокоомном состоянии до формовки (ИС), низкоомном состоянии (НС) и высокоомном состоянии после переключения (ВС).

Диэлектрическая спектроскопия проводилась на измерителе иммитанса Е7-20. Прибор предназначен для измерения при синусоидальном напряжении параметров объектов, представляемых параллельной или последовательной схемой замещения. Диапазон установки рабочей частоты от 25Гц до 1МГц с дискретностью 1Гц в диапазоне от 25 до 999Гц и 1кГц в диапазоне от 1кГц до 1МГц. Прибор позволяет непосредственно измерять следующие параметры: индуктивность L_p , L_s ; емкость C_p , C_s ; активное сопротивление R_p , R_s ; реактивное сопротивление X_s ; проводимость G_p ; тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$; добротность Q ; модуль комплексного сопротивления $|z|$; угол фазового сдвига комплексного сопротивления φ ; ток утечки I и обеспечивает автоматическую компенсацию начальных параметров присоединительных устройств (коррекция нуля).

По измеренным значениям C и φ рассчитывали вещественную (диэлектрическая проницаемость ε') и мнимую (коэффициент электрических потерь ε'') части комплексной диэлектрической проницаемости (2.12) - (2.14).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.12)$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0}, \quad C_0(\omega) = \frac{S\varepsilon\varepsilon_0}{d} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \text{tg}\delta, \quad \delta = 90 - \varphi \quad (2.14)$$

где ω – круговая частота, C_0 – емкость воздушного конденсатора, $C(\omega)$ – емкость, измеренная в эксперименте, $\varepsilon(\omega)$ – искомая диэлектрическая проницаемость, S , d – соответственно площадь и толщина пленки, δ – угол диэлектрических потерь.

Для моделирования импеданса в соответствие объекту исследования была поставлена эквивалентная электрическая схема. Определение численных значений активных и реактивных параметров этих схем проводилось с помощью специализированной программы «EIS — Spectrum Analyzer». Подбор характеристик структурных элементов осуществлялся в результате сравнения частотных характеристик схемы и экспериментально полученных данных.

2.8 Электрофизические измерения

Измерения температурных зависимостей удельного сопротивления пленок диоксида ванадия проведены четырехзондовым методом. Основное преимущество четырехзондового метода состоит в том, что не требуется создания омических контактов к образцу и возможно измерение удельной проводимости образцов самой разнообразной формы и размеров. Условием для его применимости с точки зрения формы образца является наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов.

Поскольку у исследуемых образцов толщина пленки составляет 1 – 2 мкм, а расстояние между зондами 1 – 2 мм, то формула для расчета удельного объемного сопротивления будет иметь вид (2.15).

$$\rho = \frac{U_{23}}{I} \cdot w \cdot \frac{\pi}{\ln 2}, \quad (2.15)$$

где U_{23} – разность потенциалов на измерительных зондах 2 и 3, I – сила тока, w – толщина пленки.

Для проведения исследований температурных зависимостей сопротивлений пленок оксида ванадия был создан измерительный комплекс на базе персонального компьютера, мультиметров «KEITHLEY 2000» и «KEITHLEY 2400». Ниже представлена схема (рисунок 2.12) установки.

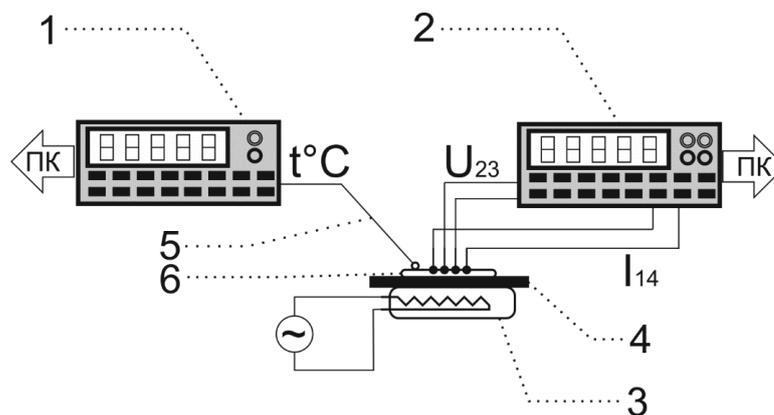


Рисунок 2.12 — Установка для проведения четырехзондовых измерений. 1 – мультиметр «KEITHLEY 2400», 2 – мультиметр «KEITHLEY 2410», 3 – лампа обеспечивающая нагревание образца, 4 – держатель для подложки, 5 – терморпара (медь-константан), 6 – образец.

На держатель для подложки 4 (рисунок 2.12) устанавливается образец 6, нагрев которого осуществляется с помощью лампы накаливания 3 с регулируемой скоростью нагрева. К образцу подключены 4 зонда. Подача тока на крайние зонды (I_{14}) и снятие показаний напряжения (U_{23}) осуществляется с помощью мультиметра «KEITHLEY 2410» 2. Измерение

температуры проводится с помощью термопары 5 (медь-константан) и мультиметра «KEITHLEY 2400» 1. Данные с мультиметров передаются в персональный компьютер (ПК) через интерфейс GPIB.

Обработка результатов измерений на ПК осуществляется с помощью программы, реализованной на языке «Object Pascal». Программа позволяет следить в реальном времени за значениями как рассчитываемых величин (сопротивление и температура), так и за данными, получаемыми с мультиметров. Также существует возможность сохранения данных в текстовый файл для их дальнейшей обработки.

Установка позволяет измерять сопротивления в интервале от 10 Ом до 100 ГОм с погрешностью порядка 0,1% при температурах от 273К до 380К. Погрешность, вызванная температурной зависимостью термопары, устраняется автоматически мультиметром «KEITHLEY 2400».

Для изучения эффекта переключения в диоксиде ванадия использовалась гетероструктура **Me-Ox-Si** (Металл-Оксид-кремний). Общая схема изучаемой структуры представлена на рисунке 2.13, при этом варьировался тип кремниевой подложки: p-тип или r-тип. Стоит отметить, что область канала, показанная на рисунке, формируется после процесса формовки.

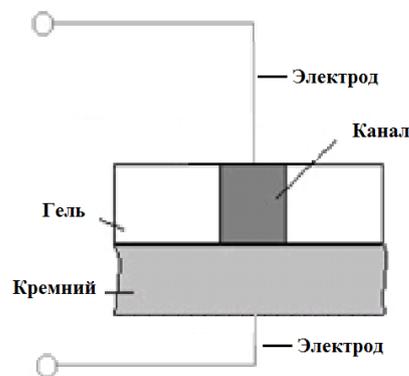


Рисунок 2.13 — Схема структуры Me-Ox-Si.

В качестве верхнего электрода использовали золотую проволоку диаметром 40 мкм.

Для снятия вольтамперных характеристик образцов использован зондоизмерительный стенд (рисунок 2.14), позволяющий работать с контактами, геометрические размеры которых не менее 40 мкм. В состав стенда входят: два столика с закрепленными на них электроизмерительными иглами, микроскоп «Лабомет-2», подложкодержатель для образцов, мультиметр «KEITHLEY 2636A» и персональный компьютер.

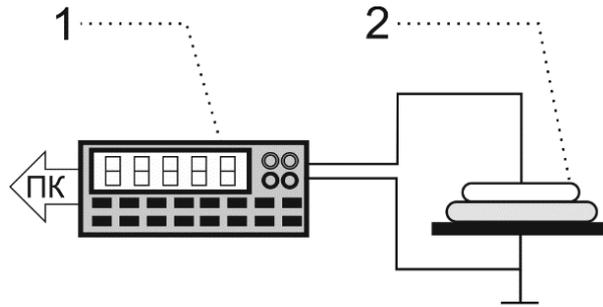


Рисунок 2.14 — Схема стенда. 1 – источник-измеритель «KEITHLEY 2636A», 2 – исследуемый образец.

Исследуемый образец помещается на предметный столик микроскопа, позволяющий устанавливать измерительный зонд на контактную площадку с размерами до 40 мкм.

Источник-измеритель «KEITHLEY 2636A», управляемый компьютером, предназначен для измерения вольтамперных характеристик микро и наноструктур в гальваностатическом и вольтстатическом режимах.

На структуры подавалось медленно изменяющееся линейно-нарастающее напряжение. Скорость нарастания напряжения выбрана такой, чтобы все релаксационные процессы в структуре успевали завершиться. Для предотвращения необратимого пробоя структур ограничивалась величина пропускаемого через них тока.

Кроме вольтамперных характеристик стенд позволяет измерять временные зависимости тока и напряжения.

Для управления стендом на языке ObjectPascal («BorlandDelphi») написана программа, которая позволяет задавать значения напряжения, ограничительного тока, скорость нарастания напряжения, а также проводить серию измерений и отображать результаты в логарифмической шкале.

2.9 Определение толщины пленок

Определение толщины плёнок диоксида ванадия осуществлено интерференционно-оптическим методом. Данный метод основан на явлении интерференции в тонких пленках. На спектральных зависимостях коэффициента пропускания $T(\lambda)$ для не слишком толстых пленок наблюдаются интерференционные экстремумы в области $\lambda > 600$ нм. Расстояние между двумя ближайшими экстремумами на кривой $T(\lambda)$ определяется оптической разностью хода прошедшего луча света и луча, отраженного от внешней и внутренней границ плёнки. Пусть для длины волны λ_1 наблюдается максимум, а длины волны λ_2 – минимум зависимости $T(\lambda)$. Если поглощение невелико ($k \approx 0$), то пренебрегая дисперсией показателя преломления $n(\lambda)$ для

нормального падения света можно записать соответственно условия максимума и минимума интерференции на тонкой пленке: (2.16) и (2.17).

$$2dn - \frac{\lambda_1}{2} = m\lambda_1, \quad (2.16)$$

$$2dn - \frac{\lambda_2}{2} = (2m - 1)\frac{\lambda_2}{2}, \quad (2.17)$$

Где m - целое число, n - показатель преломления плёнки.

Решая совместно уравнения (2.16) и (2.17), получим (2.18).

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{4n(\lambda_1 - \lambda_2)}. \quad (2.18)$$

Для расчета d по формуле (2.18) использовано значение показателя преломления диоксида ванадия $n = 2,1$ для $\lambda = 648$ нм, рассчитанное по углу Брюстера [10].

Толщины электрохромных пленок определялись с помощью микрометра по формуле (2.19).

$$d_m = d_2 - d_1, \quad (2.19)$$

где d_m —толщина пленки, d_1 —суммарная толщина подложек, d_2 - суммарная толщина подложек и плёнки, измеренные микрометром. Цена деления микрометра 0,5 мкм, однако, многократное проведение измерений позволяет получить доверительный интервал шириной ~ 0,15 мкм. В данном случае следует учитывать, что искривления плоской поверхности подложки могут вносить систематическую погрешность, непосредственно не учитываемую. При проведении нескольких измерений d_m (не менее 10 раз) в различных точках пленки погрешность составляет ~30% (для пленок на стеклянной подложке).

2.10 Оптические измерения

Оптические свойства электрохромных пленок исследованы в видимом диапазоне частот. Спектральная зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ получена на спектрофотометре СФ-46. Рабочий диапазон длин волн 300 - 800 нм. Измерения $T(\lambda)$ проводились в сравнении с пропусканием подложки (полимерная пленка «DuPont» с ТПОпокрытием).

В основу работы спектрофотометра СФ-46 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

Световой пучок из осветителя попадает на монохроматор через входную щель и разлагается дифракционной решеткой в спектр. В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный образец и исследуемый образец. Излучение, прошедшее через образец, попадает на катод фотоэлемента в приемно-усилительном блоке. Электрический ток, проходящий через резистор R_H , который включен в анодную цепь фотоэлемента, создает на резисторе падение напряжения, пропорциональное потоку излучения, падающему на фотокатод.

Схема установки представлена на рисунке 2.15.

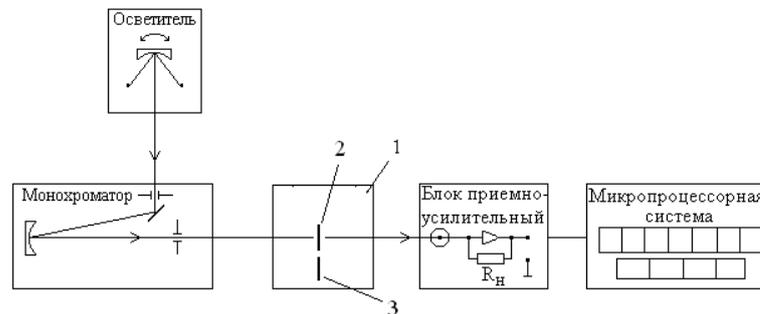


Рисунок 2.15 — Структурная схема спектрофотометра: 1 – кюветное отделение, 2 – контрольный образец, 3 – исследуемый образец.

Таким образом получены спектральные зависимости коэффициента пропускания для электрохромных пленок.

Схема установки для измерения времени отклика и времени жизни электрохромных ячеек представлена ниже (рисунок 2.16).

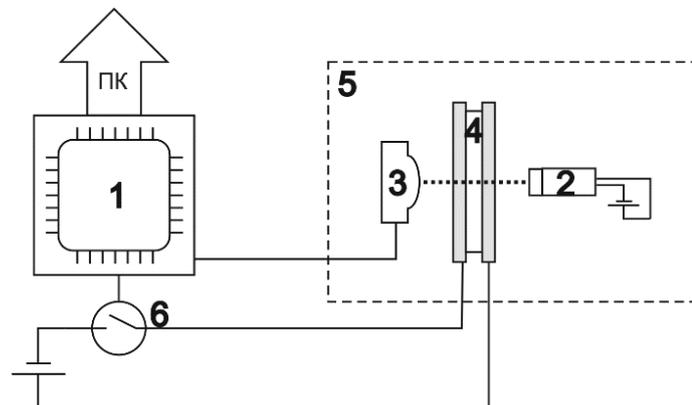


Рисунок 2.16 — Схема установки для измерения времени отклика и времени жизни электрохромных пленок. 1 – микроконтроллер, 2 – источник излучения, 3 – фотоприемник, 4 – электрохромная ячейка, 5 – светонепроницаемый термический шкаф, 6 – реле управления электрохромной ячейки.

В светонепроницаемый бокс 5, устанавливается электрохромная ячейка 4. Измерение прозрачности пленки осуществляется с помощью источника излучения 2 и фотоприемника 3. Данные с фотоприемника о текущем значении прозрачности ячейки оцифровываются микроконтроллером 1 (отладочная плата с STM32F405). Микроконтроллер с помощью реле 6 управляет прозрачностью ячейки. Данные с STM32F405 передаются в компьютер (ПК) через интерфейс RS232.

Микроконтроллер работает на частоте 168 МГц, точность таймера 1 мкс. В качестве источника излучения был использован атомарный одномодовый гелий-неоновый лазер непрерывного действия ЛГН-208А, работающий на длине волны 630 нм.

Время отклика измеряется следующим образом. Изначально микроконтроллер запоминает показания фотоприемника в обесцвеченном и полностью окрашенном состоянии электрохромной ячейки и устанавливает эти значения в качестве порогов для срабатывания внутреннего таймера. Затем с помощью реле микроконтроллер, управляя моментами начала окрашивания или обесцвечивания ячейки, замеряет время перехода между этими процессами.

Время жизни электрохромной ячейки измеряется схожим образом. Микроконтроллер инициирует процесс перевода ячейки в прозрачное состояние, при этом с частотой в 1кГц ведутся замеры показаний фотоприемника. В таком состоянии ячейка удерживается в течение 1 секунды, после чего инициируется обратный процесс перевода ячейки в непрозрачное состояние. Показания фотоприемника и время снятия этих показаний передаются в персональный компьютер через интерфейс RS232.

Оптические свойства тонких пленок (показатель преломления $n(\lambda)$, коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$, коэффициент экстинкции $k(\lambda)$) и толщина d могут быть определены из спектра пропускания с интерференционными эффектами, используя конвертный метод.

Данный метод можно использовать при условии слабого поглощения тонкой пленкой и полностью прозрачной подложки, толщина которой намного больше толщины пленки. Такие условия соблюдаются в настоящей работе.

Конвертные кривые $T_{\max}(\lambda)$ и $T_{\min}(\lambda)$ являются основой конвертного метода. Они получаются с помощью параболической экстраполяции экспериментально определенных точек, которые соответствуют положению интерференционных максимумов и минимумов на спектрах пропускания.

Получив конвертные кривые, можно определить зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ исследуемых тонких пленок, используя уравнение (2.20).

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2n_s(T_{Max}(\lambda) - T_{min}(\lambda))}{T_{Max}(\lambda)T_{min}(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{2n_s(T_{Max}(\lambda) - T_{min}(\lambda))}{T_{Max}(\lambda)T_{min}(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2 - n_s^2} \right]^{1/2}, \quad (2.20)$$

где n_s — показатель преломления подложки, который определяется из следующего выражения (2.21).

$$n_m = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}, \quad (2.21)$$

где T_s — пропускание подложки, которое практически постоянно в области прозрачности.

3 СВОЙСТВА СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫМ МЕТОДОМ

В данном разделе представлены результаты рентгеноструктурного анализа и исследования электрофизических свойств микро и нано- структур на основе оксидов ванадия.

3.1 Исследование тонкопленочных структур на основе диоксида ванадия

3.1.1 Фазовый состав и структура пленок

Исследуемые пленки диоксида ванадия были получены по методике, описанной в разделе 2.1. В качестве подложки для нанесения пленок использован кремний.

Наибольшее влияние на фазовый состав оказывает этап восстановительного отжига. Для управления конечной структурой плёнок использованы следующие операционные параметры:

1. Температурный режим отжига. Был выбран ступенчатый режим отжига, чтобы разделить протекание различных процессов, таких как отрыв и разрушение органических циклов, появление центров кристаллизации, образование дальнего порядка и завершение кристаллизации VO_2 .

2. Атмосфера. Так как при отрыве и разложении органических циклов создаётся восстановительная атмосфера, которая может перевести ванадий в форму низших оксидов, было решено проводить отжиг в токе азота, пропущенного через промывалку с водой. Термическая диссоциация воды должна была создать определённое парциальное давление кислорода и предотвратить восстановление.

Параметры некоторых режимов отжига приведены в Таблица 3.1:

Таблица 3.1 — Параметры режимов отжига.

		I	II	III	IV
Температурный режим	1)	25°C → 550°C 15 минут	25°C → 550°C 15 мин	25°C → 550°C 15 минут	25°C → 550°C 15 минут
	2)	550°C 30 минут	550°C 30 минут	550°C 35 минут	550°C 35 минут
	3)	550°C → 600°C 5 минут			
	4)	600°C 15 минут	600°C 5 минут	–	–

Атмосфера	Влажный азот, 2-3 пузырька в секунду	Влажный азот, 2-3 пузырька в секунду	Влажный азот, 2-3 пузырька в секунду	Влажный азот, 3-6 пузырька в секунду
Результаты РФА	Плохо закристаллизованная фаза VO_2 , присутствует явная фаза V_2O_3	Средне закристаллизованная фаза VO_2 , присутствует фаза V_2O_3	Средне закристаллизованная фаза VO_2 , присутствует фаза V_2O_3	Хорошо закристаллизованная фаза VO_2

Для исследования влияния режимов отжига на структуру пленок был произведен анализ экспериментальных кривых распределения интенсивности рентгеновского рассеяния, полученных при съемке в симметричной геометрии на отражение (излучение Mo-K_α и Fe-K_α). Дифрактограммы пленок при различных режимах представлены на рисунках 3.1-3.3.

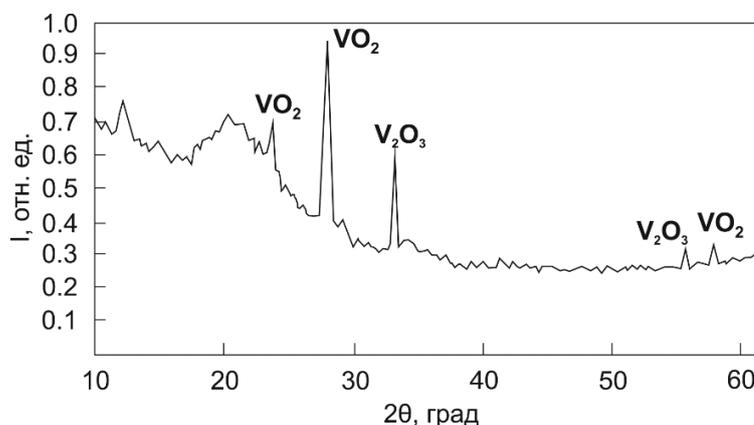


Рисунок 3.1 — Дифрактограмма пленок диоксида ванадия на кремнии после восстановления до диоксида ванадия (Режим II).

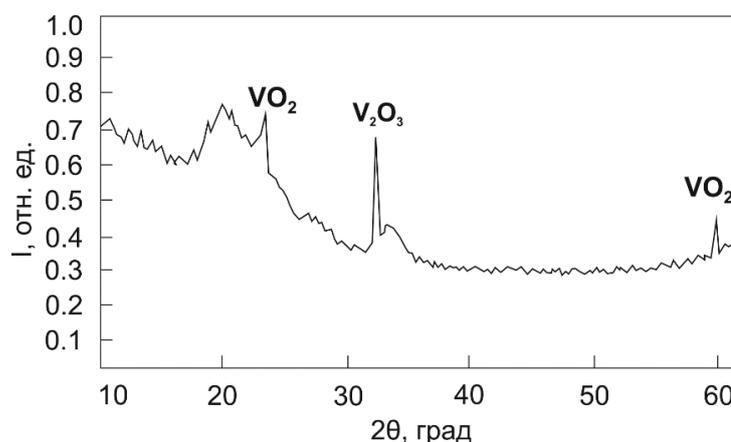


Рисунок 3.2 — Дифрактограмма пленок на кремнии после восстановления до диоксида ванадия (Режим III).

В результате серии экспериментов было определено, что для получения пленок диоксида ванадия толщиной 50-110 нм на кремниевых подложках необходимы следующие

условия: концентрация раствора $\text{VO}(\text{acac})_2$ в метаноле 0,125 моль/литр, послойная ИК сушка на воздухе при 150°C в течении 15 минут, поэтапный восстановительный отжиг в атмосфере влажного азота (нагрев с комнатной температуры до 550°C за 15 минут; отжиг при 550°C в течении 35 минут; нагрев до 600°C в течении 5 минут). Дифрактограмма пленок полученных при данных условиях изображена на рисунке 3.3.

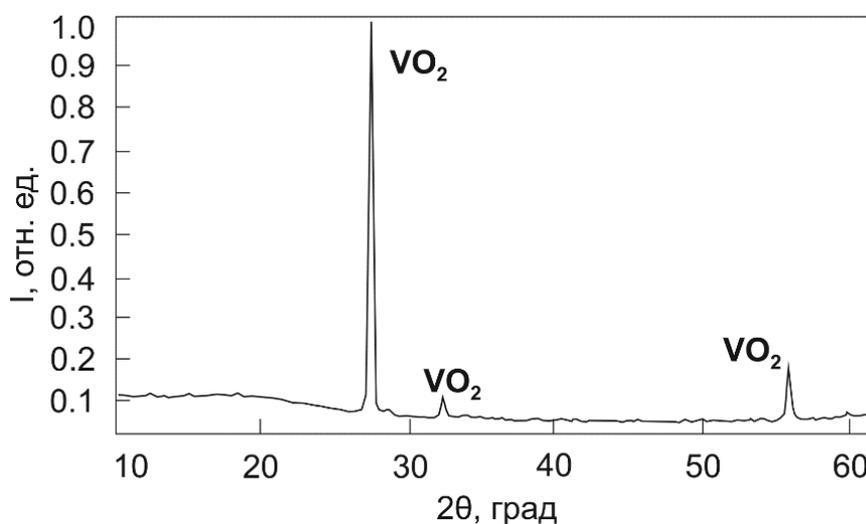


Рисунок 3.3 — Дифрактограмма пленок на кремнии после восстановления при оптимальных параметрах (режим IV) до диоксида ванадия

Фотография поверхности образца, полученная с помощью АСМ, представлена на рисунке 3.4.

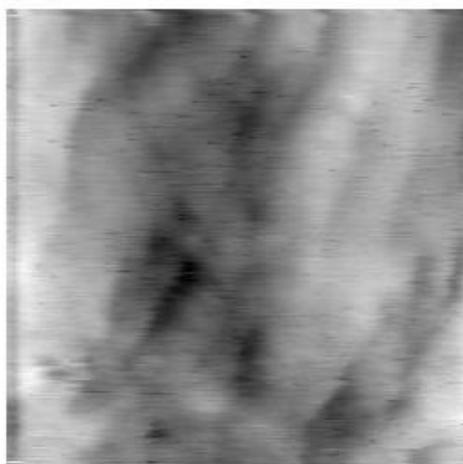


Рисунок 3.4 — Изображение поверхности пленки, полученной ацетилацетонатным способом. Размер области сканирования 190×190 нм.

3.1.2 Температурные зависимости сопротивления пленок

После термообработки снимались температурные зависимости сопротивления пленок четырехзондовым методом. Качество восстановления, помимо РФА методов, оценивалось по наличию перехода металл-полупроводник при температуре T 50-80 °С, характерной для VO_2 , по величине отношения удельных сопротивлений при 50 и 80°С ($\rho_{50^\circ C}/\rho_{80^\circ C}$) соответственно в полупроводниковой и металлической фазах, а также по ширине петли гистерезиса на зависимостях $\rho(T)$.

Ниже (рисунок 3.5, рисунок 3.6 и рисунок 3.7) представлены зависимости сопротивления пленки от температуры без пересчета на удельное сопротивление при различных параметрах отжига (Таблица 3.1).

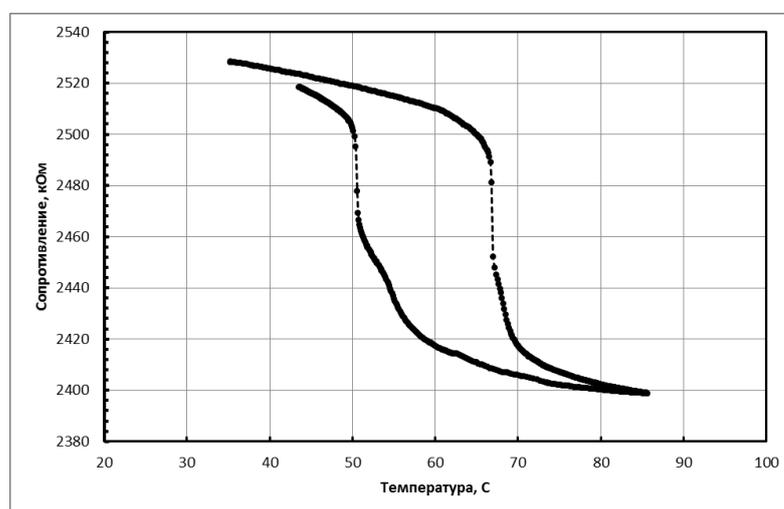


Рисунок 3.5 — Температурная зависимость сопротивления пленки, изготовленной при использовании Прежсима отжига.

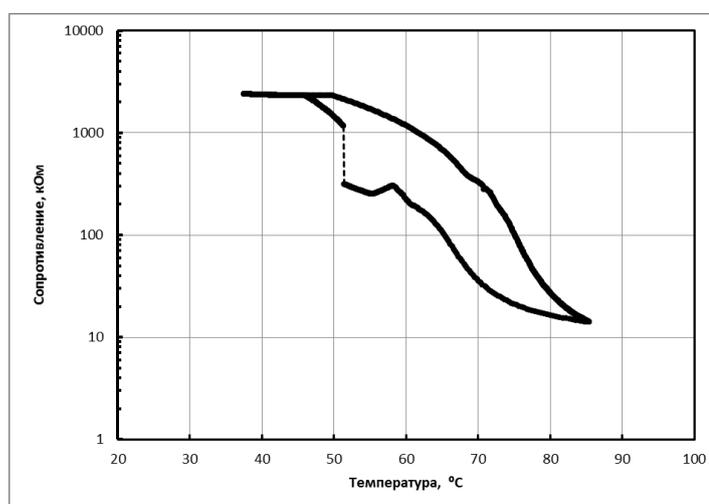


Рисунок 3.6 — Температурная зависимость сопротивления пленки, изготовленной при использовании Прежсима отжига.

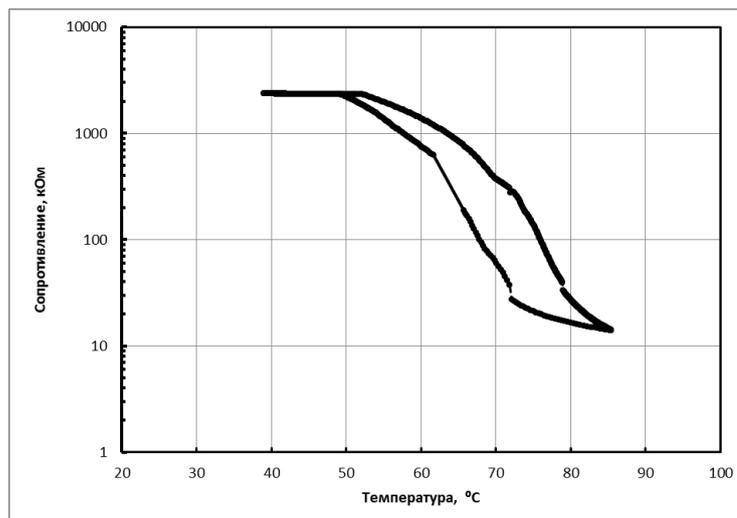


Рисунок 3.7 — Температурная зависимость сопротивления пленки, изготовленной при использовании IV режима отжига.

При меньших температурах отжига переход металл-полупроводник не наблюдался или был слабо выражен, большая температура нежелательна из-за возможного взаимодействия пленки с подложкой.

Показано (рисунок 3.5), что нагрев в атмосфере влажного азота уже в течение 30 минут при температуре 550 °C приводит к началу формирования фазы VO₂, т.к. появляется ФППП. Изменение температурных режимов отжига, а, следовательно, и структуры пленок, ведет за собой изменение сопротивления пленок в полупроводниковой фазе, а также величины отношения сопротивлений при 50°C и 80°C ($\rho_{50^\circ\text{C}}/\rho_{80^\circ\text{C}}$) соответственно в полупроводниковой и металлической фазах.

Сравнение величины отношения $\rho_{50^\circ\text{C}}/\rho_{80^\circ\text{C}}$, а также ширины петли гистерезиса температурных зависимостей сопротивления пленок, полученных при разных способах отжига, указывает на то, что оптимальным является IV режим (Таблица 3.1).

3.1.3 Свойства структур Au-VO₂-Si (p-тип)

В данной структуре в качестве подложки использован кремний p-типа КДБ-12. Вольтамперная характеристика (ВАХ) структуры, выполненная на кремнии p-типа с толщиной слоя диоксида ванадия 80 нм представлена на рисунке 3.8. Подробное описание методики изготовления приведено в главе 2.

При подаче отрицательного напряжения (рисунок 3.8, кривая I) на верхний электрод происходит процесс электрического пробоя (рисунок 3.8, участок 2-3), с переходом межэлектродной области пленки в промежуточную оксидную фазу (рисунок 3.8, кривая II). Этот

процесс сопровождается образованием канала переключения и называется формовкой. После чего, в случае увеличения подаваемого напряжения, может произойти повторный пробой (рисунок 3.8, участок 4-5). Таким образом, можно предположить, что ВАХ структуры имеет три устойчивых состояния, обозначенных на рисунке римскими цифрами, и обладает редким явлением двойного пробоя, физика которого будет описана ниже. Необходимо отметить, что промежуточное состояние II (рисунок 3.8) является менее устойчивым в связи с возможностью перехода из состояния I в состояние III (рисунок 3.8), при незначительном перенапряжении на структуре.

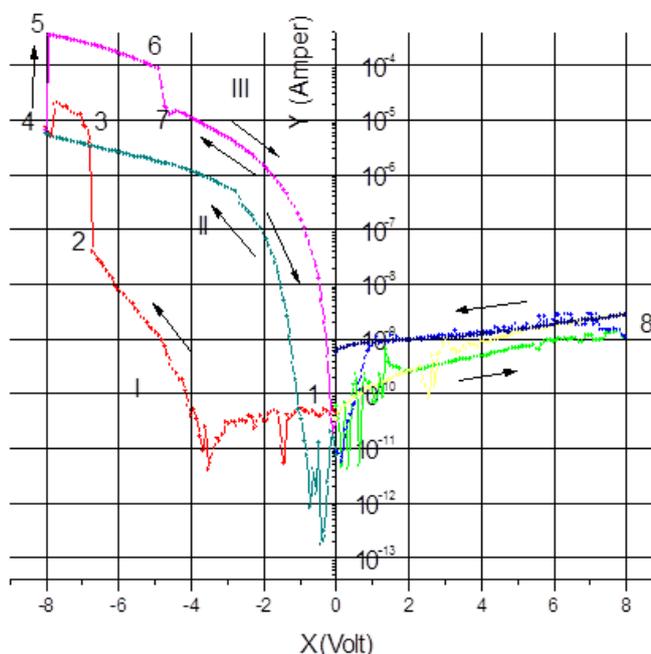


Рисунок 3.8 — Вольтамперная характеристика структуры Au-VO₂-Si (p-тип). I – формирование проводящего канала; II – промежуточное состояние оксидной пленки; III – конечное состояние оксидной пленки. 2-3 – процесс электрического пробоя; 4-5 – формирование проводящего канала; 6-7 – фазовый переход металл-изолятор; 1-8 – положительная ветвь ВАХ.

Наличие подобных устойчивых состояний, предполагает возможность использования структуры для создания ячеек памяти, принцип работы которых основан на необратимой трансформации электрических свойств в канале переключения под действием проходящего тока, так называемая WORM-память write-once-read-many-times.

Сама по себе WORM-структура обладает высоким потенциалом для дальнейшего исследования и использования. Одними из основных преимуществ такого рода памяти по сравнению с другими видами элементов памяти являются длительное время хранения информации (до 10 лет), а также невысокие напряжения электрического переключения (до 3 В)

и считывания (до 1 В). При этом в зависимости от типа используемой пленки формовка структуры может приводить как к образованию как низкоомного, так и высокоомного канала.

В отличие от WORM-памяти, обладающей всего двумя устойчивыми состояниями, исследуемая структура имеет три устойчивых состояния. Данный факт позволяет сделать вывод, что память, изготовленная на структуре Au-VO₂-Si(p-тип), будет способна к однократной перезаписи. То есть, в ячейку подобного типа можно записать информацию (рисунок 3.8, кривая II), которая в дальнейшем может активно использоваться или храниться. Однако, в случае необходимости информацию на носителе можно перезаписать (рисунок 3.8, участок III), при этом интерфейс считывания данных будет отличаться от стандартного, т.к. необходимо будет различать три уровня сопротивления ячейки.

Процесс многостадийной формовки может быть объяснен введением трехслойной модели структуры (рисунок 3.9), при допущении, что в процессе нанесения VO₂ пленки финальный этап отжига при температуре 600 С° мог инициировать рост промежуточного слоя из оксида кремния (рисунок 3.9, а). Таким образом, высокоомное состояние I (рисунок 3.8) обусловлено сопротивлением этого слоя. Подача напряжения на электроды приводит к пробиванию SiO₂ слоя (рисунок 3.9, б), но при этом не затрагивается структура пленки VO₂, и ВАХ переходит в состояние II (рисунок 3.8). Затем при дальнейшем увеличении тока структура окончательно формируется, образуя устойчивый канал переключения (рисунок 3.9, в).

Следует отметить то, что ВАХ исследуемого образца обладает характерными диодными свойствами. Токи прямого и обратного смещений отличаются на три – пять порядков (рисунок 3.8, точки 5 и 8). В этом случае можно говорить, что матрицы запоминающего устройства на основе структур VO₂ не нуждается в элементах доступа к ячейкам памяти. Что выгодно отличает её от конструкции стандартных видов памяти, облегчая этап миниатюризации.

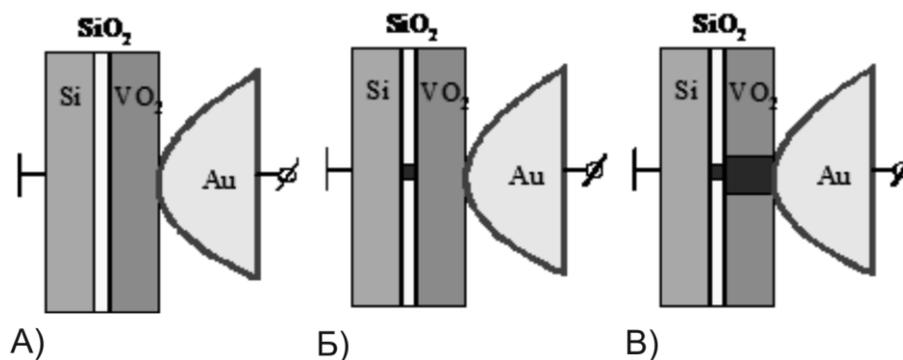


Рисунок 3.9 — Процесс формовки проводящего канала структуры Au-VO₂-SiO₂-Si.

Следует отметить, что на ВАХ структуры (рисунок 3.8, участок 6-7) наблюдается эффект электрического переключения, обусловленный переходом металл-полупроводник (ПМП). Однако, в отличие от обычного переключения, в сэндвич структурах на основе анодных оксидов, где характеристики переключения не зависят от приложенной полярности, здесь наблюдается зависимость параметров переключения от временного фактора и приложенной полярности к электродам.

Подача отрицательного напряжения на верхний электрод (рисунок 3.10, кривая I), приводит к инициации эффекта электрического переключения, вызванного ПМП. Параметры эффекта остаются постоянными и сохраняются при многократном (>100 раз) циклировании, в случае отсутствия смены полярности на контактах.

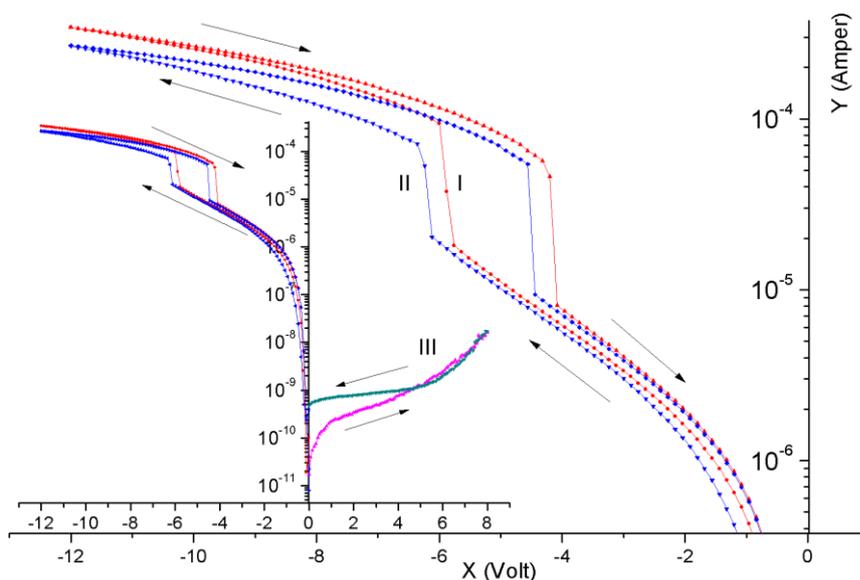


Рисунок 3.10 — ВАХ структуры $Au-VO_2-Si(p-tin)$, после формовки конечного проводящего канала.

Однократное приложение положительного смещения (рисунок 3.10, кривая III) с последующей подачей напряжения противоположного знака приводит к смещению параметров переключения (рисунок 3.10, кривая II), относительного изначального положения, в сторону увеличения значений пороговых напряжения и тока. При этом состояние II (рисунок 3.10) является метастабильным и исчезает за время одного циклирования (~ 10 с), переходя в состояние I (рисунок 3.10).

Рассмотрим физику данного процесса при помощи энергетической диаграммы (рисунок 3.11) структуры $p-Si/VO_2$.

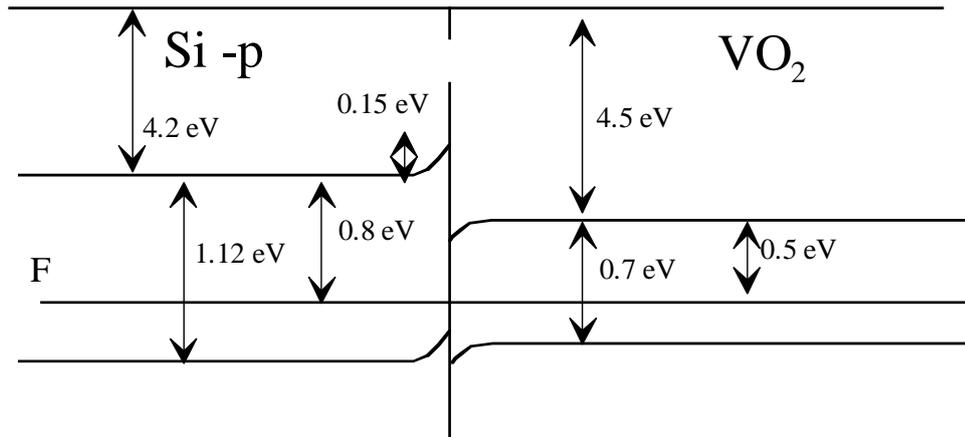


Рисунок 3.11 — Идеальная энергетическая зонная диаграмма структуры $p\text{-Si}/\text{VO}_2$.

Si p-типа представляет собой кремний, допированный бором с удельным сопротивлением $12 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (КДБ-12). Рассчитанный уровень Ферми располагается на $\sim 0,27 \text{ эВ}$ ниже середины запрещенной зоны, при этом работа выхода составляет $4,85 \text{ эВ}$. Энергия Ферми для VO_2 составляет $5,17 \text{ эВ}$ [115] (относительно уровня вакуума при контакте), ширина запрещенной зоны $0,7 \text{ эВ}$, при этом уровень Ферми располагается ниже дна зоны проводимости на $0,5 \text{ эВ}$ [105]. Несмотря на то, что уровень Ферми находится ниже середины запрещенной зоны, VO_2 является полупроводником, обладающим проводимостью n – типа. С другой стороны, контакт VO_2/Au не влияет на ВАХ структуры, поскольку работа выхода золота не превышает работы выхода VO_2 .

При положительном напряжении на Si-p-типа из него инжектируются дырки, а из оксида электроны. Учитывая, что вне поля уровень валентной зоны VO_2 располагается на $0,1\text{-}0,2 \text{ эВ}$ выше дна валентной зоны p-Si, дырки беспрепятственно инжектируются в оксид ванадия, снижая в нем концентрацию свободных электронов, что в свою очередь предположительно должно вести к увеличению напряжения переключения, обусловленного ПМИ в VO_2 с точки зрения концентрационной модели.

Таким образом, описанный выше эксперимент можно интерпретировать в рамках модели электронного управления переходом металл-полупроводник в VO_2 . При положительной полярности напряжения («+» на металле) происходит инжекция неосновных носителей (электронов) из p-Si в VO_2 . Учитывая время жизни (τ) нового (с повышенным напряжением) состояния, эти электроны, скорее всего, захватываются на некие ловушечные (поверхностные) состояния в области границы Si- VO_2 . Для обеспечения электронейтральности должна осуществляться инжекция дырок в объем канала переключения из металлического контакта (т.е., фактически, уход электронов из VO_2 в металл и, следовательно, уменьшение концентрации свободных электронов в объеме VO_2). В соответствии с моделью ПМИ Мотта, уменьшение

концентрации свободных электронов (n) равноценно повышению температуры канала в точке переключения (T_t). Именно это повышение T_t и приводит к наблюдаемому увеличению напряжения переключения (рисунок 3.10, кривая II). После нейтрализации встроенного на границе раздела отрицательного заряда через некоторое время ($\sim\tau$) структура возвращается в исходное состояние, соответствующее кривой I (рисунок 3.10).

Также при изучении электрических свойств структур Au-VO₂-Si(p-тип) определено, что они обладают сравнительно малой скоростью переключения (не выше 10^3 - 10^4 Гц), что указывает на возможность влияния низкочастотных ионных механизмов.

3.1.4 Свойства структур Au-VO₂-Si (n-тип)

На рисунке 3.12 показана ВАХ Au-VO₂-Si (КЭФ-50). На графике видно, что гетеропереход обладает омической проводимостью, на что указывает одинаковая проводимость в обоих направлениях. В отличие от предыдущего образца, явление выпрямления не столь значительно. Видимо, это связано с тем, что типы проводимостей у оксида и полупроводника совпадают.

При подаче напряжения происходит пробой с образованием канала, аналогично образцу на подложке из кремния p-типа.

На ветвях ВАХ отчетливо виден эффект электрического переключения, обусловленного ПМИ.

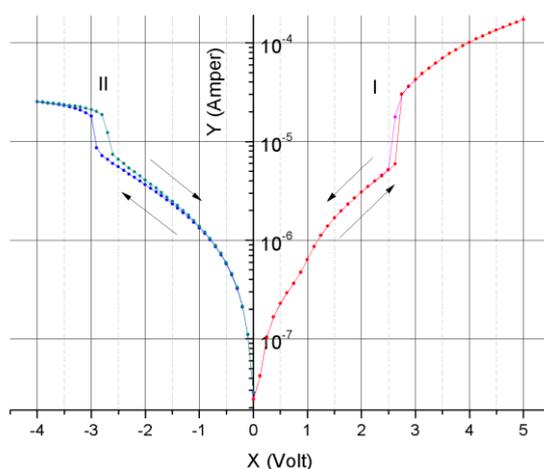


Рисунок 3.12 — Вольтамперная характеристика структуры Au-VO₂-Si(n-тип), после формовки проводящего канала.

На рисунке 3.12 различима несимметричность ветвей ВАХ и разница в значениях пороговых токов ЭП при положительном и отрицательном смещении напряжения. Для объяснения этого эффекта рассмотрим зонную диаграмму контакта n-Si/VO₂.

На рисунке 3.13 показана идеальная энергетическая диаграмма структуры n-Si/VO₂. Поскольку оба полупроводника обладают n-типом проводимости, при приложении напряжения различного знака через границу будут инжектироваться электроны.

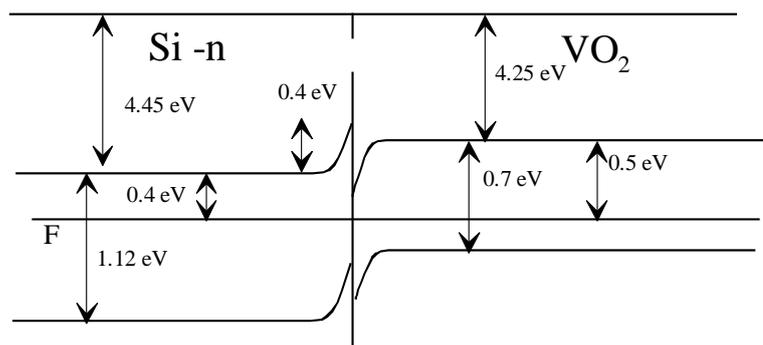


Рисунок 3.13 — Идеальная энергетическая зонная диаграмма структуры n-Si/VO₂.

Уровень дна зоны проводимости VO₂ находится выше дна зоны проводимости Si-n на 0,2 эВ, что создает небольшой барьер для электронов при приложении положительного потенциала к оксиду ванадия. На ВАХ (рисунок 3.12) при напряжении около 1В также наблюдается незначительное выпрямление.

Отметим, однако, что при интерпретации полученных результатов следует учитывать то обстоятельство, что в структуре n-Si-VO₂ хотя и нет значительного выпрямления, однако структура эта сама по себе несимметрична (т.е. это гетеропереход), а, следовательно, небольшая наблюдаемая асимметрия ВАХ может быть связана именно с этим. Например, возможно наличие некоторого падения напряжения на ОПЗ в Si, разное при разной полярности, а если при этом падение напряжения непосредственно на канале VO₂ одинаковое, то полная ВАХ последовательно соединенной системы «ОПЗ – канал переключения» будет асимметрична. Различие в этом случае между положительным и отрицательным смещением будет невелико (что и наблюдается в эксперименте), оно определяется степенью легирования кремния и соотношением сопротивлений Si и VO₂. В некоторых случаях асимметрия ВАХ может и не наблюдаться.

Судя по ВАХ, напряжения включения имеют одинаковые значения при обеих полярностях, а токи разные. При положительном смещении ток включения меньше, при отрицательном больше. Это может быть связано как с инжекцией электронов в первом случае,

так и с эффектом Пельтье, т.к. работа выхода $F_{Si}(4.4\text{эВ}) < F_{VO_2}(5.17\text{эВ})$, то при положительном смещении происходит дополнительный нагрев границы, и нужен меньший ток для включения.

Необходимо отметить наличие явления выпрямления на отрицательной ветви ВАХ (рисунок 3.12, кривая II) после эффекта электрического переключения.

После инициации перехода металл - изолятор, вызванного эффектом электрического переключения, оксид ванадия находится в металлической фазе (рисунок 3.14). Работа выхода в этой фазе составляет 5,3 эВ [105]. Разница между работой выхода металлического ванадия и электронным сродством кремния на границе, как показано в диаграмме, превышает 1,2 эВ, что должно обеспечивать барьер Шоттки и выпрямление в структуре. Данное выпрямление мы и наблюдаем на ВАХ (рисунок 3.12) выше напряжения переключения.

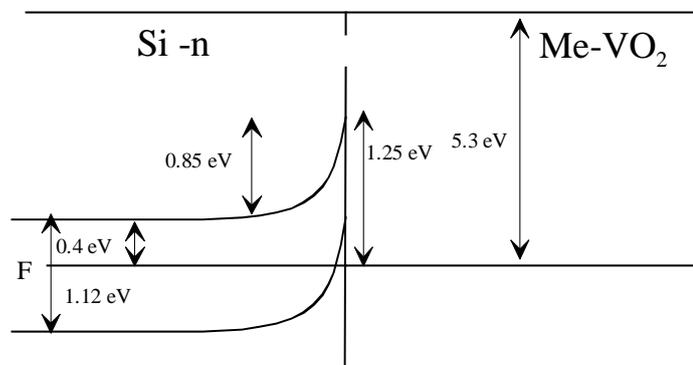


Рисунок 3.14 — Энергетическая диаграмма структуры $n\text{-Si}/\text{Me-VO}_2$.

3.1.5 Моделирование электрических свойств структур $\text{Si-SiO}_2\text{-VO}_2\text{-Au}$

Как отмечалось ранее, процесс формовки разделяется на три этапа и включает в себя процесс диэлектрического пробоя слоя SiO_2 . Процесс пробоя диоксида кремния протекает в 2 этапа [117]. На первом этапе наблюдается локальный рост проводимости диэлектрика за счет электронного или электротермического процесса, в результате чего он утрачивает электрическую прочность. На втором этапе происходит локальное выделение энергии, что приводит к росту температуры и локальной модификации диэлектрика, которая заканчивается формированием высокопроводящего шнура, химический состав, которого может отличаться от состава диэлектрика.

Более детально процессы, протекающие при пробое SiO_2 рассмотрены ниже. Для целей данной работы практически не важен механизм, приводящий к потере диэлектриком электрической прочности. Мы будем считать, что в результате этого процесса в слое SiO_2 сформировался локальный участок с высокой проводимостью.

Для оценки размера существует два подхода. Даже в системах с однородным пространственным распределением тока до пробоя при формировании S-образного участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением (S-ОДС) ток собирается в тонком локальном участке, размер которого зависит от положения рабочей точки на ВАХ, а его месторасположение определяется локальным усилением поля, которое может быть связано с дефектной структурой образца [117]. Второй подход подразумевает шнурование тока еще на допробойной стадии. Размер шнура определяется размером дефектов, размер локализации тока после формирования S-ОДС также сопоставим с размером характерного дефекта.

Таким образом, в начале второй стадии пробоя электрический ток протекает в малой локальной области диаметром порядка размера дефектов в пленке оксида кремния ~ 10 нм [118]. В первом приближении локальную область пробоя можно представить в виде цилиндра радиусом 5 нм и высотой, равной толщине диэлектрика ($h \approx 30$ нм). При этом объем проводящей области составляет $v = 2,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. Для $I = 10^{-7}$ А, $V = 7$ В (рисунок 3.8) плотность мощности, выделяющаяся за счет джоулева разогрева при протекании прямого тока, составляет $p_{DC} = 3 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-3}$.

В работах, связанных с пробоем оксида кремния большое внимание уделяется энергии разрядки конденсатора E_C (3.1), который представляет собой структура перед пробоем.

$$E_C = \frac{C(V_f)^2}{2}, \quad (3.1)$$

где C – емкость конденсатора, V_f – напряжение, при котором происходит формовка канала. Измеренное методом импедансометрии значение емкости при отсутствии слоя диоксида ванадия и размерах контактов 50×50 мкм составляет $C = 2,5 \cdot 10^{-13}$ Ф. Расчетное значение согласно (3.1) $E_C = 6,1 \cdot 10^{-12}$ Дж.

Время разрядки конденсатора можно найти, как $\tau_0 = C \cdot R$, где $R = V/I \approx 140 \cdot 10^6$ Ом, $\tau_0 = 857 \cdot 10^{-6}$ сек. Считая в первом приближении, что конденсатор за время τ_0 разряжается с постоянной скоростью, получаем плотность энергии разрядки конденсатора $p_C = E_C/v \cdot \tau_0 = 2,3 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-3}$, т.е. $p_{DC} \gg p_C$.

Для оценки температуры в момент пробоя используется уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах (3.2) [106].

$$c\gamma \frac{\partial T}{\partial t} = p_{DC} + p_C + K \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right], \quad (3.2)$$

где c – теплоемкость SiO_2 , γ – плотность, K – коэффициент теплопроводности. В случае тонкого канала доминирует радиальная составляющая теплового потока.

Тепловую постоянную времени системы τ_T можно найти как $\tau_T = \delta^2/\chi$, где δ – характеристическая длина системы, $\chi = K/c\gamma$ – температуропроводность оксида кремния. При δ равной толщине диэлектрической пленки τ_T составляет $\sim 2,9 \cdot 10^{-10}$ сек, что значительно меньше постоянной времени разрядки конденсатора. Исходя из данной оценки, можно пренебречь временной составляющей уравнения теплопроводности и считать процесс квазистационарным. Решение стационарной задачи теплопроводности в цилиндрических координатах имеет вид (3.3) [107].

$$\Delta T = \frac{4P_v h^2}{K\pi^3} \sum_{m=0}^{\infty} \varphi_m(x) \sin \left[\frac{(2m+1)\pi z}{h} \right], \quad (3.3)$$

где P_v – суммарная мощность, выделяемая в канале, h – толщина пленки. $\varphi(x)$ – функция координат, выраженная через модифицированные функции Бесселя (3.4).

$$\varphi_m(x) = \begin{cases} \frac{1}{(2m+1)^3} \left[1 - \frac{(2m+1)\pi z}{h} K_1 \left(\frac{(2m+1)\pi z}{h} \right) I_0 \left(\frac{(2m+1)\pi x}{h} \right) \right], & x \leq r \\ \frac{\pi r}{h(2m+1)^2} \left[I_1 \left(\frac{(2m+1)\pi z}{h} \right) K_0 \left(\frac{(2m+1)\pi x}{h} \right) \right], & x > r \end{cases}, \quad (3.4)$$

здесь r – радиус канала, I_0 , I_1 и K_0 , K_1 – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода, соответственно.

Из расчета радиального распределения температуры в момент пробоя следует, что температура вблизи канала значительно превышает температуру плавления оксида кремния (1720°C). В действительности, температура в канале не будет превышать температуру плавления, поскольку после её достижения мощность, выделяемая в канале, тратится на процессы плавления и термической декомпозиции оксида кремния.

Интегральное уравнение теплового баланса для данной задачи может быть записано в виде (3.5).

$$Q = Q_t + Q_{\Delta T} + Q_{melt} + Q_{red}, \quad (3.5)$$

где Q_t – энергия, затрачиваемая на нагрев материала до температуры плавления, $Q_{\Delta T}$ – потери связанные с теплопередачей, Q_{melt} , Q_{red} – энергии, идущие на процессы плавления и декомпозиции оксида кремния, соответственно. Определяя (3.6)

$$Q_{melt} = m \frac{L_f}{M_{mol}}, Q_{red} = m \frac{E_{Rmol}}{M_{mol}}, Q_t = mc\Delta T, \quad (3.6)$$

где $M_{mol} = 60$ г/моль – молярная масса SiO_2 , $\Delta T = 1700$ К – разница между температурой плавления оксида кремния и комнатной температурой, $L_f = 8.54$ Дж/г – удельная теплота плавления SiO_2 , $E_{Rmol} = 1267$ кДж/моль – энергия разрыва химических связей оксида,

соответствующая уравнению диссоциации: $\text{SiO}_2 = \text{Si} + 2\text{O}$ [108], интегральное уравнение теплового баланса можно записать в виде (3.7).

$$Q - Q_{\Delta T} = \gamma_{\text{SiO}_2} v \left(\frac{L_f + E_{Rmol} + c\Delta T}{M_{mol}} \right), Q_{\Delta T} = \frac{2\pi k h \Delta T}{\ln(d_1/d_2)}, \quad (3.7)$$

Тепловые потери Q_t можно оценить, исходя из уравнения Фурье. Здесь d_1 и d_2 – радиусы цилиндрических поверхностей, между которыми температура изменяется на ΔT . Значение внутреннего радиуса определяется размерами первоначального канала пробоя ($d_1 = 5$ нм). В качестве радиуса, на котором температура падает до комнатной, использовался радиус температурной модификации оксида [109].

В случаях наличия большого градиента температуры, значение коэффициента теплопроводности, как правило, берется для усредненной температуры (1150К). При интерполяции ближайших значений, приведенных в [108], было получено значение $k = 7,8 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К).

Энергия, выделяемая в канале при формовке, составляет $Q = P_v \cdot \tau_0 / v = 7,5 \cdot 10^{-10}$ Дж. Беря во внимание цилиндрическую форму канала расплава длиной h , радиус кремниевого канала, образовавшегося в результате пробоя пленки, R_f можно выразить в виде (3.8) [109].

$$R_f = \sqrt{\frac{Q - Q_t}{\pi h \gamma \left(\frac{L_f + E_{Rmol} + c\Delta T}{M_{mol}} \right)}}, \quad (3.8)$$

при этом R_f составляет ~ 40 нм.

После пробоя слоя диоксида кремния сопротивление структуры составляет более 10^6 Ом. Сопротивление канала пробоя при известных значениях проводимости кремниевой подложки (4 Ом·см), толщины оксидной пленки, и радиуса кремниевого канала R_f будет составлять ~ $8,5 \cdot 10^5$ Ом. Данный факт указывает на то, что сопротивление структуры после пробоя SiO_2 обуславливается не сопротивлением кремниевого канала, а неким последовательным сопротивлением.

Из вышесказанного следует вывод, что в результате пробоя пленки диоксида кремния происходит плавление материала и восстановление оксида с образованием кремниевого канала в пленке диоксида кремния. В этом случае сопротивление структуры может определяться последовательным сопротивлением слоя диоксида ванадия.

Локальный рост температуры в процессе формовки также может влиять на состав, структуру и электрофизические свойства других компонентов структуры. Поэтому рассмотрим далее пространственное распределение температуры в момент формовки. В частности, нас, в

первую очередь, будет интересоваться нормальное к основанию кремниевого канала распределение температуры. Для оценки подобного распределения температур по толщине структуры рассмотрим одномерную задачу теплопроводности (3.9).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (3.9)$$

Для нахождения распределения температур по толщине пленки диоксида ванадия в первом приближении решим данную задачу для полубесконечной среды ($\chi_{\text{VO}_2} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ [110]) при условии, что температура в начальной точке постоянна и совпадает с температурой плавления оксида кремния (1720°C). В данном случае решение выглядит как (3.10) [122].

$$T = T_{\text{melt}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\chi t}}\right), \operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta, \quad (3.10)$$

где $\operatorname{erfc}(z)$ – дополнительная функция ошибок.

В момент времени $t = \tau_0$ в точке $x = h$ (толщина пленки оксида ванадия) температура равна $\sim 1560^\circ\text{C}$. Таким образом, градиент температур по толщине пленки оксида ванадия мал по сравнению с абсолютным значением температуры, и в первом приближении можно считать, что за время разрядки конденсатора температура оксида ванадия постоянна и равна среднему значению температуры в пленке $T_{\text{cp}} = 1640^\circ\text{C}$.

Коэффициент диффузии кислорода в оксидной пленке можно определить, исходя из соотношения (3.11).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (3.11)$$

где $E_a = 255 \text{ кДж/моль}$ – энергия активации диффузии кислорода в диоксиде ванадия, $D_0 = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$ [110], R – универсальная газовая постоянная. При температуре $T = 1640^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии $D = 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

Часть кислорода в атомарном состоянии может диффундировать в сторону контактов, где-либо проходить в металлический слой контакта, либо образовывать на границе молекулярный O_2 , образуя газовые вздутия, наблюдаемые в результате формовки. Исходя из решенной одномерной задачи теплопроводности, можно сделать вывод, что температура в металлическом контакте уже существенно отличается от температуры плавления диэлектрической пленки за счет большого коэффициента температуропроводности металла и составляет $\sim 1000^\circ\text{C}$. При этом для Au $E_a = 46 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 2,72 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент диффузии атомарного кислорода $D = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно [110].

Рассмотрим одномерную задачу диффузии в полубесконечной композитной среде, состоящей из тонкого слоя $-h < x < 0$ (пленка оксида ванадия) и полубесконечной области $0 < x < \infty$ (металлический контакт) с коэффициентами диффузии кислорода D_1 и D_2 . Граничными условиями в данной задаче будут являться (равенство концентраций и потоков на границе раздела) (3.12)

$$\begin{aligned} c_1 &= c_2, x = h \\ D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} &= D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}, x = h, \end{aligned} \quad (3.12)$$

Концентрацию кислорода можно выразить через степень окисления ванадия (значение x в VO_x), которая в диоксиде ванадия составляет 2,0. Начальная концентрация в композитной среде $c_0 = 2,0$ при $0 \leq x \leq h$, и равна нулю при $x > h$. Решение данной задачи выглядит следующим образом (3.13) [108]:

$$c(x,t) = \begin{cases} \frac{c_0}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n (\alpha + 1) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right), 0 < x < h \\ \frac{kc_0}{k+1} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right), x > h \end{cases} \quad (3.13)$$

где $k = (D_1/D_2)^{1/2}$, $\alpha = 1 - k/1 + k$. Среднюю степень окисления можно определить интегрированием по толщине. На момент времени τ_0 она составляет 2,03 атомов кислорода на один атом ванадия.

Таким образом, в результате формовки происходит перераспределение кислорода в системе, в результате чего пленка представляет собой частично оксид ванадия с низшими степенями окисления. Среднее значение стехиометрического соотношения, распределенного по толщине пленки, составляет $\sim 2,03$ атомов кислорода на один атом ванадия, следовательно, в первом приближении оксид можно считать нестехиометричным диоксидом ванадия.

После формовки SiO_2 структура находится в состоянии, сопротивление которого при малых напряжениях до режима насыщения определяется последовательным сопротивлением, в роли которого может выступать слой оксида ванадия. Сопротивление слоя VO_2 во многом определяется размерами кремниевого канала. Для оценки сопротивления слоя, взяв значение удельного сопротивления для VO_2 при температуре близкой к комнатной (10 Ом·см) [5] в полупроводниковой фазе, а площадь равной площади канала ($R_f = 40$ нм), получим $R \sim 2 \cdot 10^6$ Ом, что соответствует экспериментальным данным (рисунок 3.9).

Вторая стадия формовки позволяет рассматривать ее как пробой в диоксиде ванадия, в результате которого в матрице оксида образуется канал проводимости, состоящий из

отличающегося по фазовому составу от исходного диоксида ванадия за счет инъекции кислорода из SiO_2 (после формовки слоя SiO_2).

Для описания процессов, происходящих в результате резистивного переключения между НС и ВС в диоксиде ванадия, используем модель предложенную в [5,37].

При обычных температурах (290-310 К) эффект переключения хорошо описывается моделью критической температуры [5,37]. В этой модели при достижении критического тока I_{th} , проходящего через структуру, происходит джоулев разогрев токового канала до температуры прямого фазового перехода металл-полупроводник (ФПМП) $T_r \sim 340$ К, вследствие чего проводимость канала резко возрастает, а величина установившегося тока I определяется напряжением внешнего источника и ограничительным сопротивлением. При снижении I до тока поддержания I_h , канал остывает до температуры обратного ФПМП $T_t' \sim 320-338$ К ($T_t' < T_t$ из-за гистерезиса [5]), и структура переходит в высокоомное состояние. Управление переключением заключается в переводе структуры из «включенного» состояния, когда динамическая ВАХ имеет S-образный вид, в «выключенное», когда переключение на ВАХ отсутствует. Механизм управления переключением заключается в пространственном перераспределении переменного тока в структуре (за счет изменения внутренней емкости структуры) таким образом, что во «включенном» состоянии амплитуда тока через VO_2 -канал выше I_{th} , а в «выключенном» ниже I_{th} .

Для численных расчетов была выбрана структура Si-SiO₂-VO₂ с толщиной диоксида ванадия $d=80$ нм, в качестве верхних электродов использовались напыленные золотые контакты радиусом $r=50$ мкм. Как видно из рисунка 3.8 в результате формовки происходит скачкообразное изменение сопротивления структуры $R_{исх}/R_{н.с} \sim 10^2$ (кривые II-III), вольтамперная характеристика после формовки (кривая III) включает участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Для оценки время электрического переключения t_s , проведем следующие расчеты. Как показано в [23] время развития ФПМП составляет менее 10^{-13} с. Поэтому основной вклад в t_s при тепловом механизме переключения будет давать время (τ – постоянная теплосброса) остывания канала до T_t' . Если представить канал в виде прямоугольного стержня с длиной l , и металлическими контактами на концах, имеющими постоянную температуру окружающей среды T_0 , то, при учете остывания только через контакты не трудно показать, используя решение уравнения теплопроводности для конечного стержня [111], что выражение для оценки τ выглядит в виде (3.14)

$$u(x, t) = A + \frac{(B-A)}{l} + \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{-\frac{k^2 \pi^2 a^2 t}{l^2}} \sin\left(\frac{k \pi x}{l}\right), \quad (3.14)$$

где $u(x, t)$ – распределение температуры в любой момент времени, A – температура в точке $x = 0$, B – температура в точке $x = l$, $a^2 = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}$, C_k – коэффициенты (3.15):

$$C_k = \frac{2}{l} \int_0^l \left(\phi(x) - \left(A + \frac{B-A}{l} x \right) \right) \sin\left(\frac{k \pi x}{l}\right) dx, \quad (3.15)$$

где $\phi(x)$ – начальное распределение температуры.

Примем $A=B=T_0$, $\phi(x) = T_t$. Тогда (3.15) принимает вид (3.16):

$$C_k = \frac{2(T_t - T_0)}{k \pi} (1 - (-1)^k), \quad (3.16)$$

Отсюда $C_1 = \frac{4 \cdot (T_t - T_0)}{\pi}$, $C_2 = 0$, $C_3 = \frac{4 \cdot (T_t - T_0)}{3\pi}$. Ограничиваясь двумя первыми

элементами ряда (3.14) $k = 1, 2$ для $u(x, t)$ получим:

$$u(x, t) \approx T_0 + \frac{4(T_t - T_0)}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 a^2 t}{l^2}} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right), \quad (3.17)$$

из (3.17) получаем величину оценки постоянной теплосброся τ , т. е. время, за которое разность температур спадет в e раз от максимального значения.

$$\tau = \frac{l^2 c \rho}{\pi^2 \lambda}, \quad (3.18)$$

где c , ρ , λ – удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность VO_2 в металлической фазе соответственно. Подставив $c \sim 770 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\rho = 4340 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $\lambda = 9,8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [108], предполагая $l = 80 \text{ нм}$, получим величину $\tau \approx 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Времена переключения $\sim 10^{-9} \text{ с}$ $l \sim 100 \text{ нм}$ в сэндвич конфигурации переключателя были экспериментально зафиксированы в работе [109].

Из измеренных в ходе эксперимента значений сопротивления структуры после формовки можно оценить радиус канала (3.19)

$$r = \sqrt{\frac{\rho l}{\pi R}}, \quad (3.19)$$

где R – сопротивление, l – длина канала, ρ – удельное электрическое сопротивление.

В первом приближении длина канала равна толщине полученных пленок $l = d = 80 \text{ нм}$. Предполагая, что канал состоит из чистого диоксида ванадия с $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, радиус канала с

сопротивлением $R = 2 \cdot 10^6$ Ом (при этом пренебрегаем сопротивлением уже сформированного канала Si в SiO_2) составляет $r = 36$ нм (сопоставим с радиусом канала в SiO_2).

Образованный канал проводимости становится доминантным участком для протекания тока и в результате претерпевает джоулев нагрев. Для оценки данного процесса будем учитывать плотность мощности прямого нагрева протекающим током (3.20).

$$P_{дж} = I_c V_c / v, \quad (3.20)$$

где v – это объем домена (в первом приближении локальную область пробоя можно представить в виде цилиндра с высотой, равной толщине диэлектрикам), I_c , V_c – ток и напряжение на структуре. Считая токовый шнур цилиндром радиуса $r = 36$ нм и высотой, равной толщине пленки $d = 80$ нм, напряжение формовки $V_c = 8$ В и $I_c = 5 \cdot 10^{-5}$ А, получим $P_{дж} = 1,22 \cdot 10^{12}$ Вт·см⁻³.

Температуру, на которую нагреется пленка диоксида ванадия во время переключения, можно рассчитать из соотношения теплового баланса в предположении, что вся выделяющаяся за данный интервал времени энергия идет на нагревание канала объемом v .

$$\Delta T = \frac{t P_{дж}}{c \rho}, \quad (3.21)$$

Зная толщину d , теплоёмкость $c = 770$ Дж/кг·К (среднее в диапазоне температур 300-340 К), плотность $\rho = 4340$ г/см³ [37] диоксида ванадия и время переключения $t = 2,2 \cdot 10^{-10}$ из (3.21) получим $\Delta T \approx 77$ К. При исходной температуре равной комнатной (300 К) нагрев на ΔT приводит к фазовому переходу диоксида ванадия в канале из полупроводникового в металлическое состояние, чем и обуславливается перевод структуры из НС в ВС.

3.2 Зависимость свойств нанонитей оксида ванадия от условий синтеза

В данном разделе представлены исследования влияния условий синтеза на параметры нанонитей оксида ванадия. Приближенное численное моделирование условий формирования нанонитей произведено в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью, описанных в литературном обзоре. Синтез нанонитей осуществлен методом электроспиннинга, описанным в разделе 2.2. В данной части работы представлены исследования влияния концентрации полимера, скорости подачи жидкости, разности потенциалов и расстояния между иглой и подложкой на качественные (отсутствие дефектов, капель) и количественные (диаметр и длина) характеристики нанонитей.

Процесс формирования нити при электроспиннинге можно разделить на три стадии: формирование струи жидкого раствора в сопле иглы шприца; дрейф, расщепление и отверждение струи; формирование волокнистого слоя на подложке.

Условия существования стационарной струи капельной вязкой жидкости связаны с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от иглы заряженной сферической капли и могут быть выражены в виде (3.22) [85].

$$\begin{cases} \frac{9v^2 Eu_c}{\xi We_c} + \frac{\xi^2}{Fr_c We_c} = 1 \\ \frac{9\xi^2 Eu_c}{4 We_c} + \frac{4\xi^3}{9 Fr_c We_c} = 1, \\ \frac{9\pi b Fr_c}{Re_c} = (\xi^2 - v^2)^2 \end{cases} \quad (3.22)$$

где $Eu_c = (\pi^2 E^2 r_c^4) / (4\rho Q^2)$ – критерий Эйлера, $We_c = (2\pi^2 \alpha r_c^3) / (\rho Q^2)$ – критерий Вебера, $Fr_c = Q^2 / (2\pi^2 r_c^3 g)$ – критерий Фруда, $Re = (2\rho Q) / (\pi r_c \eta)$ – критерий Рейнольдса, $\xi = r^* / r_c$, $v = x / r_c$, E – напряженность электрического поля между иглой шприца и подложкой, r_c – внешний радиус иглы шприца, ρ – плотность жидкости, Q – объемный расход жидкости, α – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, g – гравитационная постоянная, η – вязкость, r^* – радиус капли, при котором наступает баланс электрического, гравитационного и поверхностного давлений, x – расстояние от сопла иглы до центра капли. При допущении, что $\xi < 10$, $Eu_c / We_c > 1/9$, $r_c < 1$ мм, а для жидкостей с $\alpha > 10^{-2}$ Н/м $Fr_c We_c > 1$, можно преобразовать (3.22) к более простому виду (3.23).

$$\frac{45\pi Eu_c Fr_c}{We_c Re_c} = 1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{We_c}{Eu_c}}, \quad (3.23)$$

Вторая стадия электроспиннинга, включающая в себя расщепление струи жидкости, является важной компонентой процесса. Расщепление струи позволяет формировать нанонити при меньших деформационных нагрузках и формирует спектр радиусов генерируемых волокон. Необходимым условием расщепления струи является превышение электрического давления на поверхности струи над капиллярным (3.24) [85].

$$\frac{\pi^{1/6} \rho Q^2}{2,8 \varepsilon_0 V_c \alpha^{1/2}} \left(\frac{\gamma}{\varepsilon} \right)^{5/6} > 1, \quad (3.24)$$

где V_c – электрическое напряжение на сопле, γ – электропроводность жидкости, ε – диэлектрическая проницаемость жидкости, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

На финальном этапе электроспиннинга происходят фазовые превращения, включающие в себя молекулярную диффузию растворителя к поверхности нити, испарение

растворителя, образование твердой фазы волокнообразующего полимера. Определение оптимальных параметров тепломассообменных процессов (соотношение между разностью потенциалов и расстоянием между иглой и подложкой) происходило эмпирически.

Границы перехода капельного течения в струйное можно упрощенно представить графически в безразмерных координатах $X=4\pi Fr_c/Re_c$ и $Y=(3/2)(Eu_c/We_c)^{1/2}$ (рисунок 3.15). Границы имеют сложный характер. 1 – область существования стационарных струй, 2 – область нестационарных струй, 3 – область капельного течения.

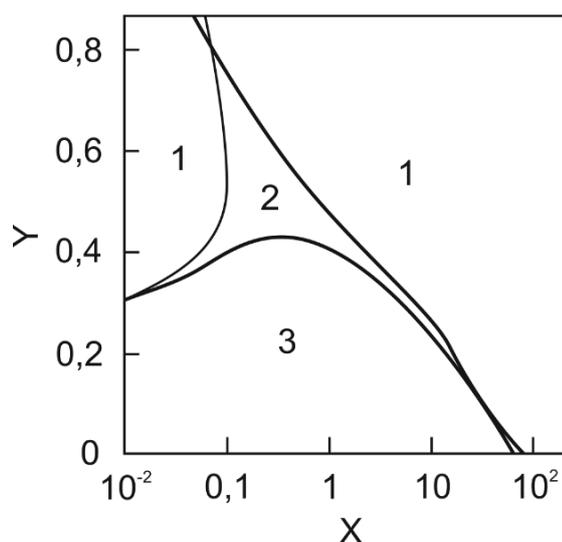


Рисунок 3.15 — Области существования стационарных струй в процессе электроспиннинга.
1 – область существования стационарных струй, 2 – область нестационарных струй,
3 – область капельного течения.

На основании численных расчетов для синтезирования нитей оксида ванадия применены следующие параметры: смесь раствора ($VO(acac)_2$) с PVP с соотношениями по массе от 1:0,5 до 1:3,5 ($\rho=1,02-1,29$ г/см³, $\eta = 0,12-0,40$ Па·с, $\alpha = 0,039-0,058$ Н/м, $\epsilon \approx 14$, $\gamma \approx 6,8 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹), скорость подачи раствора (W) 0,05-0,5 мл/ч, расстояние от сопла иглы шприца до подложки (L) 6-15 см, разность потенциалов ($\Delta\phi$) между ними 10-20 кВ. Для проверки соответствия теории и эксперимента параметры синтеза нитей выбраны таким образом, чтобы включать в себя области как попадающие, так и выходящие за пределы критериев, описанных выше (3.22)-(3.24).

Экспериментальная зависимость среднего диаметра полученных нитей при $\Delta\phi=15$ кВ, $L=10$ см и $W=0,25$ мл/ч от концентрации полимера представлена на рисунке 3.16. Следует отметить, что в процессе расщепления струи разброс диаметров нитей может достигать значений до ± 400 нм.

При малых концентрациях полимера (участок 1 и 2, рисунок 3.16) образование нанонитей практически не происходило или происходило с большими дефектами в виде капель (область 3, рисунок 3.15). Варьирование разности потенциалов и расстояния между иглой шприца и подложкой к уменьшению дефектов не привело. Дальнейшее увеличение концентрации полимера (участок 3-5, рисунок 3.16) способствует уменьшению дефектов и улучшению качества синтезируемых нанонитей (переход в область 1, рисунок 3.15).

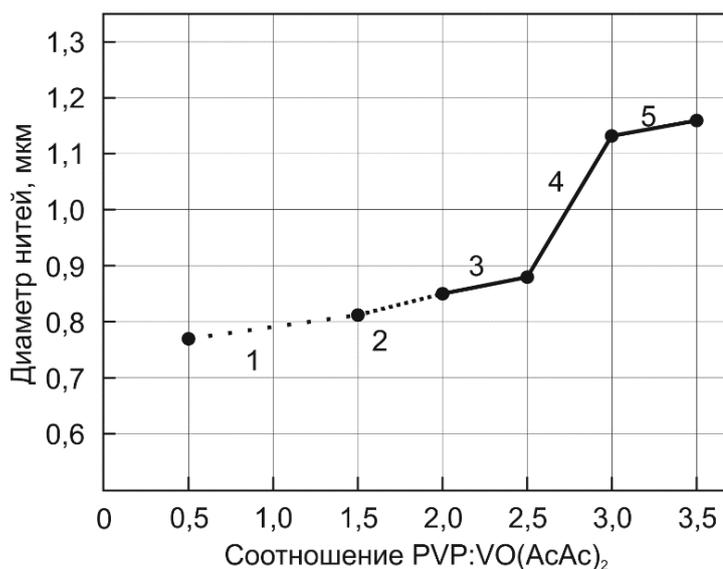


Рисунок 3.16 — Влияние соотношения PVP и раствора VO(AcAc)₂ на максимальный диаметр синтезируемых нитей.

Также с ростом концентрации PVP наблюдается видимое увеличение длины нитей. В связи с тем, что нанонити оседают на подложку не линейно, провести измерения их длины возможно только приблизительно.

Увеличение диаметра и уменьшение длины нитей объясняется тем, что повышение вязкости приводит к росту энергетических потерь в жидкой струе при ее растяжении.

При соотношении PVP:VO(AcAc)₂>2,5:1 происходит резкий скачок диаметра синтезируемых нитей (участок 4-5, рисунок 3.16). Это объясняется тем, что при такой концентрации полимера (граница между 1 и 2, рисунок 3.15), расщепления струи не происходит (не выполняется условие (3.24)), и вместо нанонитей начинают образовываться нанотрубки. При PVP:VO(AcAc)₂>3,5:1 полимер начинает застывать в игле шприца, и процесс электроспиннинга останавливается.

Изображения нанонитей, полученных при концентрациях полимера 1,5:1 и 3,0:1 представлены на рисунке 3.17 и рисунке 3.18 соответственно.

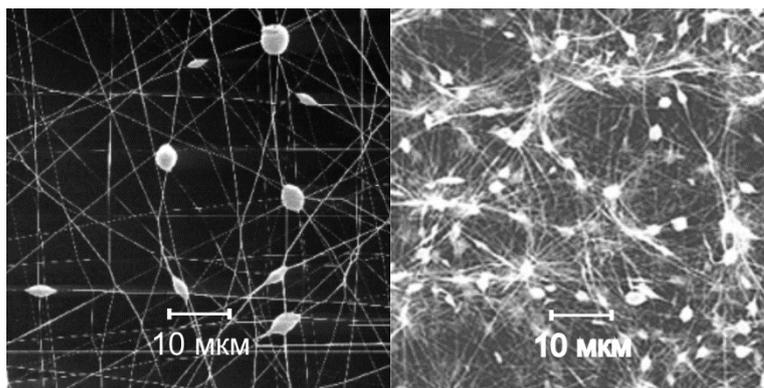


Рисунок 3.17 — Фотографии нанонитей, полученных при соотношении $PVP:VO(AcAc)_2=1,5:1$. На изображениях видны дефекты в виде капель.

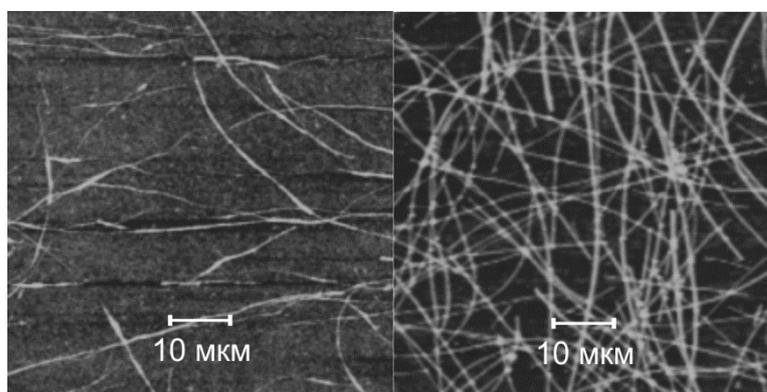


Рисунок 3.18 — Фотографии нанотрубок, полученных при соотношении $PVP:VO(AcAc)_2=3:1$.

После определения оптимальных соотношений между раствором ацетилацетонатаванадила и полимером было проведено исследование влияния скорости подачи раствора из шприца на процесс синтеза нановолокон.

Зависимости диаметра волокон от скорости подачи при разных концентрациях раствора представлены на рисунке 3.19.

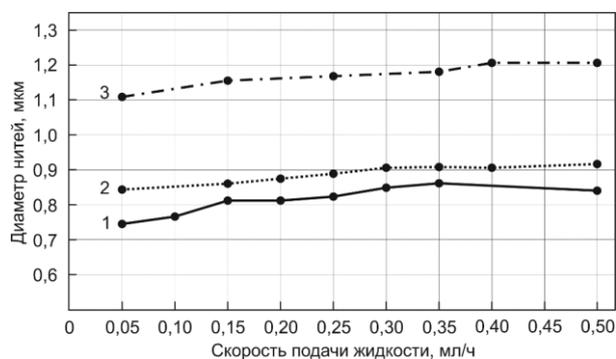


Рисунок 3.19 — Зависимость диаметра нитей от скорости подачи жидкости при различных концентрациях полимера. 1 – $PVP:VO(AcAc)_2=2,0:1$; 2 – $PVP:VO(AcAc)_2 = 2,5:1$; 3 – $PVP:VO(AcAc)_2 = 3,0:1$.

Как видно из графика (рисунок 3.19), скорость подачи раствора слабо влияет на диаметр нитей. Однако следует отметить, что при скоростях 0,05-0,15 мл/ч раствор застывает в игле шприца, что сильно отражается на процессе электроспиннинга; а при скоростях 0,40-0,50 на подложке начинают образовываться дефекты в виде капель (переход из 1 в 3, рисунок 3.15).

Также эксперимент показывает, что с увеличением скорости подачи раствора существенно сокращается длина синтезируемых нитей. В среднем разница между длинами структур при скоростях 0,15 мл/ч и 0,60 мл/ч составляет примерно 60%.

Изменение разности потенциалов между иглой шприца и подложкой в пределах критериев (3.22) не оказывает сильного влияния на качественные или количественные характеристики синтезируемых нанонитей. Но при разности потенциалов, меньшей 8 кВ, образование нитей не происходит, а наблюдается эффект электрораспыления (область 3, рисунок 3.15). При больших значениях напряженности поля происходит сильное разбрызгивание волокон, и велика вероятность пробоя между иглой и подложкой.

Разность потенциалов задает расстояние, на котором следует расположить иглу от подложки. При малых расстояниях и разности потенциалов синтезируемые нанонити не успевают застыть в процессе своего движения к подложке, что приводит к комкованию нанонитей и образованию дефектов.

Зависимость минимального расстояния, при котором нет дефектов, от разности потенциалов между иглой и подложкой при разных концентрациях полимера представлена на рисунке 3.20.

Из графика (рисунок 3.20) видно, что чем выше концентрация полимера, а, следовательно, и вязкость раствора, тем дальше от подложки необходимо расположить иглу шприца.

При синтезировании нанонитей из ацетилацетоната ванадила оптимальное значение разности потенциалов между иглой и подложкой составляет 15 кВ. При больших потенциалах происходит сильное разбрызгивание раствора и большое число нитей не попадает на подложку. При меньших потенциалах чаще возникают дефекты.

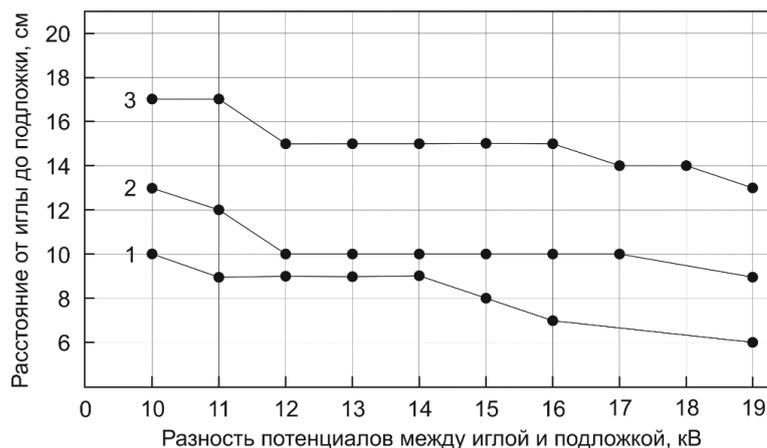


Рисунок 3.20 — Зависимость расстояния от разности потенциалов между иглой шприца и подложкой. 1 – PVP:VO(AcAc)₂=2,0:1; 2 – PVP:VO(AcAc)₂ = 2,5:1; 3 – PVP:VO(AcAc)₂ = 3,0:1.

После процесса электроспиннинга и непосредственного синтеза нитей для удаления полимера производится их отжиг. Отжиг нитей происходит в муфельной печи в атмосфере влажного азота. После термической обработки диаметр волокон составляет от 80 до 600 нм и зависит от продолжительности и температуры отжига. РФА отожженных в течение 60 минут при температуре 500°C нанонитей (рисунок 3.21) свидетельствуют о полном удалении полимера и образовании фаз V₂O₅.

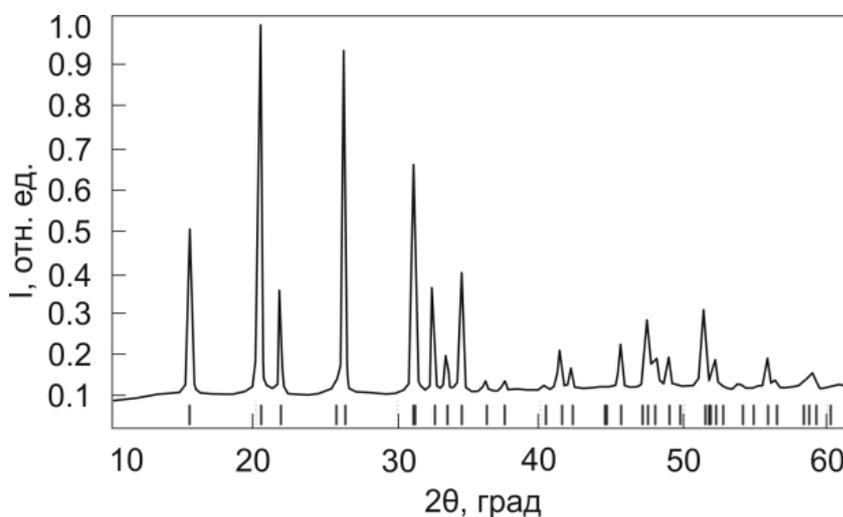


Рисунок 3.21 — Дифрактограмма отожженных в течение часа при T=500°C нанонитей, полученных при соотношении PVP:VO(AcAc)₂=2:1. Штрихами показаны Брегговские позиции для V₂O₅ с параметрами решетки a= 11,4800Å, b= 4,3600Å, c= 3,5500Å.

Для измерения ВАХ используется непроводящий материал (ситалл) с нанесенными через трафарет методом магнетронного напыления золотыми подводящими контактами (рисунок 3.22).

ВАХ отожженных структур с различной концентрацией полимера представлены на рисунке 3.23 и рисунке 3.24. На графиках видно, что фазовый переход в нитях наблюдается только при определенных режимах отжига ($T \geq 450^\circ\text{C}$, время отжига ≥ 60 минут). Фазовый переход в отожженных нитях происходит под воздействием джоулева нагрева протекающим через структуру током.

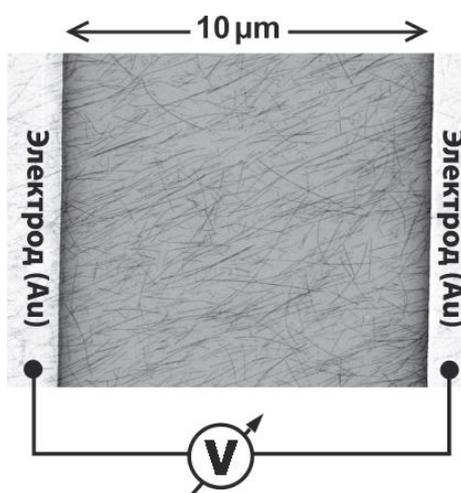


Рисунок 3.22 — Изображение расположения контактов и нитей для измерения вольтамперных характеристик.

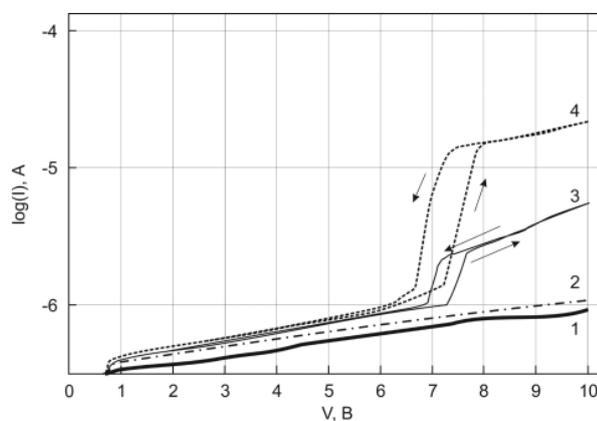


Рисунок 3.23 — Вольтамперная характеристика отожженных нанонитей ($\text{PVP:VO(AcAc)}_2=2,0:1$) при разных режимах отжига. 1 – $T=400^\circ\text{C}$ в течение 40 минут, 2 – $T=450^\circ\text{C}$ в течение 40 минут, 3 – $T=450^\circ\text{C}$ в течение 60 минут, 4 – $T=500^\circ\text{C}$ в течение 60 минут и $T=600^\circ\text{C}$ в течение 10 минут.

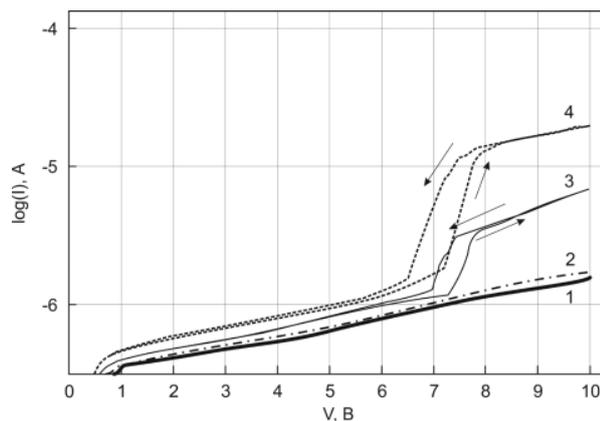


Рисунок 3.24 — Вольтамперная характеристика отожженных нанотрубок ($PVP:VO(AcAc)_2=3,0:1$) при разных режимах отжига. 1 – $T=400^{\circ}C$ в течение 30 минут, 2 – $T=450^{\circ}C$ в течение 30 минут, 3 – $T=450^{\circ}C$ в течение 40 минут, 4 – $T=500^{\circ}C$ в течение 40 минут и $T=600$ в течение 10 минут.

Из графиков (рисунок 3.23, рисунок 3.24) видно, что с ростом температуры и времени отжига увеличивается проводимость нитей. Это связано с тем, что при долгом термическом воздействии полимер из нитей удаляется.

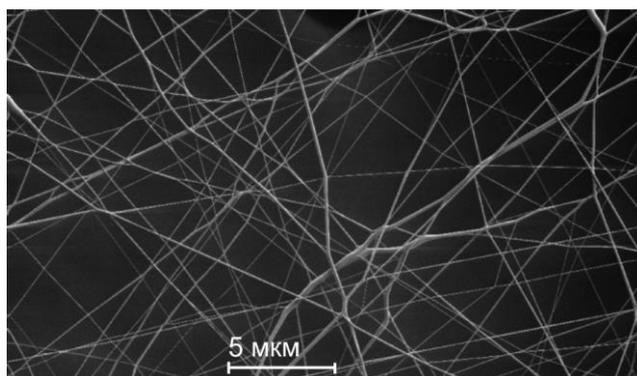


Рисунок 3.25 — Изображение нанонитей после отжига.

Экспериментальные исследования хорошо согласуются со смоделированными критериями формирования нанонитей и показывают, что наилучшее качество нанонитей достигается при следующих условиях: соотношении полимер-ацетилацетонатванадила в диапазоне от 2,5:1 до 3:1, расстоянии от иглы до подложки 10-15 см, разность потенциалов – 15 кВ, скорость подачи раствора 0,25 мл/ч, отжиг в атмосфере влажного азота при температуре $T=500^{\circ}C$ в течение 60 минут с последующим нагревом до $T=600^{\circ}C$ в течение 10 минут (рисунок 3.25).

3.3 Выводы

Предложенный химический ацетилацетонатный метод синтеза диоксида ванадия позволяет получать однородные пленки и нанонити высокого качества. Существует возможность варьирования величины скачка сопротивления и петли гистерезиса ФПМП. Также, важность полученных результатов заключается в том, что данные образцы получены в «мягком» режиме термообработки – при умеренной температуре (550°C) и за короткое время отжига ($t = 1$ ч). Величина скачка при ФПМП более двух порядков вполне достаточна для реализации различных электронных устройств. Изучение сэндвич-структур вида Me-Ox-Si на основе VO_2 позволяет сделать вывод о возможности использования данного материала при изготовлении однократно-записываемых элементов памяти, в том числе и на гибких подложках (рисунок 3.26).

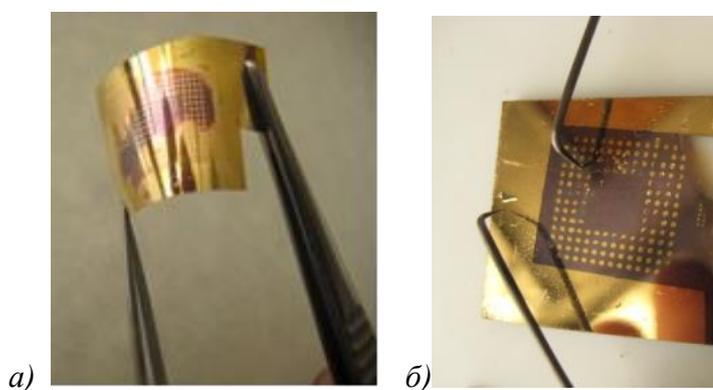


Рисунок 3.26 — Фотографии сэндвич-структур на каптоне (а) и стекле (б).

Предложенная методика получения нанонитей оксидов ванадия из ацетилацетатаванадила позволяет изготовить одномерные наноструктуры, обладающие хорошими морфологическими характеристиками. А именно такие материалы являются наиболее перспективными и удобными для конструирования и сборки устройств нанoeлектроники.

4 ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

В данной главе представлены результаты исследования оптических и электрических параметров электрохромной ячейки на основе оксида вольфрама. Технология изготовления ячейки описана в разделе 2.3.

Конструкция оптической ячейки с применением твердых полимерных электролитов является неразборной. Влияние вида электролита на физические характеристики ячейки также рассмотрены в данном разделе.

Ранее в разделе 1.4 были определены количественные показатели для сравнения электрохромных материалов. Данные параметры также применимы для измерения физических характеристик электрохромного устройства в целом. Наиболее важными из них являются: контрастность, время отклика, время жизни, эффективность переключения и энергопотребление.

4.1 Фотоэлектрохимические характеристики оптической ячейки

На рисунке 4.1 представлена типичная циклическая вольтамперная характеристика, измеренная на полученном лабораторном образце оптической структуры. Толщина рабочего слоя – 80 мкм, соотношение электрохромный компонент/электролит 1:10. В связи с тем, что потребляемый ток зависит от размеров устройства, здесь и далее вольтамперные характеристики представлены в пересчете на единицу площади, покрытой электрохромным слоем. На рисунке 4.1 и рисунке 4.3 отображены второй и сотысячный цикл переключения, представляющие периоды начала активации и деградации электрохромного слоя соответственно. Напряжение изменяется в диапазоне от 0 В до 65 В при скорости изменения напряжения 0,1 В/с. Такой диапазон напряжения выбран для того, чтобы избежать побочных реакций, связанных с присутствием ионов кислорода и водорода. Также на рисунке 4.3 и рисунке 4.4 отображено изменение коэффициента пропускания света на длине волны, равной 630нм, в течение второго и сотысячного цикла переключения.

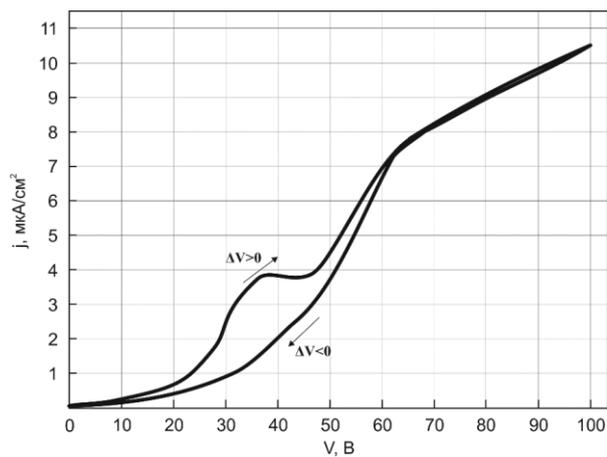


Рисунок 4.1 — Вольтамперная характеристика оптической ячейки первого цикла переключения. Стрелками обозначены рост и спад напряжения.

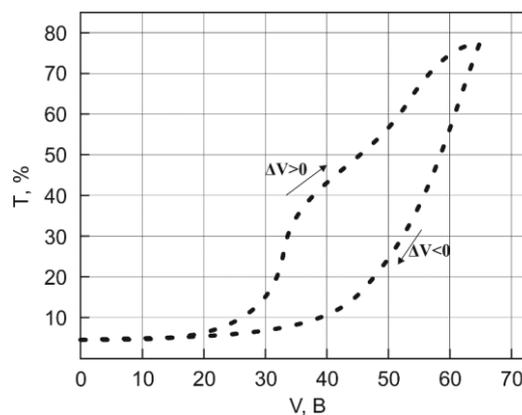


Рисунок 4.2 — Зависимость коэффициента пропускания на длине волны 630 нм от напряжения на втором цикле переключения. Стрелками обозначены рост и спад напряжения.

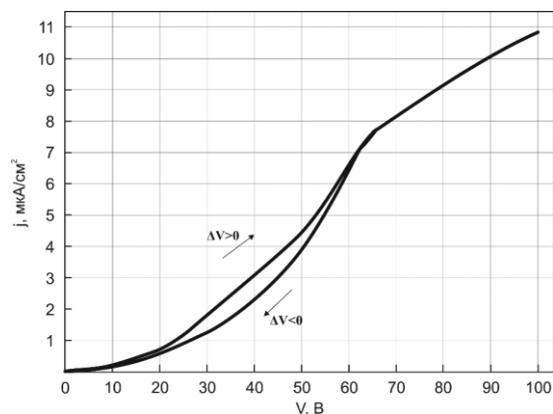


Рисунок 4.3 — Вольтамперная характеристика оптической ячейки стотысячного цикла переключения. Стрелками обозначены рост и спад напряжения.

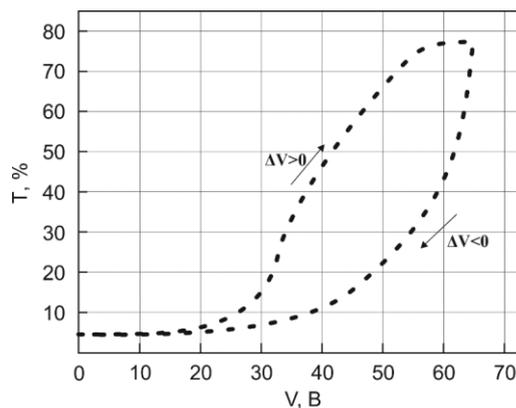


Рисунок 4.4 — Зависимость коэффициента пропускания на длине волны 630 нм от напряжения на стотысячном цикле переключения. Стрелками обозначены рост и спад напряжения.

В диапазоне падений напряжений от 0 В до 20 В каких-либо видов электрохимической или оптической активности не наблюдается (рисунок 4.1-рисунок 4.4). При дальнейшем повышении разности потенциалов наблюдаются два ярко выраженных пика, связанных с изменением окраски слоя. Первый, слабый, происходит при 37 В. Вторым, более выраженный, при 63 В. С увеличением числа циклов переключений происходит сдвиг пиков к более высокому потенциалу. После семидесятитысячного цикла переключения пики на вольтамперной характеристике соединяются. Наблюдение сдвигов анодных пиков свидетельствуют о том, что состав электрохромного слоя непрерывно изменяется с увеличением числа циклов.

Подобный эффект наблюдается также при других методах получения электрохромных пленок и свидетельствует [91] о процессе осаждения электронно-изолирующих молекул (вольфрам + радикал электролита).

Интенсивность пиков незначительно увеличивается примерно до трехтысячного цикла, что указывает на увеличение числа центров окраски. Затем интенсивность остается почти неизменной до 110 000 цикла переключения, после чего начинает медленно уменьшаться, что можно объяснить деградацией электрохромного слоя.

Время отклика (обесцвечивание) новой электрохромной ячейки при подаче напряжения 65 В составляет – ~150мс. Время перехода в непрозрачное состояние – ~260 мс. После 900 000 переключений контрастность ячейки падает на 50 %, при этом время отклика увеличивается до 210 мс, а время перехода в непрозрачное состояние – до 320 мс.

Изменение оптической плотности (ΔOD) связано с ионным обменом и линейно зависит от тока (j), пропущенного через ячейку (рисунок 4.5).

Количество циклов переключения для стабилизации заряда в электрохромном слое, а также стабильность электрохромного материала, зависят от параметров его нанесения

(температура отжига, количество и толщина слоев). Особенно важным является параметр толщины электрохромного слоя. Примеры зависимостей пропущенного через ячейку тока (j) при переходе в обесцвеченное состояние, а, следовательно, и изменения оптической плотности, от числа циклов переключения и толщины электрохромного слоя представлены на рисунке 4.6. На рисунке видно, что в обоих случаях время жизни электрохромного материала можно разбить на два этапа: период активации и сложный период деградации.

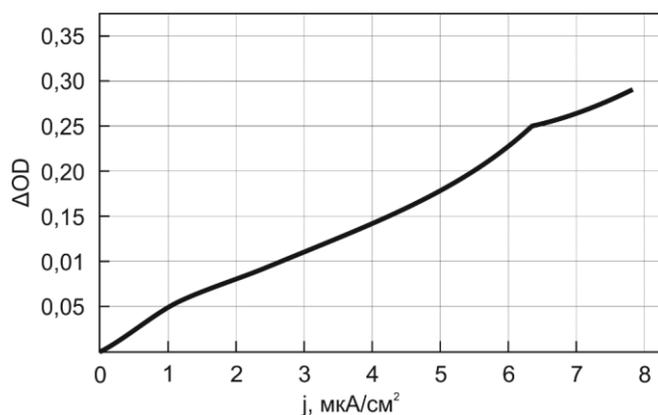


Рисунок 4.5 — Зависимость изменения оптической плотности (ΔOD) от плотности тока (j), прошедшего через оптическую ячейку.

На первом этапе после первого цикла переключения плотность тока достаточно низкая (7-10 мкА/см²). После чего с увеличением циклов переключения плотность тока (j) очень быстро возрастает и достигает своего максимума. Максимальное значение плотности тока зависит от толщины электрохромного слоя (d). При увеличении d возрастает и j , но эта зависимость не является линейной. Также с возрастанием толщины слоя увеличивается и ширина максимума, т.е. время жизни возрастает, но незначительно.

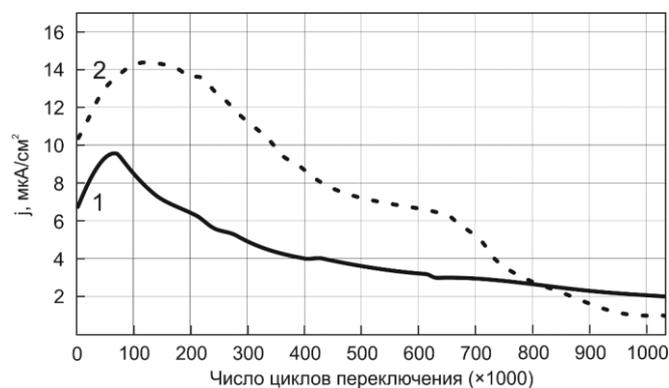


Рисунок 4.6 — Зависимость потребляемого ячейкой тока в обесцвеченном состоянии от числа циклов переключения и толщины электрохромного слоя. 1 – толщина слоя 80 мкм, 2 – толщина слоя 160 мкм.

В период деградации плотность тока (j) непрерывно уменьшается. Однако скорость уменьшения намного меньше скорости возрастания j в период активации. Тот факт, что нанесение более толстого электрохромного слоя приводит к увеличению плотности тока, указывает на то, что электрохромный процесс первоначально происходит только в очень тонких слоях на границе электрохромный слой/контакт. В дальнейшем электрохромный процесс распространяется на всю толщину слоя, при этом плотность заряда достигает своего максимального значения. Это объясняет тот факт, что достижение максимума, а затем спад плотности заряда в тонких слоях достигается быстрее. В данном случае отношение максимумов плотности тока равно 1,5, а отношение толщин – 2. Это указывает на то, что деградация инициируется уже в последней стадии периода активации.

Далее следует рассмотреть поведение электрохромного покрытия в диапазоне изменения напряжения от 65 В до 100 В. Особенности работы ячейки в таком режиме были исследованы с использованием покрытия, состоящего из одного слоя (рисунок 4.7).

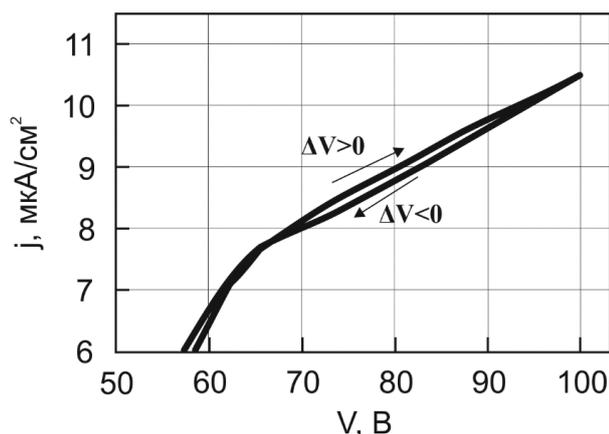


Рисунок 4.7 — Вольтамперная характеристика оптической ячейки стотысячного цикла переключения. Стрелочками обозначены рост и спад напряжения.

С ростом разности потенциалов на контактах электрохромной ячейки линейно происходит увеличение плотности тока, протекающего через ячейку. При напряжениях больше 65 В коэффициент пропускания ячейки, а, следовательно, и оптическая плотность, практически не изменяются. В таком режиме рост плотности тока объясняется проводимостью электролита.

При разности потенциалов 60 В изменение оптической плотности $\Delta OD = 0,8$. При этом ячейка находится в прозрачном состоянии. Зависимость коэффициента прозрачности от длины волны в окрашенном и обесцвеченном состоянии свежеприготовленной и деградировавшей после миллиона циклов переключения ячейки представлена на рисунке 4.8 и рисунке 4.9 соответственно.

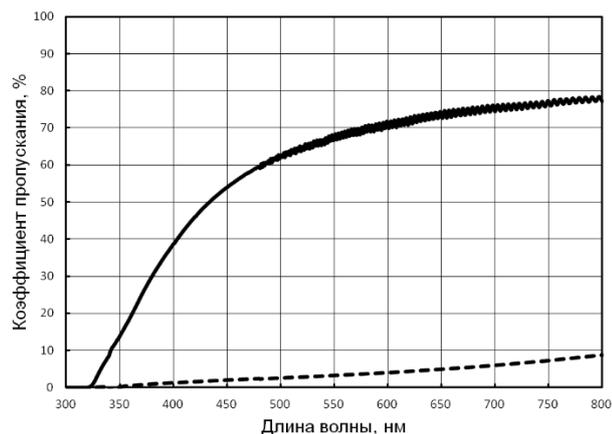


Рисунок 4.8 — Зависимость коэффициента пропускания от длины волны в окрашенном состоянии (сплошная линия) и обесцвеченном (штрих-линия) после 10 циклов переключения.

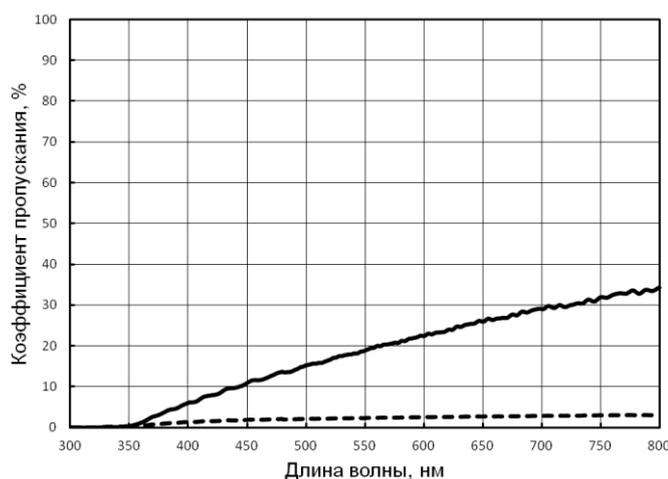


Рисунок 4.9 — Зависимость коэффициента пропускания от длины волны в окрашенном состоянии (сплошная линия) и обесцвеченном (штрих-линия) после 1 000 000 циклов переключения.

Наиболее сильно пропускная способность изменяется в инфракрасном диапазоне. Также изменение прозрачности затрагивает и ультрафиолетовый диапазон. Кривая ΔOD во всем оптическом диапазоне довольно гладкая, без резко выделяющихся пиков. Следует отметить что эффективность окраски (SE), вычисляемая по формуле (1.35), довольно высока и составляет $20,5 \text{ см}^2/\text{мКл}$ при напряжении 60 В. Зависимость контрастности (CR) от длины волны представлена на рисунке 4.10.

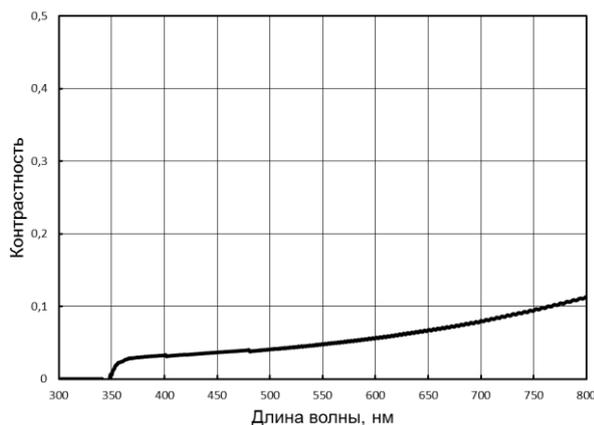


Рисунок 4.10 — Зависимость контрастности электрохромной оптической ячейки от длины волны после 100000 переключений.

4.2 Анализ влияния толщины электрохромного слоя на характеристики оптической ячейки

Толщина электрохромного покрытия определяется количеством нанесенных слоев материала. Толщина одного слоя определяется методом нанесения. При использовании золь-гель методов формирование слоев электрохромного покрытия осуществляется с помощью аэрографа. Методом подбора давления и времени пульверизации геля были определены параметры, позволяющие сформировать слой электрохромного материала в диапазоне от 20 до 100 мкм. Такие толщины слоев в процессе отжига способствуют получению качественных оксидных покрытий и быстрому удалению органических остатков геля. Соответственно, формирование более толстого покрытия (до 600 мкм) осуществляется путем многократного повторения процесса нанесения.

Для проведения анализа влияния толщины электрохромного слоя на электрические и оптические характеристики использованы стеклянные подложки с проводящими контактами из оксида олова и жидким электролитом.

Согласно экспериментам плотность тока, а, следовательно, и заряд, накапливаемый на покрытии с увеличением толщины слоя, возрастает и достигает своего максимального значения при толщине равной 60 мкм. Таким же образом ведет себя и коэффициент пропускания (рисунок 4.11).

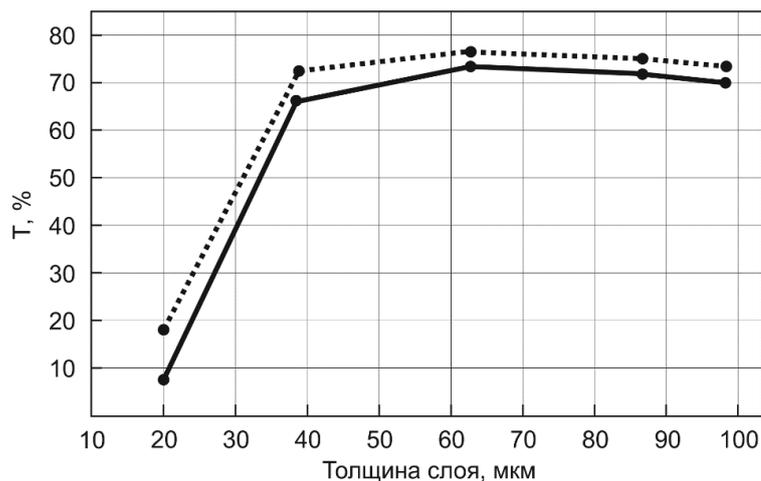


Рисунок 4.11 — Зависимость коэффициента пропускания от толщины электрохромного слоя после второго цикла переключения (сплошная линия) и пятидесятого (штрих-линия) цикла переключения. Измерения проведены при 60 В.

С увеличением числа циклов переключения наблюдается тенденция увеличения коэффициента пропускания при увеличении толщины слоя. При этом рост прекращается при толщине 60 мкм. Это также свидетельствует о том, что окрашивание слоя происходит поэтапно, и при первом цикле переключения изменяет свой цвет лишь приповерхностный слой.

Другим подтверждением поэтапного окрашивания слоя служит следующий эксперимент. Образец с нанесенным 80 мкм слоем электрохромного материала переключили из неокрашенного в окрашенное состояние 50 раз. Далее окрашенный материал был удален с помощью ватной палочки, при этом остался не затронутым неокрашенный слой материала. Дальнейшие переключения показывают то, что неокрашенный слой материала начал изменять свой цвет. Постепенное удаление слоев и наблюдение за толщиной неокрашенной части слоя доказывают стадийность включения в реакцию окраски всего слоя электрохромного материала.

Для оценки качества слоев используется оптический микроскоп. Полученные увеличенные изображения покрытия (рисунок 4.12) показывают, что слои электрохромного материала, сформированные золь-гель методом с применением аэрографа, обладают однородной структурой без видимых трещин. Таким образом, качество покрытия, выполненного с помощью данной методики, подходит для использования в оптической ячейке.

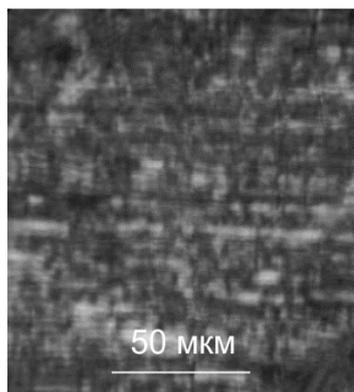


Рисунок 4.12 — Полученное под микроскопом изображение окрашенного электрохромного слоя, нанесенного на стекло.

4.3 Влияние температуры отжига на оптические и электрические характеристики электрохромного слоя

Полученные методом золь-геля покрытия подвергались термической обработке в течение 30 минут в диапазоне температур от 250 до 500 °С. На рисунке 4.13 представлено изменение оптической плотности в зависимости от температуры отжига электрохромного покрытия.

В общем, поведение зависимости плотности тока от напряжения схоже при различных температурах. Но при увеличении температуры выше 350 °С начинается смещение максимального значения тока. Изменение оптической плотности остается неизменным до температуры 350 °С, но при ее превышении начинает резко падать.

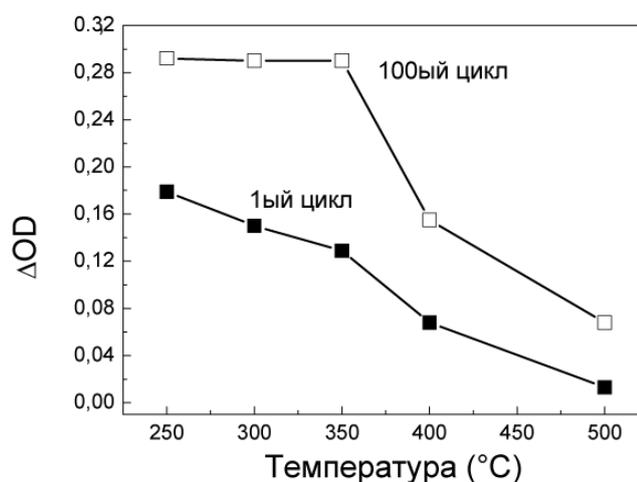


Рисунок 4.13— Зависимость изменения оптической плотности (ΔOD) от температуры отжига электрохромного покрытия. Измерения проведены после первого и сотого циклов переключения.

Покрyтия, отожженные при температуре, меньшей 300 °С, показали большее изменение оптической плотности, но они быстрее приобретают слабую желтую окраску в обесцвеченном состоянии в результате процесса деградации (при превышении определенного числа циклов переключения). Покрyтия, отожженные при температуре 350°С, показывающие практически такое же изменение оптической плотности и при таком же числе циклов переключения, остаются прозрачными ($T = 79\%$) в обесцвеченном состоянии.

4.4 Механизм окрашивания-обесцвечивания электрохромной оптической ячейки

Полученный методом, описанным в разделе 2.3, электрохромный слой внутри оптической ячейки представляет собой полимерную пленку (желатин и глицерин), внутри которой в виде связанных между собой капель распределен золь пероксвольфрамовой кислоты. Размер капель внутри желатин-глицериновой пленки зависит от соотношения электрохромного материала и полимера. В процессе отжига оптической ячейки происходит разложение вольфрамовой кислоты и внедрение в матрицу полимера ионов $H_{2x}WO_{3+x}$, при этом капельная структура распределения электрохромного материала в полимерной пленке сохраняется.

Анализ электрооптических параметров полученных образцов свидетельствует о том, что механизм окрашивания-обесцвечивания под действием приложенного к ячейке электрического поля включает в себя два взаимно влияющих друг на друга процесса.

Первый процесс связан с выходом под действием электрического поля из объема капли электронов и протонов. При этом электроны покидают d-орбитали W^{5+} -центров и окисляют их до W^{6+} -центров [83]. Заряд таких электронов скомпенсирован в пленке подвижными протонами в виде ионов H^+ . Электрохимическое уравнение может быть представлено в виде (4.1).



Проводимость структуры при электрохимическом процессе обусловлена движением электронов и протонов в электрохромном слое. Величина заряда, прошедшего через структуру, позволяет оценить верхнюю границу массы (m) вступившего в реакцию вещества (4.2).

$$m = \frac{ItM}{Fz}, \quad (4.2)$$

где I – ток, прошедший через структуру за время t , M – молярная масса вещества, z – зарядовое число ионов электролита.

Второй процесс, происходящий при окрашивании-обесцвечивании оптической ячейки, связан с динамическим рассеянием света, вызванным переориентацией молекул капли внутри полимера под действием электрического поля, и может быть интерпретирован в рамках приближенной модели сферического нематического жидкого кристалла (НЖК) с жесткой фиксацией молекул. Для описания эффектов светорассеивания в НЖК используется приближение аномальной дифракции, в рамках которой полное сечение рассеяния (σ) определяется в виде (4.3) [112].

$$\sigma = 2\sigma_0 \left[1 - \frac{2}{v} \sin v + \frac{2}{v^2} (1 - \cos v) \right], \quad (4.3)$$

где $\sigma_0 = \pi R^2$ – геометрическое сечение рассеяния для сферической капли ЖК с радиусом R , а параметр v представлен в виде (4.4) [113].

$$v = \frac{2\pi}{\lambda} 2R(n_{\text{ЖК}} - n_{\text{п}}), \quad (4.4)$$

где $n_{\text{ЖК}}$ – показатель преломления ЖК на длине волны λ , $n_{\text{п}}$ – показатель преломления полимера. В таком случае коэффициент пропускания оптической ячейки с толщиной электрохромного слоя d , содержащего N капель в единице объема может быть выражен в виде (4.5).

$$T = \exp(-N\sigma d), \quad (4.5)$$

Изменение прозрачности структуры интерпретируется в рамках модели эффекта Фредерикса [112] – при сильном поле, способном преодолеть силы упругости НЖК, произойдет переориентация директора и установится его новое стационарное напряжение. Пороговое напряжение (U_0) перехода Фредерикса определяется в виде (4.6).

$$U_0 = \frac{d\pi}{R} \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}}, \quad (4.6)$$

где d – толщина структуры, K – модуль упругости ЖК, ε_0 – диэлектрическая постоянная, $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{\text{пар}} - \varepsilon_{\text{пер}})$ – анизотропия диэлектрической проницаемости структуры.

На присутствие двух вышеперечисленных процессов указывает стадийность изменения коэффициента пропускания ячейки с течением времени (рисунке 4.14). При приложении напряжения (65 В) происходит резкий (быстрый) скачок коэффициента пропускания (участок 1-2, рисунке 4.14), связанный с переориентацией капель в пленке. Дальнейшее, более длительное, обесцвечивание пленки (участок 2-3, рисунке 4.14) происходит

за счет изменения валентности вольфрама, при этом пленка меняет свой оттенок от бледно серого (вольфрамовая кислота) до слабого желтого (триоксид вольфрама). Такое изменение цвета подтверждено в [91,114,115].

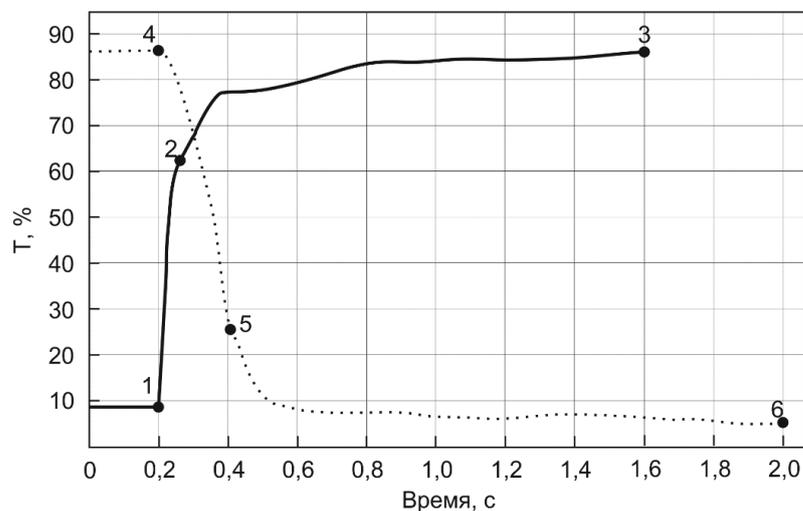


Рисунок 4.14 — Зависимость изменения коэффициента пропускания от времени. Черная линия — обесцвечивание пленки при приложении напряжения. Пунктирная линия — переход пленки в непрозрачное состояние при снятии напряжения.

Подобная ситуация также наблюдается при переходе ячейки в непрозрачное состояние (пунктирная линия, рисунок 4.14). При снятии напряжения происходит резкий спад коэффициента пропускания (участок 4-5, рисунок 4.14), связанный с возвратом капель в исходное состояние. Затем переход продолжается за счет изменения электронной структуры вольфрама (участок 5-6, рисунок 4.14), при этом пленка снова приобретает слабо выраженный серый оттенок.

При описании упругих и вязкостных свойств НЖК рассматриваются как сплошная среда без учета ее молекулярной структуры. Основное отличие деформации ЖК от деформаций твердого тела заключается в том, что в ЖК, во-первых, нет растяжения и сжатия слоев при изгибах и, во-вторых, нет поступательного движения частиц среды при кручении. Такое поведение при деформации характерно не только для жидких кристаллов, но и для полимерных гелей [116]. При механическом измерении модуля упругости полимерных гелей принимают одноконстантное приближение, т.е. считают, что модули упругости при таких видах деформации, как изгиб, кручение и продольный сдвиг, равны. Приняв одноконстантное приближение и для ЖК, можем применить для измерения модуля упругости исследуемой ячейки те же методы, которые применяют для полимерных гелей.

Экспериментально измеренное пороговое напряжение (U) переориентации капель внутри электрохромного слоя составляет 63В. Теоретический расчет U по (4.6) в оптической

ячейке с толщиной электрохромного слоя – 80 мкм, средним коэффициентом модуля упругости – $1,3 \cdot 10^{11}$ Н/м (измерено на динамическом механическом анализаторе DMA-242), анизотропией диэлектрической проницаемости (измерено методом импедансметрии) $\Delta\epsilon=5,44$, радиусом капли (определен оптическим методом) - 2,8 мкм, анизотропией показателя преломления – 0,1, дает значение $U = 36$ В. Расхождение между расчетным и экспериментально измеренным значением U в основном обусловлено тем, что реальная форма капель представляет собой сплюснутый в плоскости пленки эллипсоид. Вследствие этого необходима модификация расчетной модели для учета эллипсоидальной капли.

Расчетное значение коэффициента пропускания T в непрозрачном состоянии полученной оптической ячейки, вычисленное по (4.3) - (4.5), составляет $T = 1$ %. Экспериментально измеренное значение T – 9%. Различие между этими значениями возникает из-за того, что в (4.3) - (4.5) не учтено поглощение видимого излучения электрохромным компонентом.

Время отклика (обесцвечивания) новой электрохромной ячейки при подаче напряжения 63 В составляет ≈ 150 мс, 80 мс из которых затрачивается на переориентацию капель (рисунок 4.14). Время перехода в непрозрачное состояние ≈ 260 мс. Изменение коэффициента пропускания между состояниями – 79% (вклад электрохимического процесса $\approx 15\%$). На основании значения плотности тока, прошедшего через структуру за время переключения, по формуле (4.2) произведена оценка концентрации образовавшихся центров окраски, которая составляет 0,01% от общей массы электрохромного компонента ($m=3,36$ мкг/см²). После миллиона переключений контрастность ячейки падает на 50 %, при этом время отклика увеличивается до 210 мс, а время перехода в непрозрачное состояние – до 320 мс.

4.5 Методы оптимизации

Полученные лабораторные образцы демонстрируют приемлемые для использования в оптоэлектрических устройствах показатели оптических и электрических характеристик. Но существует проблема, связанная с количеством циклов переключения из прозрачного состояния в непрозрачное, и наоборот, при превышении которых устройство считается потерявшим работоспособность, т.е. происходит критическое ухудшение его характеристик. Поэтому увеличение долговечности задает главное направление оптимизации оптической электрохромной ячейки.

Необходимое число циклов переключения, после которых наступает деградация устройства, зависит от области применения электрохромной ячейки. Например, для индикации

заряда одноразовой батареи или индикации заморозки не требуется большое число циклов переключения. Но для приложений типа «умных» окон или табло часов электрохромная ячейка должна выдерживать миллионы переходов из обесцвеченного состояния в окрашенное и обратно.

Электрохромная оптическая ячейка является составным устройством. Потому долговечность ячейки определяется долговечностью используемых компонентов: корпусом, прозрачными проводящими электродами, электрохромным слоем и электролитом. В преобладающем большинстве случаев долговечность корпуса устройства (в том числе подложек) намного выше, чем у всех остальных компонентов, потому в данной работе оптимизация срока жизни этой детали конструкции не рассматривается.

Первой причиной отказа оптической ячейки является деградация прозрачных проводящих контактов. Деградация возникает вследствие разложения слоя, особенно в кислых средах. Процессы, проходящие в проводящем покрытии, повторяют процессы, происходящие в электрохромном слое [91]. Во время переключения материал переходит из окисленного в восстановленное состояние и обратно. Чаще всего окисленная форма вещества используемого в качестве электродов – химически стабильна [91]. Однако восстановленная форма проводящего покрытия обладает меньшей химической стабильностью и легко растворяется в воде. Способами увеличения продолжительности жизни проводящих покрытий в данном случае являются: предотвращение попадания влаги внутрь конструкции оптической ячейки; использование электролита, не содержащего кислот и воды; замена материала прозрачного проводящего покрытия на другое, более химически стойкое.

Второй причиной уменьшения срока работы оптической ячейки является деградация электролита. Большинство органических полимеров имеют относительно слабую фотолитическую стабильность, особенно в смеси с ионными солями [117], что чаще всего и используется в электрохромных устройствах. Долгое воздействие солнечного света неизбежно приведет к быстрой деградации электролита. В связи с этим, при построении электрохромных устройств, следует учитывать специфику их применения и располагать слои так, чтобы электрохромный слой закрывал слой электролита. Например, при использовании электрохромной пленки в качестве тонировки автомобиля, следует ее наклеить таким образом, чтобы слой электролита был направлен внутрь салона. В таком случае в солнечный день, когда наиболее необходима работа электрохромного покрытия, пленка будет находиться в окрашенном состоянии, и будет защищать слой электролита от ультрафиолетового воздействия, что приведет к увеличению срока жизни тонировки.

Еще одна причина ухудшения качества работы оптической ячейки, использующей электролит с протонной проводимостью (H^+), связана с образованием внутри конструкции пузырьков газообразного водорода (H_2) [91]. Данный процесс не только ухудшает качество электролита, но и способствует образованию на контактах изоляционной пленки, состоящей из непроводящих молекул водорода, которая препятствует протеканию окислительно-восстановительных реакций и ведет к выходу из строя устройства в целом.

Наиболее важным в конструкции оптической ячейки является электрохромный слой. Возможной причиной быстрой деградации электрохромного слоя может являться объемное расширение материала вследствие протекания химических реакций. Например, оксид вольфрама в восстановленном состоянии увеличивается в объеме на 6%. При слишком жесткой конструкции оптической ячейки из-за расширения электрохромного слоя возможно взаимопроникновение слоев, что ведет к ухудшению оптических характеристик устройства. Для снижения влияния данного эффекта рекомендуется использовать полутвердые полимерные (гелевые) электролиты [118].

Другой причиной деградации электрохромного слоя является его длительное взаимодействие с материалом электролита. Для защиты межфазного слоя, как правило, используют дополнительный материал, который наносится поверх электрохромного покрытия. Существует множество видов защитных покрытий. В некоторых работах предлагается использование тонкого полупрозрачного слоя золота [119]. Такое покрытие не только защищает оксид электрохромного материала от химического воздействия электролита, но и заметно увеличивает скорость работы устройства. В качестве альтернативы золотой пленки также предлагается использование следующих материалов: пентаоксид ванадия, аллюмофторид лития, пентаоксид тантала, оксифлюорид и др [91]. Следует заметить, что к выбору материала защитного покрытия следует относиться с осторожностью, так как в некоторых случаях возможно существенное замедление работы устройства.

4.6 Выводы

В результате проведенных исследований была разработана технология создания электрохромной оптической ячейки, меняющей свою окраску между окрашенным и обесцвеченным состояниями при приложении к контактам ячейки напряжения. Данная конструкция может быть использована, например, в качестве элемента графической индикационной системы.

Разработанная оптическая ячейка (рисунок 4.15) выполнена при использовании низкотемпературных технологий, обладает низким энергопотреблением (8 Вт/м^2), малым временем отклика (150 мс) и сравнительно большим временем жизни (~ 1000000 переключений), что существенно расширяет границы ее применимости. Технология изготовления оптической ячейки позволяет создавать конструкции больших размеров, а также наносить электрохромное покрытие уже на готовые объекты.



Рисунок 4.15 — Фотография электрохромной оптической ячейки, изготовленной на гибкой подложке.

Фотографии оптической ячейки в непрозрачном и обесцвеченном состоянии представлены на рисунке 4.16 и рисунке 4.17 соответственно.



Рисунок 4.16 — Электрохромная оптическая ячейка в непрозрачном состоянии.



Рисунок 4.17— Электрохромная оптическая ячейка в обесцвеченном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертации.

1. Разработана новая модификация способа нанесения пленок диоксида ванадия ацетилацетонатным золь-гель методом. С помощью методики послойного нанесения пленок ацетилацетонатаванадила с инфракрасной сушкой каждого слоя и последующего многоступенчатого отжига получены однородные пленки диоксида ванадия.

2. Проведены исследования температурных зависимостей сопротивления и эффекта переключения в полученных пленках диоксида ванадия. Определено влияние условий нанесения пленок на параметры резистивного переключения и фазового перехода металл-полупроводник.

3. На основе полученного диоксида ванадия созданы сэндвич структуры Au-VO₂-SiO₂-Si(p-тип), реализующие эффект электрического переключения с памятью. Определено, что механизм переключения описывается в рамках модели электронного управления переходом металл-изолятор.

4. На основании модели, рассчитанной в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью, определены значения основных параметров получения нанонитей методом электроспиннинга (вязкость, концентрация, электропроводность раствора, расстояние и напряженность поля между дозирующим соплом и коллектором).

5. Проведены экспериментальные исследования влияния условий протекания процесса электроспиннинга на параметры нанонитей. Определенные из эксперимента оптимальные условия синтеза нанонитей адекватно согласуются с теоретическими расчетами.

6. Результаты экспериментальных исследований разработанной оптической ячейки на основе электрохромного триоксида вольфрама подтверждают протекание в электрохромном слое структуры процессов электрохимического и электрооптического изменения коэффициента пропускания.

7. Проведено исследование влияния параметров разработанной оптической ячейки на ее электрооптические свойства. Определены оптимальные параметры конструкции. Предложены методы оптимизации оптической ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, Л. А. В. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.
2. Максимов, А. И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров. — СПб: Элмор, 2007. — 255 с.
3. Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology : processing characterization and applications / S. Sakka. — 1st ed. — New York: Springer, 2005. — 792 pp.
4. Волков, В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия: учебное пособие / В. Л. Волков. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. — 180 с.
5. Стефанович, Г. Б. Переход металл-изолятор в пленочных структурах на основе оксидов переходных металлов : дисс. д-ра физ.-мат. наук : 01.04.04 / Г. Б. Стефанович. — Петрозаводск, 1997. — 360 с.
6. Rao, C. N. Transition metal oxides / C. N. Rao // Annu. Rev. Phys. Chem. — 1989. — № 40. — pp. 291-326.
7. Ханин, С. Д. Проблемы электрофизики металлооксидных конденсаторных диэлектриков: обзоры по электронной технике / С. Д. Ханин. — 1-е изд. — М.: ЦНИИ "Электроника", 1990. — 58 с.
8. Бондаренко, В. М. Кинетические явления в кислородосодержащих ванадиевых соединениях : дисс. д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / В. М. Бондаренко. — Вильнус, 1991. — 305 с.
9. Ария, С. М. Краткое пособие по химии переходных элементов / С. М. Ария, И. Н. Семенов. — Ленинград 1972. — 140 с.
10. Березина, О. Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства пленок оксидов ванадия : дисс. к-та физ.-мат. наук : 01.04.07 / О. Я. Березина. — Петрозаводск, 2007. — 156 с.

11. Фотиев, А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. — М.: Наука, 1988. — 272 с.
12. Гинзбург, В. Л. О некоторых успехах физики и астрономии за последние три года / В. Л. Гинзбург // УФН. — 2002. — Т. 172. — № 2. — С. 213-219.
13. Мотт, Н. Ф. Переход металл-изолятор / Н. Ф. Мотт. — М.: Наука, 1979. — 342 с.
14. Изюмов, Ю. А. Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций / Ю. А. Изюмов // УФН. — 1995. — Т. 165. — № 4. — С. 403-427.
15. Mott, N. F. Metal-insulator transition / N. F. Mott // Proc. Phys. Soc.. — 1949. — № A62. — P. 416.
16. Eliashberg, G. M. Mott transition and superconductivity / G. M. Eliashberg // Ann. Phys. Fr. — 1994. — № 19. — pp. 353-366.
17. Belitz, D. The Anderson-Mott transition / D. Belitz, T. R. Kirkpatrick // Rev. of Modern Phys. — 1994. — № 66. — pp. 261-380.
18. Бугаев, А. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение / А. А. Бугаев, Б. П. Захарчена, Ф. А. Чудновский. — Л.: Наука, 1978. — 187 с.
19. Займан, Д. Принципы теории твердого тела / Д. Займан. — М.: Мир, 1974. — 472 с.
20. Зайцев, Р. О. Основные представления о переходах металл – изолятор в соединениях 3d – переходных металлов / Р. О. Зайцев, Е. В. Кузьмин, С. Г. Овчинников // УФН. — 1986. — Т. 148. — № 4. — С. 603-636.
21. Пайерлс, Р. Квантовая теория твердого тела. / Р. Пайерлс. — М.: Изд. иностр. лит., 1956. — 259 с.
22. Kagoshima, S. Peierls phase transition / S. Kagoshima // Jap. J. Appl. Phys. — 1981. — V. 20. — № 9. — pp. 1617-1634.

23. Пергамент, А. Л. Фазовый переход металл-полупроводник и эффект переключения в оксидах переходных металлов / А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович, Ф. А. Чудновский // ФТТ. — 1994. — Т. 36. — № 10. — С. 2988-3001.
24. Barna, G. G. Material and device properties of a solid state electrochromic device / G. G. Barna // J. Electron. Mater. — 1979. — № 8. — pp. 153-173.
25. Herrell, D. J. The electrical properties of bistable niobium pentaoxide films / D. J. Herrell, K. C. Park // J. Non-Cryst. Solids. — 1972. — № 8. — pp. 449-454.
26. Resta, R. Why are insulators insulating and metal conducting? / R. Resta // J. Phys.: condens. matter. — 2002. — № 14. — pp. 625-656.
27. Артаменко, С. Н. Квазиодномерные проводники с волновой зарядовой плотности / С. Н. Артаменко, А. Ф. Волков, С. В. Зайцев-Зотов // УФН. — 1996. — Т. 166. — № 4. — С. 434-439.
28. Gruner, G. The dynamics of charge-density waves / G. Gruner // Rev. Mod. Phys. — 1988. — V. 60. — № 4. — pp. 1129-1201.
29. Hrivak, L. A possible model for the switching effects in crystals / L. Hrivak // Phys. St. Sol. — 1973. — V. 88. — № 1. — pp. 221-224.
30. Stefanovich, G. Electrical switching and Mott transition in VO₂ / G. Stefanovich, A. Pergament, S. D. // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2000. — V. 12. — № 41. — pp. 8837-8845.
31. Мотт, Н. Ф. Электронные процессы в некристаллических веществах. / Н. Ф. Мотт, Э. Девис. — М.: Мир, 1982. — 663 с.
32. Меден, А. Физика и применение аморфных полупроводников / А. Меден. — М.: Мир, 1991. — 670 с.
33. Сандомирский, В. Б. Явления электрической неустойчивости в стеклообразных полупроводниках / В. Б. Сандомирский, А. А. Суханов // Зарубежная радиоэлектроника. — 1976. — № 9. — С. 304-310.

34. Warren, A. C. Reversible thermal breakdown as a switching mechanism in chalcogenide glasses / A. C. Warren // *IEEE Trans. Electron Dev.* — 1973. — V. ED-20. — № 2. — pp. 123-131.
35. Thomas, D. L. Thermal breakdown in chalcogenide glasses / D. L. Thomas, J. C. Male // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1972. — V. 8. — № 10. — pp. 522-530.
36. Philipp, H. R. NbO₂ devices for subnanosecond transient protection / H. R. Philipp, L. M. Levinson // *J. Appl. Phys.* — 1979. — V. 50. — № 7. — pp. 4814-4822.
37. Пергамент, А. Л. Эффект переключения в оксидах переходных металлов : дисс. канд. физ.-мат. наук / А. Л. Пергамент. — Санкт-Петербург, 1994.
38. Кикалов, Д. О. Лазерная и корпускулярная модификация свойств оксидов переходных металлов : Дисс. канд. физ.-мат. наук / Д. О. Кикалов. — Петрозаводск, 2000.
39. Костылев, С. А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках / С. А. Костылев, В. А. Шкут. — Киев: Наукова думка, 1978. — 203 с.
40. Morris, R. C. Conduction phenomena in thin layers of iron oxide / R. C. Morris, J. E. Christopher, R. V. Coleman // *Phys. Rev.* — 1969. — V. 184. — № 2. — pp. 565-570.
41. Бондаренко, В. М. Явление переключения в FeS / В. М. Бондаренко, В. Н. Воронов, С. И. Гечяускас // *ЖТФ.* — 1984. — Т. 54. — № 2. — С. 394-396.
42. Сандомирский, В. Б. Фемениологическая теория концентрационной неустойчивости в полупроводниках / В. Б. Сандомирский, А. А. Суханов, А. Г. Ждан // *ЖЭТФ.* — 1970. — Т. 58. — № 5. — С. 1683-1694.
43. Gildart, L. Bistable switching and the Mott transition / L. Gildart // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1970. — № 2. — pp. 240-249.
44. Chakraverty, B. K. Metal-insulator transition, nucleation of a conducting phase in amorphous semiconductors / B. K. Chakraverty // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1970. — № 3. — pp. 317-326.
45. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / П. Кофстад. — М.: Мир, 1975. — 396 с.

46. Михеев, В. М. Влияние донор-донорного взаимодействия на переход металл-изолятор в легированных полупроводниках / В. М. Михеев // ФТТ. — 1997. — Т. 39. — № 11. — С. 1985.
47. Yethiraj, M. Pure and doped vanadium sesquioxide: a brief experimental review / M. Yethiraj // J. Solid State Chem. — 1990. — V. 88. — № 1. — pp. 53-69.
48. Шадрин, Е. Б. О природе фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия / Е. Б. Шадрин, А.В. Ильинский // ФТТ. — 2000. — Т. 42. — № 6. — С. 1092-1099.
49. Петраковский, Г. А. Низкотемпературная фаза моносulfида ванадия / Г. А. Петраковский, Г. В. Лосева, К. М. Мукоед // ФТТ. — 1994. — Т. 36. — № 12. — С. 350.
50. Мокеров, В. Г., Электронная структура и фазовый переход металл-изолятор в структурно-разупорядоченной двуокиси ванадия, ФТТ>
51. Forrest, S. R. Organic-inorganic semiconductor devices and 3, 4, 9, 10 perylenetetra-carboxylic dianhydride: an early history of organic electronics / S. R. Forrest // J. Phys. Condens. Matter. — 2003. — V. 15. — № 38. — pp. 2599-2610.
52. Климов, В. А. Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе металл-полупроводник в пленках диоксида ванадия / В. А. Климов, И. О. Тимофеева, С. Д. Ханин, Е. Б. Шадрин // ЖТФ. — 2002. — V. 72. — № 9. — pp. 67-74.
53. Kenny, N. Optical absorption coefficients of vanadium pentoxide single crystals / N. Kenny, C. R. Kennewurf, D.H. Witmore // J. Phys. Chem. Solids. — 1966. — № 27. — pp. 1237-1246.
54. Мокеров, В.Г. Фотоэлектрические свойства монокристаллов пятиокиси ванадия / В.Г. Мокеров // ФТТ. — 1973. — Т. 15. — № 8. — С. 2393-2396.
55. Dislich, H. J. Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes / H. J. Dislich. — New Jersey: Park Ridge, 1989. — 50 pp.
56. Schmidt, H. In sol-gel optics: proceeding and applications / H. Schmidt. — Dordrecht: Kluwer, 1994. — 451 pp.

57. Mauritz, K. A. Microstructural evolution of a silicon oxide phase in a perfluorosulfonic acid ionomer by an in situ sol-gel reaction / K. A. Mauritz, R. M. Warren // *Macromolecules*. — 1989. — № 22. — pp. 1730-1734.
58. Hench, L. L. The sol-gel process / L. L. Hench, J. K. West. 1990. — 33-72 pp.
59. Schmidt, H. K. / H. K. Schmidt // *Journal of Sol-gel Science and Technology*. — 1989. — № 61. — pp. 14-19.
60. Sukhorukov, B. Precipitation of inorganic solts inside hollow micrometer-sized polyelectrolyte shells / B. Sukhorukov, A. S. Susha, S. Davis, S. Leporatti, E. Donath // *Journal of colloid and interface science*. — 2002. — № 247. — pp. 251-254.
61. Livage, J. Sol-gel electrochromic coatings and devices / A. Livage, D. Ganguli // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2001. — № 68. — pp. 365-381.
62. Brinker, C. J. The physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. — San Diego: Academic Press Inc., 1990. — 908 pp.
63. Aegerter, M. A. Handbook on sol-gel techniques for glass users and producers / M. A. Aegerter, M. Menning. — New York: Springer, 2004. — 493 pp.
64. Teylor, G. Desintegration of water drops in an electric field / G. Teylor // *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*. — 1964. — V. 280. — № 1382. — pp. 383-397.
65. Taylor, G. Electrically driven jets / G. Taylor // *Proceedings of hte royal society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*. — 1969. — V. 313. — № 1515. — pp. 453-475.
66. Zeleny, J. Physical review / J. Zeleny // *Phy. Rev.* — 1914. — V. 3. — № 2. — pp. 69-91.
67. Hohman, M. M. Electrospinning and electrically forced jets. Stability theory / M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner // *Physics of fluids*. — 2001. — V. 13. — № 8. — pp. 2201-2220.

68. Feng, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning / J. J. Feng // *Physics of Fluids*. — 2002. — V. 14. — № 11. — pp. 3912-3926.
69. Yarin, A. L. Bending instability in electrospinning of nanofibers / A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker // *Journal of applied physics*. — 2001. — V. 89. — № 5. — pp. 3018-3026.
70. Reneker, D. H. Bending instability of electrically charged liquid of polymer solutions in electrospinning / D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse // *J. Appl. Phys.* — 2000. — V. 87. — pp. 4531-4547.
71. Gupta, P. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in good solvent / P. Gupta, C. Elkins, T.E. Long, G.L. Wilkes // *Polymer*. — 2005. — № 46. — P. 4799.
72. Huang, L. Engineered collagen-PEO nanofibers and fabrics. J. / L. Huang, K. Nagapudi, R.P. Apkarian, E.L. Chaikof // *Sci. Polym.* — 2001. — № 12. — P. 979.
73. Doshi, J. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. / J. Doshi, D.H. Reneker // *J. Electrostat.* — 1995. — № 35. — P. 151.
74. Roozmond, P. C. A model for electrospinning viscoelastic fluids : report No MC07.12 / P. C. Roozmond. — Netherlands, 2007.
75. Ki, C.S. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution / C.S. Ki, D.H. Baek, K.D. Gang, K.H. Lee, I.C. Um, Y.H. Park // *Polymer*. — 2005. — № 46. — P. 5094.
76. Deitzel, J.M. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles / J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Tan // *Polymer*. — 2001. — № 42. — P. 261.
77. Mckee, M.G. Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters / M.G. Mckee, G.L. Wilkes, R.H. Colby, T.E. Long // *Macromolecules*. — 2004. — № 37. — P. 1760.

78. Ryu, Y. J. Transport properties of electrospun nylon 6 nonwoven mats / Y. J. Ryu, H. Y. Kim, K.H. Lee, H. C. Park, D. R. Lee // *Eur. Polym. J.* — 2002. — № 39. — P. 1883.
79. Demir, M.M. Electrospinning of polyurethane fibers / M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman // *Polymer.* — 2002. — № 43. — P. 3303.
80. Jiang, H.L. Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning / H.L. Jiang, D.F. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu, C. W. L. // *Biomacromolecules.* — 2004. — № 5. — P. 326.
81. Zong, X.H. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes / X.H. Zong, K. Kim, D.F. Fang, S.F. Ran, B.S. Hsiao // *Polymer.* — 2002. — № 43. — P. 4403.
82. Zhang, C.X. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats / C.X. Zhang, X.Y. Yuan, L.L. Wu, Y. Han, J. Sheng // *Eur. Polym. J.* — 2005. — № 41. — P. 423.
83. Casper, C.L. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process / C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase, J.F. Rabolt // *Macromolecules.* — 2004. — № 37. — P. 573.
84. Kim, H.S.. Morphological characterization of electrospun nano-fibrous membranes of biodegradable poly(L-lactide) and poly(lactideco-glycolide) / H.S. Kim, K. Kim, H.J. Jin, I.J. Chin // *Macromolecules.* — 2005. — № 224. — P. 145.
85. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов / Ю. Н. Филатов. — М.: Наука, 2001. — 231 pp.
86. Кириченко, В. Н. ДАН СССР / В. Н. Кириченко, Н. Н. Супрун, И. В. Петрянов-Соколов — 1987. — V. 295. — № 2. — pp. 308-311.
87. Бураев, Т. К. Электричество / Т. К. Бураев, И. П. Верещагин — № 1. — С. 64-69.

88. Azens, A. Flexible foils with electrochromic coatings: science, technology and applications / A. Azens, E. Avendano, J. Backholm, L. Berggren, G. Gustavsson, R. Karmhag, G.A. Niklasson, A. Roos, C.G. Granqvist // *Material science and engineering*. — 2005. — № 119. — pp. 214-223.
89. Monk, P.M.S. Toward the tailoring of electrochromic bands of metal-oxide mixtures / P.M.S. Monk, S.P. Akhtar, J. Boutevin, J.R. Duffield // *Electrochimica acta*. — 2001. — V. 46. — № 13. — pp. 2091-2096.
90. Granqvist, C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials / C.G. Granqvist. — Amsterdam: Elsevier, 1995. — 651 pp.
91. Monk, P. M.S. Electrochromism and electrochromic device. / P. M.S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. — Cambridge: Cambridge University Press, 2007. — 512 pp.
92. Granqvist, C. G. Electrochromic materials and devices / C. G. Granqvist // *Proc. SPIE*. — 1997. — № 2968. — pp. 158-166.
93. Granqvist, C. G. Electrochromics and smart windows / C. G. Granqvist // *Solid State Ionics*. — 1993. — № 60. — pp. 158-166.
94. Al-Kahlout, A., Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows, *Ionics*
95. Bard, A. J. Electrochemical methods: fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. — 2nd ed. — New York: Wiley, 2001. — 808 pp.
96. Faughnan, B. W. Electrochromic devices based on WO₃. / B. W. Faughnan, R. S. Crandall // *Display Devices*. — 1980. — pp. 181-211.
97. Garcia-Miquel, J.L. Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications / J.L. Garcia-Miquel, Q. Zhang, S. J. Allen, A. Rougier, A. Blyr, H. O. Davies, A. C. Jones, T. J. Leedhan, P. A. Williams, S. A. Impey // *Thin solid films*. — 2003. — № 424. — pp. 165-170.
98. Bange, K. Colouration of tungsten oxide films: a model for optically active coatings / K. Bange // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. — 1999. — № 58. — pp. 1-131.

99. Cummins, D., Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films., *J. Phys. Chem. B*>
100. Arnoldussen, T. C. Electrochromism and photochromism in MoO₃ films / T. C. Arnoldussen // *J. Electrochem. Soc.*. — 1975. — № 123. — pp. 527-531.
101. Gomez, M. Improved electrochromic films of NiO_x and WO_xPy obtained by spray pyrolysis / M. Gomez, A. Medina, W. Estrada // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 2000. — № 64. — pp. 297-309.
102. Nagai, J. Characterization of evaporated nickel oxide and its application to electrochromic glazing / J. Nagai // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 1993. — № 31. — pp. 291-299.
103. Faria, I. C. Electrochemical intercalation in NiO_x thin films / I. C. Faria, R. Torresi, A. Gorenstein // *Electrochim. Acta.* — 1993. — № 38. — pp. 2765-2771.
104. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М.: Химия, 1970. — 717 с.
105. Ильинский, А. В., Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия., *Физика и техника полупроводников*>
106. Crank, J. The mathematics of diffusion / J. Crank. — Oxford: Clarendon Press, 1975.
107. Голенкова, А. А. Совершенствование технологии формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах микродуговым оксидированием. : дисс. канд. техн. наук. / А. А. Голенкова. — Красноярск, 2006.
108. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.
109. Путролайнен, В. В. Бистабильное электрическое переключение в структурах на основе оксидов ванадия : дисс. канд. физ.-мат. наук / В. В. Путролайнен. — Петрозаводск, 2009.

110. Кузнецова, Ю. В. Фазовые переходы, структура и свойства твердых растворов на основе VO₂ и процессы старения в системе V_{1-x}Fe_xO₂ : дисс. канд. техн. наук / Ю. В. Кузнецова. — Тюмень, 2007.
111. Очан, Ю. С. Методы математической физики / Ю. С. Очан. — М.: Высшая школа, 1965. — 383 с.
112. Бородин, В. И. Основы физики газоразрядных и жидкокристаллических средств отображения информации / В. И. Бородин. — Петрозаводск: ПетрГУ, 2001. — 160 с.
113. Зырянов, В. Я. Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов : дисс. докт. физ.-мат. наук / В. Я. Зырянов. — Красноярск, 2002.
114. Niklasson, G.A. Electrochemical studies of the electron states of disordered electrochromic oxides / G.A. Niklasson, L. Berggren, A. Jonsson, R. Ahujab, J. Backholma // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2006. — № 90. — pp. 385-394.
115. Azens, A. Electrochromism of W-oxidebased thin films: recent advances / A. Azens, A. Hjelm, D. Le Bellac, C. G. Granqvist, J. Barczynska, E. Pentuss, J. Gabrusenoks, J. M. Wills // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. — 1994. — № 32. — pp. 369-382.
116. Swager, T. Liquid crystalline calixarenes / T. Swager, B. Xu // *Journal of Inclusion Phenomena and molecular recognition in chemistry*. — 1994. — № 19. — pp. 389-398.
117. Гуревич, Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. — М.: Наука, 1986. — 172 с.
118. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — М.: Химия, 2006. — 672 с.
119. Haranahalli, A. R. Influence of a thin gold surface layer on the electrochromic behavior of WO₃ films. / A. R. Haranahalli, D. B. Dove // *Appl. Phys. Lett.* — 1980. — № 36. — pp. 791-793.

120. Bohnke, C. Heat treatment of amorphous electrochromic WO₃ thin films deposited onto indium-tin oxide substrates / C. Bohnke, O. Bohnke // J. Appl. Electrochem. — 1988. — № 18. — pp. 715-723.