

SPIN-код: 4231-2673
AuthorID (РИНЦ): 918830
ORCID: 0000-0002-2520-1330
ResearcherID: G-5872-2017

ШЕИН Вадим Юрьевич, инженер Научно-исследовательского института радиоэлектроники и приборостроения при ОмГТУ.

SPIN-код: 6834-8893
AuthorID (РИНЦ): 901152
ORCID: 0000-0002-1735-1072

Адрес для переписки: puzyrev@omgtu.ru

Для цитирования

Пузырёв П. И., Завьялов С. А., Ерохин В. В., Шеин В. Ю. Низкоскоростной модем для передачи данных малого объема в средневолновом диапазоне частот для территории Арктики // Омский научный вестник. 2018. № 4 (160). С. 145–151. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-160-145-151.

Статья поступила в редакцию 09.04.2018 г.

© П. И. Пузырёв, С. А. Завьялов, В. В. Ерохин, В. Ю. Шеин

УДК 620.22:62-976+538.91

DOI: 10.25206/1813-8225-2018-160-151-155

Н. А. СЕМЕНЮК¹
Ю. В. КУЗНЕЦОВА²
ВАД. И. СУРИКОВ¹
ВАЛ. И. СУРИКОВ¹
А. А. ТЕПЛОУХОВ¹

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Сургутский
государственный университет,
г. Сургут

ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ В ПРИБОРАХ АКУСТИЧЕСКОГО КАРОТАЖА

Проведено исследование элементного состава образцов диоксида ванадия, применяемого в качестве термодатчика в каротажных комплексах после серии 0, 15, 30, 50 термоциклов. Изучено влияние термоциклирования на элементный состав поверхности диоксида ванадия и электрические свойства VO_2 в окрестностях фазового перехода. Установлено изменение электрических свойств материала в области фазового перехода металл–полупроводник. Выявлено, что величина скачка электросопротивления при фазовом переходе заметно меньше для образца после серии 50 термоциклов по сравнению с исходным образцом.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход металл–диэлектрик, электрические свойства, дефекты Шоттки, элементный состав.

Введение. Соединение VO_2 и твердые растворы на его основе испытывают фазовый переход металл — полупроводник (ФМП) [1–9] и широко используются в технических устройствах [10–17]. Фазовый переход в диоксиде ванадия происходит под влиянием изменения температуры в окрестностях $T_K \sim 340$ К, что позволяет использовать диоксид ванадия в качестве температурного датчика в приборах автономного акустического каротажа, предназначенных для геофизических исследований скважин. На температуру перехода заметное влияние оказывает и увеличение внешнего давления [14, 15]. В результате исследований, проведенных ранее, нами было установлено, что диоксид ванадия при длительном хранении в естественных условиях «старееет» [18, 19], в результате чего меняются свойства диоксида ванадия, что оказывает

значительное влияние на работу термодатчиков. При термоциклировании (циклическое изменение температуры образца в окрестностях T_K) соединение VO_2 подвержено механическому разрушению [20]. Рентгеноструктурные исследования и изучение низкотемпературной теплоемкости диоксида ванадия, синтезированного в виде мелкодисперсного порошка, позволили установить наличие точечных дефектов кристаллической решетки и оценить их концентрацию [21, 22]. В работе [23] исследованы параметры кристаллической решетки, пикнометрические плотности с изменением температуры в окрестностях ФПМД диоксида ванадия.

Постановка задачи. В настоящей работе изучаются процессы, происходящие в поверхностных слоях диоксида ванадия (VO_2) при его термоциклировании. Основная задача данной работы — исследовать

дование и анализ содержания кислорода в образцах после серии 15, 30, 50 термоциклов.

Методики измерений. Образцы для исследования в виде порошка стехиометрического состава готовились путем диссоциации пентаоксида ванадия марки ОСЧ при температуре 1300 К при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ торр, в течение 7 часов, аналогично методике, описанной авторами в работе [21].

Для исследований образцы помещались на специальные предметные стекла и в таком виде подвергались термоциклированию в специальной печи, причем каждая порция выдерживала свое, определенное количество термоциклов. При каждом термоцикле образец нагревался до 370 К и охлаждался до 310 К.

Элементный состав поверхности образца исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5700. Для проведения исследований элементного состава поверхности образцов был проведен подбор рабочего режима микроскопа, в частности, ускоряющего напряжения. Как известно из технического описания прибора, ускоряющее напряжение может изменяться от 0,5 до 20 кВ. Выполнение исследований при малых значениях ускоряющего напряжения (0,5–1,0 кВ) из-за небольшой глубины сканирования не отражает реального состояния поверхности. Содержание кислорода в образце в этом случае, по полученным данным, составляет около 27 %, что значительно отличается от содержания кислорода в образце стехиометрического состава, выбранного нами для исследований (38,6 %). Исследования, проведенные при максимально возможных значениях ускоряющего напряжения, показали, что содержание кислорода в образце составляет ~7–12 %, что также, на наш взгляд, не соответствует действительности. При ускоряющем напряжении 15 кВ было зафиксировано содержание кислорода в поверхностном слое образца ~38,0 %, что близко к ожидаемому. Таким образом, рабочим ускоряющим напряжением было выбрано 15 кВ при времени экспозиции 50 с, ток пучка 1,00000 нА. Сканирование каждого образца проводилось на десяти случайным образом выбранных полях.

С помощью лазерного анализатора Shimadzu SALD-2101 проводились исследования для определения среднего размера частиц образцов как после синтеза, так и после термоциклирования. В качестве дисперсионной среды для получения суспензии использовался 0,2 % раствор гексаметафосфата натрия.

Для измерения электросопротивления, образцы были спрессованы в виде таблеток. Электросопротивление таблетированных образцов измерялось стандартным двухконтактным методом с помощью моста МО-61 при разных температурах, в диапазоне от 300 К до 400 К. Температура регистрировалась градуированной медно-константовой термопарой. Измерения сопротивления проводились как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. Воспроизводимость измерений составляла не менее 6 %.

Результаты экспериментов. В результате исследования элементного состава образцов был получен энергодисперсионный анализ элементного состава каждого образца в виде линий спектра (рис. 1), показывающий наличие элементов в исследуемых образцах, а также процентное содержание каждого элемента (табл. 1). Для каждого образца характерно присутствие двух элементов: кислорода и ванадия.

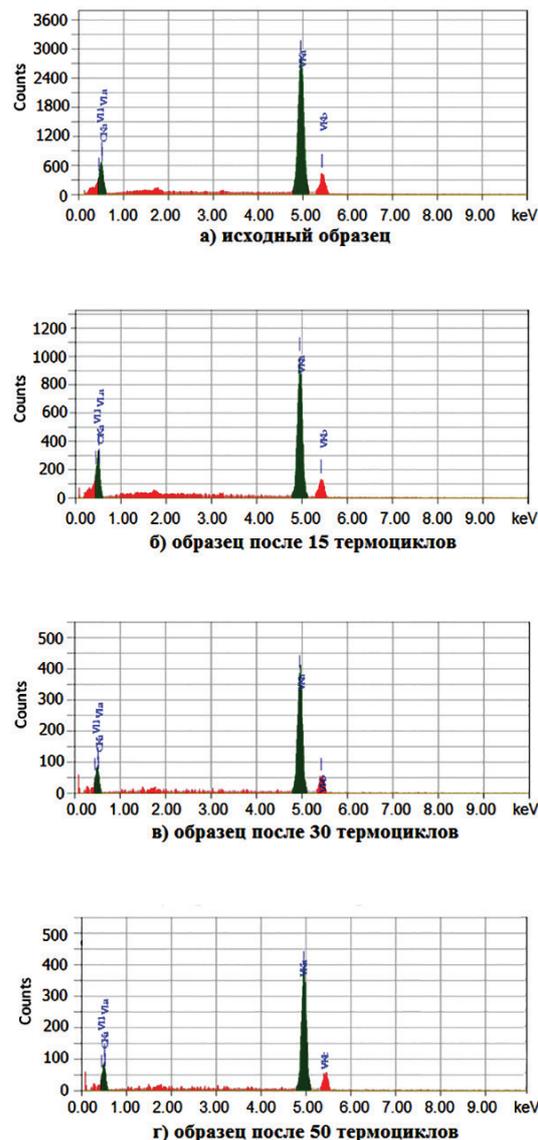


Рис. 1. Энергетический рентгеновский спектр образцов диоксида ванадия

При известном процентном содержании элементов в образце была получена брутто-формула для каждого образца. С увеличением серии термоциклов содержание кислорода в образцах заметно уменьшается. Соответственно, меняется брутто-формула соединений. Микрофотографии одного из полей с увеличением в 900 раз для каждого образца диоксида ванадия приведены на (рис. 2).

Рассчитано относительное изменение содержания кислорода в образцах по формуле:

$$\varepsilon = \frac{m - m_{ucx}}{m_{ucx}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где m — массовая доля кислорода в образце после серии термоциклов; m_{ucx} — массовая доля кислорода в исходном образце.

Относительное изменение содержания массовой доли кислорода в образце с увеличением количества термоциклов, испытанных образцом, линейно возрастает (рис. 3).

В результате проведенного эксперимента по определению размера частиц выяснилось, что после серии термоциклов средний размер частиц

Массовая доля ванадия и кислорода в образцах диоксида ванадия, относительное изменение содержания кислорода в образцах после термоциклирования

Количество термоциклов	Массовая доля, %		ϵ , %	Брутто-формула	Средний размер частиц, мкм
	ванадий	кислород			
0	61,4	38,6	0	VO_2	67,5
15	67,4	32,6	16	$\text{VO}_{1,9}$	53,2
30	77,4	22,6	42	VO	49,7
50	83,6	16,4	58	$\text{VO}_{0,65}$	34,3

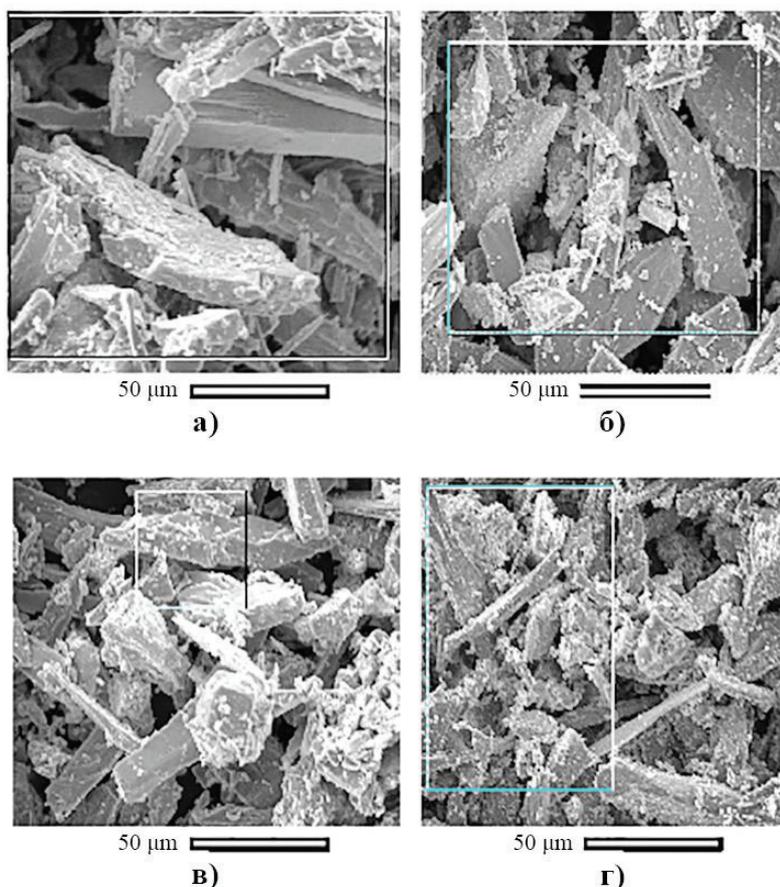


Рис. 2. Микрофотографии образцов диоксида ванадия а) исходный образец; б) образец после 15 термоциклов; в) образец после 30 термоциклов; г) образец после 50 термоциклов

уменьшается, т. е. образец испытывает механическое разрушение при термоциклировании.

Результаты исследований элементного состава поверхности образцов диоксида ванадия стехиометрического состава, брутто-формула, относительное содержание массовой доли кислорода, средний размер частиц образца до и после термоциклирования приведены в табл. 1.

По результатам измерения электросопротивления при разных температурах с шагом 10 К на рис. 4 приведены зависимости $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1})$ для исходного образца (рис. 4а) и образца, претерпевшего 50 термоциклов (рис. 4б), в режиме нагрева (сплош-

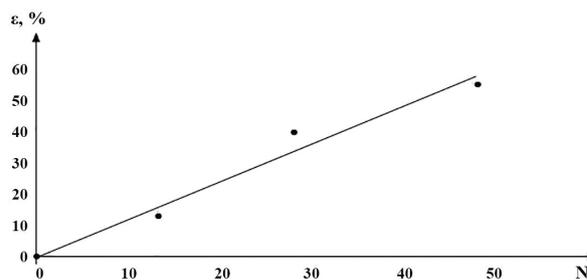


Рис. 3 Зависимость относительного изменения содержания кислорода в образце от числа термоциклов

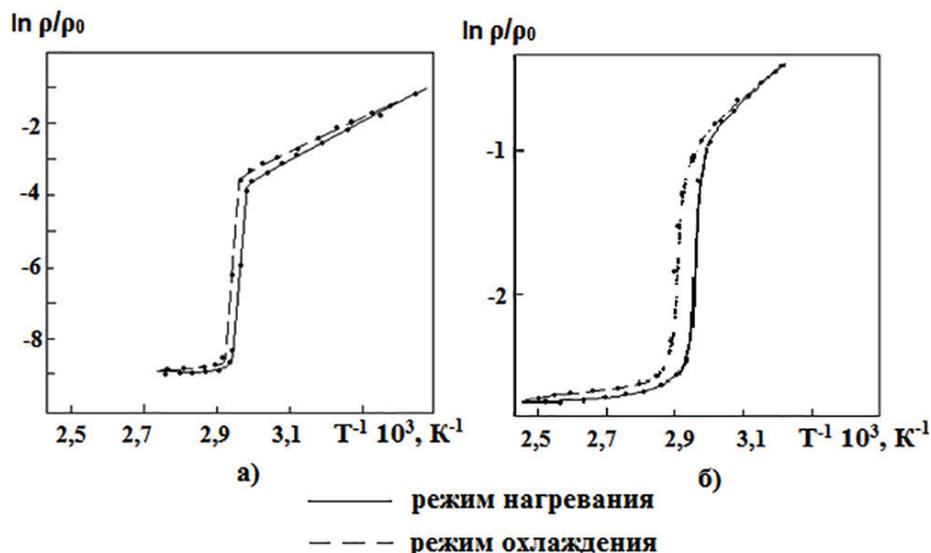


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления
а) исходный образец VO_2 -1; б) образец после 50 термоциклов

ная линия) и в режиме охлаждения (пунктирная линия). Для обоих образцов наблюдается как резкий скачок электросопротивления в области фазового перехода, так и наличие гистерезиса. Для исходного образца скачок составляет около 5 порядков, величина гистерезиса около 4 К для образца, после 50 термоциклов скачок электросопротивления снизился до 1,8 порядка, а температура перехода более размыта.

Обсуждение результатов. Потеря кислорода в образцах при термоциклировании связана с тем, что на поверхности диоксида ванадия наблюдается значительная концентрация дефектов Шоттки ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [21], которые, на наш взгляд, представляют из себя атомарный кислород с незначительной энергией связи ($\sim 10^{-22}$ Дж). Косвенным подтверждением небольшой величины энергии связи атомов кислорода с поверхностью кристаллов диоксида ванадия служит и способ вариации концентрации кислорода в диоксиде ванадия при получении его образцов в пределах области гомогенности — незначительное повышение температуры и давления кислорода [21].

Как установлено в работе [23], вблизи фазового перехода заметным образом изменяются параметры кристаллической структуры, а значит, и объем элементарной ячейки. Это приводит к заметному изменению внутренней энергии образца в целом. Изменение внутренней энергии образца приводит, по-видимому, к возбуждению дефектов и частичной потере поверхностью образца слабосвязанного кислорода, что влечет за собой изменение элементного состава поверхности.

Изменение элементного состава образца подтверждается измерениями температурной зависимости электросопротивления. Несмотря на то что у последнего сохранился фазовый переход металл — полупроводник, изменение сопротивления при ФПМП у этого образца значительно меньше, чем у исходного, и ширина гистерезиса больше и составляет 8 К.

Выводы и заключение. Таким образом, установлено, что при термоциклировании происходит механическое разрушение образцов, изменяется элементный состав поверхности диоксида ванадия.

Изменения происходят за счет частичной потери кислорода из-за небольшой энергии связи атомов кислорода с атомами ванадия. Обоеднение кислородом поверхностных слоев диоксида ванадия приводит к изменению у образца электрических параметров при ФПМП.

Изменение электрических свойств при фазовом переходе и механическое разрушение диоксида ванадия негативно сказываются на работе термодатчиков.

Библиографический список

1. Berglund C. N., Guggenheim H. I. Electronic properties of VO_2 near the semiconductor-metal transition // *Physical Review*. 1969. Vol. 185, Issue 3. P. 1022–1033. DOI: 10.1103/PhysRev.185.1022.
2. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л. [и др.]. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 216 с.
3. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты: состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 267 с. ISBN 5-02-001410-9.
4. Давыдов Д. А. Кристаллическая структура сильно нестехиометрических оксидов ванадия и фазовые равновесия в системе V–O в области $\text{VO}_{0.5} - \text{VO}_{1.3}$; автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2009. 26 с.
5. Давыдов Д. А., Назарова С. З., Валеева А. А. [и др.] Упорядочение структурных вакансий в монооксиде ванадия достехиометрического состава // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2007. Т. 71. № 5. С. 701–704.
6. Поляков А. Ю., Самарин А. М. Окислы ванадия // *Успехи химии*. 1950. Т. 19. № 5. С. 565–574.
7. Осмоловская О. М. Синтез, магнитные и электрические свойства наноструктурированного диоксида ванадия на поверхности кремнезема и кремния; автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2008. 19 с.
8. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В. О природе фазового перехода металл — полупроводник в диоксиде ванадия // *Физика твердого тела*. 2000. Т. 42. № 6. С. 1092–1099.
9. Березина О. Я. Влияние условий синтеза и легирования на физические свойства оксидов ванадия; дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2007. 145 с.
10. Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл — полупроводник в окислах ванадия и его применение // *Журнал технической физики*. 1975. Т. 45, № 8. С. 1561–1583.

11. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл – полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
12. Березина О. Я., Артюхин Д. В., Величко А. А. [и др.]. Фазовый переход металл – полупроводник в легированных и легированных пленках диоксида ванадия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 194 – 197.
13. Ильинский А. В., Квашенкина О. Е., Шадрин Е. Б. Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 4. С. 439 – 447.
14. Mott N. F. Metal-insulator transitions. London: Taylor&Francis Ltd., 1974. 278 p. ISBN 0850660793.
15. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W. [et al.]. Vanadium dioxide. Berlin: Academia-Verlag, 1994. 252 p.
16. Данилов О. Б., Коновалова О. П., Сидоров А. И. [и др.]. Токоуправляемые пространственные модуляторы света на основе VO₂ для среднего ИК диапазона // Приборы и техника эксперимента. 1995. Т. 38, № 4. С. 121 – 125.
17. Cavalleri A., Tyth Cs., Siders C. W. [et al.]. Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition // Physical Review Letters. 2001. Vol. 87, Issue 23. P. 237401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.237401.
18. Kuznetsova Y. V., Surikov Vad. I., Surikov Val. I. [et al.]. Changing the properties of doped vanadium dioxide during prolonged storage under natural conditions // Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics), Nov. 15 – 17, 2016. Omsk, 2016. DOI: 10.1109/Dynamics.2016.7819035.
19. Кузнецова Ю. В., Суриков Вад. И., Суриков Вал. И. [и др.]. Изменение свойств легированного диоксида ванадия при длительном хранении в естественных условиях // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. Т. 3. № 1. С. 212 – 217.
20. Surikov Vad. I., Surikov Val. I., Semenyuk N. A. [et al.]. Mechanical fracture of vanadium dioxide during thermal cycling // Procedia Engineering. 2016. Vol. 152. P. 711 – 714. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.678.
21. Surikov Vad. I., Surikov Val. I., Lyakh O. V. [et al.]. Crystal structure defects of vanadium dioxide // Russian Physics Journal. 2014. Vol. 57, Issue 8. P. 1111 – 1115. DOI: 10.1007/s11182-014-0351-2.
22. Surikov Vad. I., Kuznetsova Y. V., Lyakh O. V. [et al.]. Specific heat of vanadium dioxide at helium temperatures // Russian Physics Journal. 2013. Vol. 56, Issue 3. P. 338 – 340.
23. Суриков Вад. И., Суриков Вал. И., Семенюк Н. А. [и др.]. Влияние легирования железом на свойства диоксида ванадия // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60, № 10. С. 153 – 156.

СЕМЕНЮК Наталья Андреевна, старший преподаватель кафедры «Физика» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

SPIN-код: 4143-3715

AuthorID (РИНЦ): 684680

ORCID: 0000-0003-0103-7684

AuthorID (SCOPUS): 57191041061

ResearcherID: T-5228-2017

Адрес для переписки: sem-natal@mail.ru

КУЗНЕЦОВА Юлия Вадимовна, кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе Сургутского государственного университета.

SPIN-код: 3653-6682

AuthorID (РИНЦ): 950435

AuthorID (SCOPUS): 57193407083

СУРИКОВ Вадим Иванович, кандидат физико-математических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Физика» ОмГТУ.

SPIN-код: 3582-5190

AuthorID (РИНЦ): 684682

ORCID: 0000-0003-1011-8355

AuthorID (SCOPUS): 11539995500

ResearcherID: H-1990-2013

СУРИКОВ Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Физика» ОмГТУ.

SPIN-код: 7522-3542

AuthorID (РИНЦ): 174970

ORCID: 0000-0003-1146-0478

AuthorID (SCOPUS): 11540312800

ResearcherID: H-1196-2013

ТЕПЛОУХОВ Андрей Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика» ОмГТУ.

SPIN-код: 6836-1254

AuthorID (РИНЦ): 859681

Для цитирования

Семенюк Н. А., Кузнецова Ю. В., Суриков Вад. И., Суриков Вал. И., Теплоухов А. А. Применение диоксида ванадия в приборах акустического каротажа // Омский научный вестник. 2018. № 4 (160). С. 151 – 155. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-160-151-155.

Статья поступила в редакцию 26.03.2018 г.

© Н. А. Семенюк, Ю. В. Кузнецова, Вад. И. Суриков, Вал. И. Суриков, А. А. Теплоухов