

Влияние фазового перехода металл–полупроводник на скорость внедрения водорода в тонкие пленки диоксида ванадия

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 июля 2009 г.)

Проведено сопоставление скоростей внедрения водорода из водного раствора глицерина в тонкие пленки диоксида ванадия, находящегося в разных фазах. Установлено, что скорость проникновения водорода в металлическую фазу диоксида ванадия по крайней мере на порядок выше скорости проникновения водорода при той же температуре в полупроводниковую фазу.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

1. Введение

Диоксид ванадия VO_2 представляет собой материал, в котором при $T_c = 67^\circ\text{C}$ наблюдается структурный фазовый переход полупроводник–металл [1]. При охлаждении ниже этой температуры высокотемпературная тетрагональная фаза, обладающая металлической электронной проводимостью, испытывает моноклинное искажение, что приводит к заметным изменениям электрических и оптических свойств VO_2 . Например, изменение электропроводности монокристаллов диоксида ванадия при фазовом переходе достигает пяти порядков. Водород в диоксид ванадия ранее вводился электрохимическим [2] или фотохимическим [3] способами. Следует заметить, что гидрированный диоксид ванадия может представлять интерес в качестве материала, обладающего при сравнительно невысоких температурах одновременно и электронной, и протонной проводимостью. В работе [4] было установлено, что гидрированный диоксид ванадия H_xVO_2 образуется при простом погружении тонких пленок в водные растворы спиртов. При относительно невысоких температурах в кристаллическую структуру диоксида ванадия внедряется водород, образующийся в результате дегидрогенизации спирта. Процесс внедрения водорода в кристаллическую структуру диоксида ванадия сопровождается понижением температуры фазового перехода полупроводник–металл и изменением отражательной способности и электропроводности пленок. Этот процесс обратим, т.е. водород практически полностью выходит из пленки, если перенести ее из раствора на воздух. В [4] были приведены доводы в пользу того, что при дегидрировании образцов водород из полупроводниковой фазы диоксида ванадия выходит преимущественно в виде воды, а из металлической — в виде молекулярного водорода. При этом было высказано предположение о различной подвижности водорода в разных фазах диоксида ванадия. В предлагаемой работе сделана попытка количественно оценить это различие.

2. Методика эксперимента, результаты и обсуждение

Тонкие пленки диоксида ванадия были получены методом лазерного распыления металлического ванадия (99.9%) в кислородной атмосфере [4–6]. В качестве подложек использовали монокристаллы Al_2O_3 (0001) и Si (001). Толщина пленок варьировалась в интервале 40–60 nm. В [4] было показано, что в ряду исследованных водных растворов спиртов дегидрогенизация в жидком состоянии наиболее эффективно протекает в глицерине, поэтому последний и был выбран в качестве „источника“ водорода в настоящей работе. За процессом фазового перехода в диоксиде ванадия следили по изменению отражательной способности пленки на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$. Водород из глицерина с заметной скоростью входит в диоксид ванадия начиная с температур, при которых стабильной является металлическая фаза. На рис. 1 представлены зависимости количества

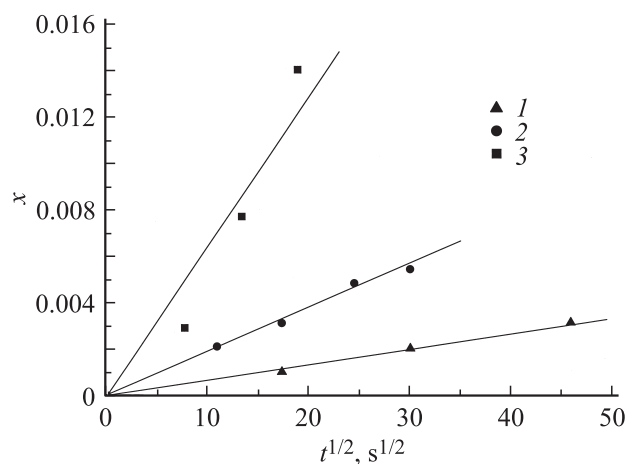


Рис. 1. Временные зависимости степени гидрирования пленки VO_2 (толщиной 50 nm на сапфировой подложке) при температурах 80 (1), 90 (2) и 100°C (3). X — атомное отношение H/V в образующемся соединении H_xVO_2 .

водорода x , внедрившегося в пленку металлического VO_2 , от времени взаимодействия с глицерином при разных температурах. Как и в [4], о количестве водорода, вошедшего в пленку диоксида ванадия из глицерина, мы судили по изменению температуры фазового перехода, вызванному проникновением атомов водорода в пленку. В данном случае это была температура начала перехода диоксида ванадия из металлической в полупроводниковую фазу. Видно, что полученные результаты достаточно хорошо аппроксимируются зависимостью $x \sim t^{1/2}$. Такая связь между количеством протиффундировавшихся в твердое тело частиц и временем диффузии может быть следствием целого ряда причин. Она соответствует, например, решению задачи о диффузии частиц, имеющих постоянную концентрацию C_s , на плоской поверхности полубесконечного твердого тела [7]. При этом коэффициент диффузии полагается не зависящим от концентрации этих частиц.

Очевидно, что коэффициент диффузии водорода при нагревании растет, но наблюдаемое на рис. 1 существенное увеличение скорости внедрения водорода с ростом температуры, на наш взгляд, в значительной мере связано с тем, что величина C_s определяется скоростью дегидрогенизации глицерина на поверхности диоксида ванадия. Она постоянна при постоянной температуре и заметно растет с ее увеличением. А так как обработка в водном растворе глицерина проводилась в существенно неравновесных условиях, и непосредственно определить концентрацию атомов водорода на поверхности образца мы не могли, то по представленным на рис. 1 кривым нельзя сделать однозначного заключения о температурной зависимости подвижности водорода в металлической фазе диоксида ванадия. Вывод о том, что скорость внедрения водорода определяется химическими реакциями, протекающими на поверхности пленки, подтверждает и величина энергии активации, определенная из приведенных выше результатов изотермической обработки пленок в глицерине. Она оказалась равной 1.44 eV и, по-видимому, представляет собой сумму энергий активации диффузии водорода в диоксиде ванадия и энергии активации процессов дегидрогенизации глицерина и хемосорбции атомов водорода поверхностью пленки.

Фазовый переход в диоксиде ванадия является переходом первого рода [1], поэтому электрические и оптические свойства VO_2 в температурной области перехода характеризуются петлей гистерезиса. Наличие гистерезиса предоставляет принципиальную возможность для сравнения скоростей внедрения водорода из глицерина в полупроводниковую и металлическую фазы диоксида ванадия при одной и той же температуре. В работе [6] нами была исследована связь между условиями синтеза пленок VO_2 и шириной петли гистерезиса их отражательной способности. Увеличение давления кислорода в рабочей камере при синтезе пленок приводило к изменению ширины петли гистерезиса от 1 до 40 К. В предлагаемой работе мы, используя результаты [6],

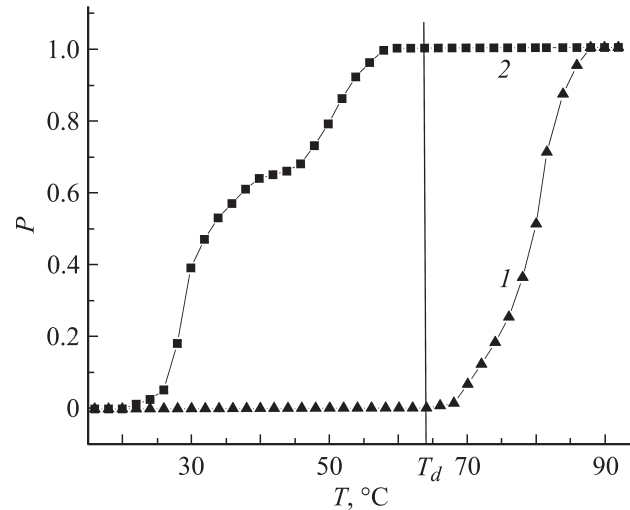


Рис. 2. Петля температурного гистерезиса относительной доли металлической фазы P в пленке диоксида ванадия толщиной 40 nm на кремниевой подложке. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

синтезировали пленки диоксида ванадия с достаточно широкими петлями гистерезиса. На рис. 2 представлена петля гистерезиса, характеризующая фазовый переход в пленке, выбранной нами для экспериментов с подвижностью водорода. Видно, что ширина петли гистерезиса превышает 40 К.

Необходимо сказать несколько слов о выборе значения температуры фазового перехода, по которой мы судили о количестве водорода, внедрившегося в кристаллическую структуру диоксида ванадия. Поскольку пленка состоит из большого числа кристаллитов, ее отражательная способность представляет собой некоторую интегральную величину. При объяснении формы наблюдаемых петель гистерезиса мы исходили из простой модели [8–10], согласно которой всякая реально наблюдаемая петля может быть построена путем сложения „элементарных“ петель гистерезиса, относящихся к отдельным кристаллическим зернам. В [4] было установлено, что проникновение водорода в металлическую фазу диоксида ванадия приводит к смещению всей петли гистерезиса в сторону низких температур. При этом ширина гистерезиса и ее форма меняются незначительно. Отсюда был сделан вывод о том, что водород достаточно равномерно распределен по толщине пленки, и для определения x можно использовать смещение температуры как начала, так и окончания фазового перехода. Причем можно использовать и нагревную, и охлаждающую ветви петли гистерезиса.

Однако эксперимент в [4] проводился на значительно более толстой пленке, и ее петля гистерезиса не имела особенности в виде ступеньки, хорошо видной на охлаждающей ветви петли на рис. 2. Появление такой ступеньки может объясняться как сложным распределением зерен пленки по размерам или кристаллографическим ориентациям [6,10], так и просто наличием в пленке двух

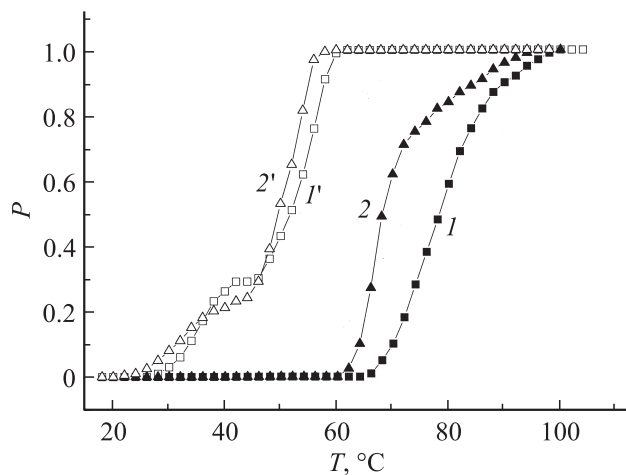


Рис. 3. Эволюция петли гистерезиса доли металлической фазы P в пленке VO_2 толщиной 40 nm на кремниевой подложке. 1, 1' — негидрированная пленка, 2, 2' — обработанная в водном растворе глицерина при 110°C в течение 3 min. 1, 2 — нагрев, 1', 2' — охлаждение.

типов зерен — одни из них имеют границу с подложкой, а другие ограничены только соседними зёрнами диоксида ванадия.

Рис. 3 демонстрирует эволюцию подобной „ступенчатой“ петли гистерезиса после кратковременной обработки тонкой пленки диоксида ванадия в глицерине при температуре 110°C (без нанесенного на поверхность VO_2 катализатора). Температурная зависимость отражательной способности негидрированной пленки измерялась, как и в [4], на воздухе, а гидрированной — в глицерине. Видно, что в результате гидрирования температурная протяженность петли гистерезиса не изменилась, а вся петля сместилась примерно на 4 K в сторону низких температур. В пределах точности измерений на столько же изменились температуры начала перехода из металлической фазы в полупроводниковую и начала обратного перехода. В то же время форма петли в результате легирования пленки водородом претерпела существенное изменение. Так, ширина интегральной петли гистерезиса на уровне, соответствующем равенству количеств металлической и полупроводниковой фазы в пленке ($P = 0.5$), уменьшилась в 1.5 раза. Более выраженной стала ступенька на нагревной ветви. В рамках подхода, изложенного в [10], это может являться следствием изменения упругих свойств гидрированного диоксида ванадия, которое вызывает изменение степени асимметрии „элементарных“ петель, составляющих центральную, более узкую часть суммарной петли. На наш взгляд, наиболее широкие „элементарные“ петли, которые и определяют температурную протяженность петли гистерезиса всей пленки, отвечают зёрнам пленки, имеющим границу с кремниевой подложкой. Именно на границе между подложкой и пленкой можно ждать возникновения наибольших упругих напряжений и, следова-

тельно, наибольшего отступления температуры фазового перехода от температуры равновесия фаз. Поскольку эти „элементарные“ петли также смещаются в сторону низких температур, можно сделать заключение о том, что водород проникает в пленку на всю ее толщину, и диффузионный профиль устанавливается в пленке за сравнительно короткое время.

Исходя из формы и температурного положения петли гистерезиса (рис. 2), мы выбрали температуру $T_d = 64^\circ\text{C}$, при которой сравнивались скорости внедрения водорода. Действительно, если нагреть выбранный образец от низкой температуры до 64°C , то, как видно на рис. 2, весь материал пленки будет все еще представлять собой низкотемпературную полупроводниковую фазу диоксида ванадия. Если же предварительным нагревом образца до температуры, заметно превышающей T_c , перевести весь материал пленки в металлическое состояние, а потом охладить ее до 64°C , то пленка при этой температуре останется металлической.

На этом была основана методика проведения эксперимента. Сначала образец помещался на плоский нагреватель, и его температура повышалась до 64°C . Здесь же до этой же температуры нагревался глицерин. Затем разогретый глицерин наносился на поверхность образца, и процесс внедрения водорода продолжался выбранное нами время. После этого образец быстро переносился в охлажденный до -5°C этиловый спирт, глицерин смывался, и регистрировалась температурная зависимость отражательной способности пленки при нагревании. О количестве водорода, вошедшего в полупроводниковую фазу при гидрировании пленки, мы судили по смещению температуры начала фазового перехода из полупроводниковой фазы в металлическую. Для определения скорости внедрения водорода в металлическую фазу диоксида ванадия образец сначала нагревался до 100°C , а затем медленно охлаждался до 64°C . До этой же температуры нагревался глицерин, который потом наносился на поверхность пленки. Дальнейшая процедура в точности повторяла то, что делалось с пленкой в полупроводниковом состоянии.

Полученные результаты (рис. 4) подтвердили ранее известный факт [4], состоящий в том, что водород в полупроводниковую фазу из глицерина за разумные времена не входит. Температурная зависимость доли металлической фазы, полученная после пятичасового гидрирования полупроводниковой фазы, совпадает с нагревной ветвью петли гистерезиса, полученной для негидрированной пленки (рис. 2). Нужно заметить, что на рис. 4 представлены только нагревные ветви петли гистерезиса, поскольку охлаждающие ветви во всех случаях совпадали с охлаждающей ветвью, полученной для исходной негидрированной пленки. Количество водорода, внедрившегося в металлическую фазу при выбранной температуре за несколько десятков минут, невелико, но отлично от нуля (кривая 2 на рис. 4). Как и следовало ожидать, судя по полученным ранее временным зависимостям, оно слабо меняется с

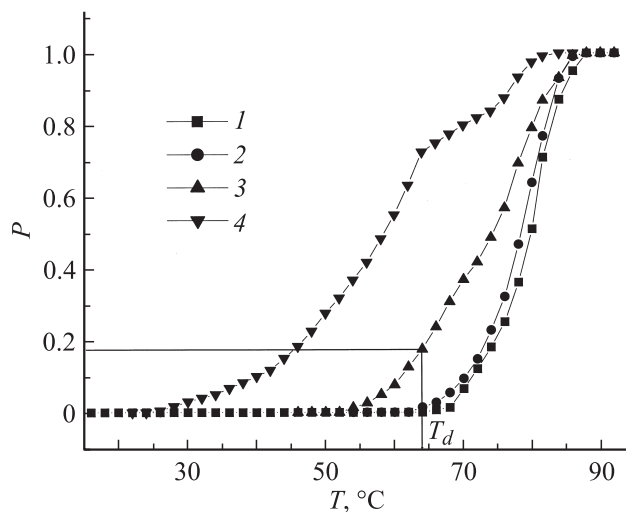
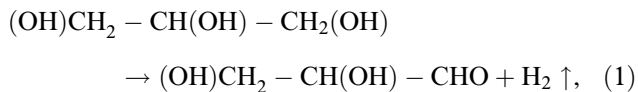


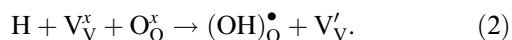
Рис. 4. Температурные зависимости P , полученные при нагревании после гидрирования при 64°C . 1, 3 — гидрировалась полупроводниковая фаза VO_2 ; 2, 4 — гидрировалась металлическая фаза; 1, 2 — без катализатора; 3, 4 — с платиновым катализатором. Время обработки в водном растворе глицерина 300 (1), 30 (2, 3) и 3 min (4). Исходная петля гистерезиса негидрированной пленки показана на рис. 2. Кривая 1 совпадает с нагревной ветвью на рис. 2.

увеличением времени обработки до нескольких часов. Величина x в этом случае близка к 0.001.

По нашему мнению, процесс проникновения водорода в пленку диоксида ванадия начинается с протекания на ее поверхности двух химических реакций [4]. Во-первых, это реакция дегидрогенизации глицерина, которая может иметь вид



и, во-вторых, поверхностная хемосорбция диоксидом ванадия атомов водорода, которой предшествует диссоциация молекул водорода. Хемосорбция сопровождается образованием вместо лигандов O^{2-} лигандов OH^- , а также появлением в катионной подрешетке диоксида ванадия ионов V^{3+} . В символике Крегера–Винка реакция взаимодействия радикалов H с VO_2 может быть записана в виде



Хемосорбированный поверхностью водород в дальнейшем может диффундировать внутрь пленки путем перескока протонов на соседние ионы кислорода [11,12]. По-видимому, перемещению протонов благоприятствует и структура диоксида ванадия, в которой имеются сквозные каналы, ориентированные вдоль рутильной оси C_r [7]. Возможно, что отсутствие проникновения водорода в полупроводниковую фазу связано с тем, что реакции дегидрогенизации глицерина и гомолитической диссоциации молекул водорода на поверхности

полупроводниковой фазы диоксида ванадия (или хотя бы одна из этих реакций) при выбранной температуре либо вообще не идут, либо протекают крайне медленно. В таком случае вывод о том, что подвижности водорода в разных фазах сильно различаются, будет неверным, так как фактически в задаче о диффузионном проникновении частиц мы имеем для разных фаз разную и неизвестную нам концентрацию атомов водорода на поверхности пленки.

В [4] было установлено, что процесс внедрения водорода в тонкие пленки диоксида ванадия из растворов спиртов носит каталитический характер и значительно ускоряется после нанесения на поверхность пленки металлов катализаторов (Cu, Pt, Pt–Sn). В частности, было установлено, что при наличии катализатора на поверхности пленки процесс внедрения водорода из глицерина наблюдается уже при температуре 50°C , при которой устойчивой является полупроводниковая фаза. Методом лазерного напыления мы нанесли на выбранный нами образец тонкую ($\sim 3 \text{ nm}$) пленку платины. Чтобы избежать отклонения состава пленки диоксида ванадия от стехиометрического (т.е. избежать выхода кислорода из пленки в процессе бомбардировки ее поверхности высокоэнергетическими частицами Pt), процесс нанесения катализатора проводили в атмосфере аргона (10^{-3} Torr). Напыление проводилось без нагревания образца, что обеспечивало образование очень мелкодисперсного слоя платины.

Результаты сравнения скорости внедрения водорода в разные фазы для этого случая также представлены на рис. 4 (кривые 3 и 4). Прежде всего хочется отметить значительное увеличение скорости внедрения водорода в металлическую фазу диоксида ванадия при наличии катализатора. Как видно из сравнения кривых 2 и 4, эта скорость увеличивается более чем на порядок. Это может означать, что нанесение тонкой пленки платины приводит к резкому (также более чем на порядок) увеличению C_s . Таким образом, можно считать, что в этом случае поверхностная концентрация атомов водорода по крайней мере на девяносто процентов обеспечивается каталитическим покрытием и, следовательно, хоть и остается неизвестной, но практически одинакова как для полупроводниковой, так и для металлической фазы. В этом случае различие скоростей внедрения водорода в разные фазы диоксида ванадия уже можно связывать с различием подвижностей водорода. По нашему мнению, роль каталитической пленки заключается в ускорении реакции (1), а также в том, что в ней аккумулируется освобождающийся при дегидрогенизации глицерина водород, который диссоциирует на ней, а затем диффундирует в диоксид ванадия. Возможно, что проникновение водорода в пленку преимущественно протекает на тройной границе (катализатор–спирт–диоксид ванадия).

Из рис. 4 следует, что в присутствии катализатора при одной и той же температуре (64°C) в металлическую фазу диоксида ванадия внедрилось заметно большее количество водорода, чем в полупроводниковую. Причем

время взаимодействия глицерина с полупроводниковой фазой было на порядок больше. Одной из причин ускоренного проникновения водорода в металлическую фазу по сравнению с полупроводниковой, по всей вероятности, является ослабление ОН-связи, вызванное повышением (на несколько порядков) концентрации свободных электронов при фазовом переходе полупроводник–металл [11].

К сожалению, следует отметить, что выбранная методика нанесения слоев Pt хотя и обеспечивала их высокую каталитическую активность, но последняя быстро уменьшалась со временем. Это объясняется, с одной стороны, возможным отравлением активных центров катализатора продуктами разложения глицерина, а с другой стороны, по-видимому, изменением степени дисперсности частиц платины, их укрупнением в процессе циклического гидрирования-дегидрирования, что безусловно приводит к уменьшению протяженности тройной границы. Такая неустойчивость каталитических слоев не позволила нам для этого случая получить временные зависимости, подобные представленным на рис. 1. Собственно, даже при сравнении кривых 3 и 4 на рис. 4 следует учесть, что при внедрении водорода в металлическую фазу катализатор был уже менее эффективен, чем при внедрении его в полупроводниковую фазу. Тем не менее скорость проникновения водорода в металлическую фазу оказалась заметно выше.

Проникновение водорода в металлическую фазу при T_d сопровождается такими же изменениями формы температурной зависимости, как и при более высокотемпературном гидрировании (рис. 3). В частности, на ней также проявляется ступенька. Однако в отличие от приведенных выше результатов для случая обработки пленки при 110°C температура начала перехода из полупроводниковой фазы в металлическую сдвинулась на заметно большую величину, чем температура окончания этого перехода (20 и 5 К соответственно). Это может служить указанием на то, что в пленке в процессе гидрирования при T_d возникает заметный градиент концентрации водорода, т. е. концентрация водорода вблизи поверхности пленки оказывается в несколько раз больше, чем возле подложки.

Анализ кривой 3 на рис. 4 позволяет сделать заключение о том, что уже в процессе взаимодействия глицерина с полупроводниковой фазой заметная часть пленки (очевидно, приповерхностная) постепенно переходит в металлическую фазу в результате внедрения водорода. Доля металлической фазы в процессе гидрирования достигает почти 20% (рис. 4). Если в этой части пленки коэффициент диффузии водорода заметно увеличивается, то это может привести к формированию внутри каждого зерна достаточно резкой границы, разделяющей полупроводниковую и металлическую фазы. Действительно, как указывалось выше, в результате внедрения водорода при T_d в металлическую фазу и начало, и окончание фазового перехода смещаются в сторону низких температур, хоть и в разной степени.

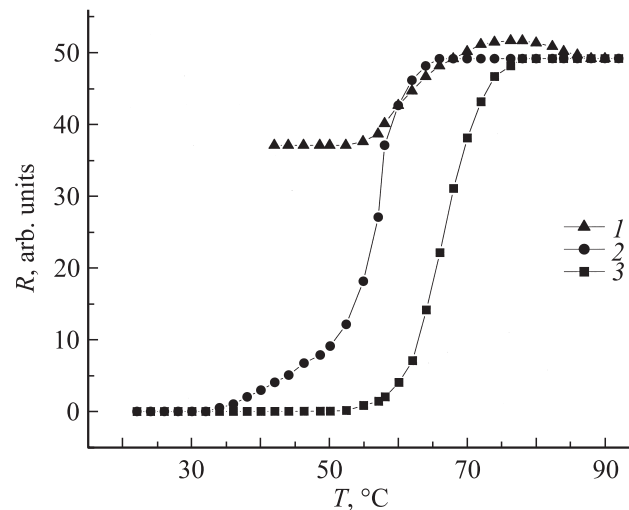


Рис. 5. Температурная зависимость отражательной способности R пленки диоксида ванадия толщиной 60 nm на кремниевой подложке после гидрирования в течение 3 h при 42°C. 1 — нагревание от 42°C; 2 — охлаждение от 90°C; 3 — повторный нагрев от комнатной температуры.

При внедрении же водорода в полупроводниковую фазу заметно смещается лишь начало перехода.

При понижении температуры взаимодействия глицерина с диоксидом ванадия эффект фазового разделения внутри пленки становится еще заметнее. Особенно заметно этот эффект проявляется при температурах обработки ниже 50°C. Отметим, что в настоящей работе температурная область проникновения водорода из водного раствора глицерина в пленку диоксида ванадия была расширена вплоть до температуры 38°C. Необходимым условием реакции при таких низких температурах являлось наличие на поверхности диоксида ванадия „свежей“ пленки платинового катализатора.

Полученные результаты иллюстрирует рис. 5. В этом случае эксперимент проводился следующим образом. На плоском нагревателе размещались образец и кюветы с глицерином и этиловым спиртом. Все это нагревалось до температуры обработки (42°C). Разогретый глицерин наносился на поверхность образца, и реакция гидрирования продолжалась заданное время (3 h). Затем глицерин с поверхности пленки удалялся в этиловом спирте, причем температура образца не менялась и оставалась равной температуре гидрирования. После удаления глицерина, начиная с 42°C, проходил дальнейший нагрев образца, и на воздухе регистрировалась температурная зависимость отражательной способности пленки. Полученная после охлаждения от 90°C петля гистерезиса (кривые 1 и 2 на рис. 5) оказалась незамкнутой, очевидно, вследствие того, что часть материала пленки перешла из полупроводниковой фазы в металлическую в результате трехчасового гидрирования при 42°C. В то же время температурная область фазового перехода в металлическое состояние для оставшейся части пленки

практически совпадает с таковой для негидрированного образца. Таким образом, пленка разбивается на две части: в одной (близкой к поверхности) степень гидрирования такова, что диоксид ванадия претерпевает фазовый переход уже при температуре обработки в глицерине, а в другой степень гидрирования мала и не вызывает заметного смещения температуры фазового перехода. Увеличение длительности взаимодействия глицерина с диоксидом ванадия при 42°C сопровождается увеличением степени незамкнутости петли. Таким образом, диффузия водорода в полупроводниковую фазу при такой температуре сводится к движению резкой границы раздела металл-полупроводник внутрь зерен пленки. При наличии внутри пленки границы между разными фазами трудно по результатам измерения отражательной способности провести количественную оценку доли каждой фазы, так как неизвестна зависимость оптических констант диоксида ванадия от степени гидрирования. Следует заметить, что в этом случае после длительной обработки в глицерине металлические свойства приповерхностных слоев не исчезают при охлаждении до температуры жидкого азота, т.е. степень гидрирования этой части пленки достаточно велика (x больше 0.04 [4]). Нагрев образца до 90°C приводит к выходу водорода из пленки, и температурные зависимости отражательной способности пленки, полученные при охлаждении и повторном нагревании (кривые 2 и 3 на рис. 5), уже не отличаются от полученных для негидрированного образца.

Проведенные эксперименты в значительной степени подтверждают вывод [4] о существенном различии величин подвижностей водорода в полупроводниковой и металлической фазах диоксида ванадия. Причем, чем ниже температура, тем больше это различие. Последнее вызвано, очевидно, тем, что концентрация свободных электронов в полупроводниковой фазе убывает с температурой по экспоненциальному закону с энергией активации, равной примерно 0.7 eV [1].

По полученным для температуры 64°C данным можно лишь очень грубо оценить отношение коэффициентов диффузии водорода в предположении, что они различны в полупроводниковой и металлической фазах. При оценке мы использовали решение диффузионного уравнения с не зависящим от концентрации коэффициентом диффузии D и постоянной концентрацией диффундирующего вещества на плоской границе полубесконечного тела. При этом начальная концентрация водорода внутри пленки полагалась равной нулю. В этом случае и глубина проникновения, и количество продиффундировавшего в образец вещества пропорциональны $(Dt)^{1/2}$, где t — время гидрирования [7]. После элементарных расчетов получается, что коэффициент диффузии водорода в металлической фазе диоксида ванадия по крайней мере на два порядка больше, чем в полупроводниковой фазе. Увеличение коэффициента диффузии при фазовом переходе из полупроводниковой фазы в металлическую, на наш взгляд, связано с тем, что резкое изменение

электронной подсистемы диоксида ванадия способствует увеличению подвижности протонов, так как наличие электронов проводимости может существенно ослабить ОН-связь [11].

Поскольку мы имели дело с поликристаллическими пленками, нельзя не сказать о роли диффузии по межзеренным границам. Из полученных нами результатов с большой долей вероятности следует, что в пленках толщиной до 60 nm объемная диффузия водорода по кристаллической решетке металлической фазы диоксида ванадия протекает со скоростями, сравнимыми с диффузией по межзеренным границам, тогда как при температурах ниже T_c последняя может преобладать. Таким образом, по классификации Харрисона [13], в металлической фазе мы наблюдаем кинетику A , а при диффузии в полупроводниковой фазе — кинетику B , которая при низких температурах может переходить в кинетику C . Однако более обоснованный ответ на этот вопрос может быть получен при сравнении скоростей внедрения водорода в пленку и монокристалл.

Необходимо отметить, что проведенная выше оценка D очень грубая. Во-первых, тонкая пленка отнюдь не полубесконечное тело. Во-вторых, при расчете молчаливо предполагалось, что барьер, который необходимо преодолеть адсорбированному атому водорода при вхождении в пленку, не зависит от того, в какой фазе, металлической или полупроводниковой, находится диоксид ванадия. Кроме того, при строгом рассмотрении следовало бы предположить, что коэффициент диффузии будет зависеть от концентрации водорода, т.е. при гидрировании пленки он должен быть разным на разной глубине. Уравнение диффузии в таком случае не имеет аналитического решения. Для применения численных методов необходимо знать диффузионный профиль [14,15], а его в данном случае не представлялось возможным определить. В действительности мы так и не смогли проследить за диффузией в случае полупроводниковой фазы, так как пленка в обязательном порядке становилась двухфазной. По-видимому, более продуктивным для решения поставленных вопросов представляется исследование диффузионного профиля водорода, определяемого не зависящим от температуры фазового перехода методом.

3. Заключение

В работе установлено, что в отсутствие катализатора процесс внедрения водорода из глицерина в тонкие пленки диоксида ванадия по крайней мере до 100°C контролируется реакциями, протекающими на поверхности пленок. Наши эксперименты показали, что при наличии на поверхности VO_2 платинового катализатора скорость внедрения водорода в металлическую фазу при 64°C на порядок выше, чем в полупроводниковую. Это различие увеличивается с понижением температуры обработки. В работе показано, что особенностью внедрения водо-

рода при температурах ниже 50°C является образование внутри пленки разкой границы между обладающим металлической проводимостью H_xVO_2 и остающимся в полупроводниковом состоянии негидрированным диоксидом ванадия.

Авторы выражают благодарность Ю.М. Байкову за участие в обсуждении полученных результатов и ценные замечания.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] A. Chenevas-Paule. *J. Phys. Colloques* **37**, C4-75 (1976).
- [3] А.И. Гаврилюк, Т.Г. Ланская, А.А. Мансуров, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **26**, 200 (1984).
- [4] В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов. *ФТТ* **49**, 2209 (2007).
- [5] В.Н. Андреев, М.А. Гурвич, В.А. Климов, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский. *Письма в ЖТФ* **19**, 63 (1993).
- [6] Р.А. Алиев, В.А. Климов. *ФТТ* **46**, 515 (2004).
- [7] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.
- [8] Т.Г. Ланская, И.А. Меркулов, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **20**, 6, 1201 (1978).
- [9] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **36**, 6, 1643 (1994).
- [10] Р.А. Алиев, В.Н. Андреев, В.М. Капралова, В.А. Климов, А.И. Соболев, Е.Б. Шадрин. *ФТТ* **48**, 874 (2006).
- [11] K.-D. Kreuer. *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- [12] Ю.М. Байков. *ФТТ* **42**, 995 (2000).
- [13] Д. Гупта, Дж. Кэмпбелл, П. Хо. В сб.: Тонкие пленки, Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Мир, М. (1982). С. 163.
- [14] Р.Ш. Малкович. *ЖТФ*. **76**, 137 (2006).
- [15] Р.Ш. Малкович. *Письма в ЖТФ* **32**, 20, 36 (2006).