**Равновесные границы существования фазы VO2: определение методом ЭДС с твердым электролитом и их влияние на изменение оптических свойств при переходе металл-диэлектрик**

***Судариков Д.А., Кауль А.Р.***

*Аспирант, 1 года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: sudarikow-denis@yandex.ru*

Диоксид ванадия является уникальным материалом благодаря присущему ему фазовому переходу металл-диэлектрик (ПМД). При ПМД в VO2 происходит резкое изменение сопротивления и отражательной способности в ИК и ТГц-диапазонах. Эти особенности обеспечивают перспективу создания множества электронных и оптических устройств на основе тонких пленок VO2. Практически все методы получения таких пленок используют дополнительный отжиг для достижения резкого ПМД. Отжиг, как правило, проводят в атмосферах с пониженным, но неизвестным парциальным давлением кислорода, что провоцирует реакции окисления и восстановления диоксида, значительно ухудшающие его свойства.

В настоящей работе мы предлагаем термодинамический подход, исключающий возникновение вторых фаз при отжиге пленок в равновесных условиях существования диоксида ванадия. Для этого методом ЭДС с использованием твердого кислород-проводящего электролита YSZ были экспериментально определены границы устойчивости фазы VO2 (Рис. 1). Полученные нами термодинамические данные для высококислородной границы существования VO2 в равновесии с фазой V6O13 хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [1]. Напротив, данные по низкокислородной границе мы подвергли существенной коррекции по сравнению с расчетными [2]: установлено, что VO2 при восстановлении находится в равновесии с фазой V9O17, которая при дальнейшем снижении давления кислорода образует оксид V8O15. Установлена температура перитектоидного распада V9O17 и введены соответствующие поправки к известной фазовой диаграмме системы ванадий-кислород. 

Рис. 1. Равновесные рО2-Т условия, ограничивающие область существования фазы диоксида ванадия.

Рассчитаны энергии Гиббса для реакций образования фаз V9O17, V8O15 и V6O13. Показано, что ИК-отражение пленок VO2, имеющих кислородную стехиометрию, соответствующую высококислородной границе, намного больше, чем пленок, приведенных к равновесию на низкокислородной границе термодинамической стабильности фазы.

**Литература**

1.Fotiev A.A., Volkov V.L. Study of equilibrium in V2O5-V2O4 system // Zh. Fiz. Khim. 1971. Vol. 45. P. 1516.

2.Yang Y., Mao H., Selleby M. Thermodynamic assessment of the V-O system // Calphad. 2015. Vol. 51. P. 144–160.