



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2017.6.8>

УДК (536.631+538.91):669-179

ББК 34.202.2

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТРЕХОКИСИ ВАНАДИЯ

Вадим Иванович Суриков

Кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики,
Омский государственный технический университет
surikovvadim@gmail.com
просп. Мира, 11, 644050 г. Омск, Российская Федерация

Валерий Иванович Суриков

Доктор технических наук, профессор кафедры физики,
Омский государственный технический университет
surval@mail.ru
просп. Мира, 11, 644050 г. Омск, Российская Федерация

Сергей Валентинович Данилов

Кандидат технических наук, доцент кафедры физики,
Омский государственный технический университет
svdaniloff@mail.ru
просп. Мира, 11, 644050 г. Омск, Российская Федерация

Виктория Александровна Егорова

Кандидат технических наук, доцент кафедры физики,
Омский государственный технический университет
vaegogova@mail.ru
просп. Мира, 11, 644050 г. Омск, Российская Федерация

Наталья Геннадьевна Эйсмонт

Кандидат педагогических наук, доцент кафедры физики,
Омский государственный технический университет
sazanovang@mail.ru
просп. Мира, 11, 644050 г. Омск, Российская Федерация

Наталья Андреевна Семенюк

Старший преподаватель кафедры физики,
Омский государственный технический университет
sem-natal@mail.ru
просп. Мира, 11, 644050 г. Омск, Российская Федерация

Аннотация. Сообщаются результаты изучения теплоемкости образцов V_2O_3 и $V_2O_{3,04}$ из области гомогенности трехокси ванадия в диапазоне температур 5–250 К. Полученные восстановлением пятиокси ванадия в атмосфере очищенного водорода при разных температурах образцы аттестованы с помощью рентгеновского фазового

анализа, показавшего их однофазность. Содержание кислорода в образцах определялось по прибыли веса при окислении до исходной пятиокиси ванадия, а также на сканирующем электронном микроскопе JEOLJCM-5700. Температурная зависимость теплоемкости исследовалась с помощью автоматизированного вакуумного адиабатического калориметра с погрешностью $\sim 1\%$. Анализ полученных результатов в области гелиевых температур позволяет представить температурную зависимость теплоемкости как сумму двух слагаемых, одно из которых соответствует теплоемкости кристаллической решетки (закон « T^3 » Дебая), а второе экспоненциальное слагаемое интерпретируется как теплоемкость дефектов кристаллической решетки. Математическая обработка результатов позволила оценить некоторые параметры указанных соединений, в частности температуры Дебая, энергии возбуждения и концентрации дефектов кристаллической решетки синтезированных образцов. Делается вывод об увеличении концентрации дефектов с ростом содержания кислорода в образцах, что приводит к изменениям фонового спектра, выражающимся в частности в существенном изменении дебаевской температуры.

Ключевые слова: теплоемкость, трехокись ванадия, фазовый переход металл – диэлектрик, дефекты кристаллической решетки, концентрация дефектов, температура Дебая.

Трехокись ванадия, как и некоторые другие окислы этого металла, при невысоких давлениях испытывает при $T \sim 170$ К фазовый переход металл – диэлектрик (ФПМД), который сопровождается изменением физических (структурных, электрических, теплофизических, магнитных и др.) свойств. Несмотря на то что уникальные свойства этого соединения известны достаточно давно, интенсивность их исследований со временем не уменьшается. Это не в последнюю очередь связано с широким применением фазового перехода металл – диэлектрик в современных технологиях.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований температурных зависимостей теплоемкости образцов V_2O_3 и $V_2O_{3,04}$. Образцы для исследований в виде поликристаллических мелкодисперсных порошков готовились восстановлением пятиокиси ванадия в атмосфере очищенного водорода при различных температурах.

Все приготовленные для исследований материалы представляли собой порошки черного цвета. Образцы исследовались на электронном сканирующем микроскопе JEOLJCM-5700 с целью уточнения элементного состава сразу после синтеза. Содержание кислорода в образцах определяли также по прибыли веса при окислении исследуемого препарата до исходной V_2O_5 .

Кроме того, аттестация образцов осуществлялась рентгеноструктурными методами, которые выполнялись на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил, что полученные препараты являются однофазными. Теплоемкость определялась с помощью автоматизированного вакуумного адиабатического калориметра типа Стрелкова с погрешностью не более 1% . Таким образом, использование современного микроскопа позволило уточнить элементный состав образцов, а использование современной вычислительной техники позволило усовершенствовать методику обработки результатов и оценить концентрацию дефектов в образцах, чего раньше сделать было невозможно.

На рисунках 1 и 2 приведены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости образца при постоянном давлении C_p и теплоемкости дефектов кристаллической решетки C_d в области гелиевых температур. При этом – для удобства дальнейшего использования – теплоемкость образца определялась в расчете на средний грамм-атом вещества, а теплоемкость дефектов, которая представляет собой количество теплоты, которое необходимо сообщить образцу для возбуждения всех дефектов при нагревании его на один Кельвин, определялась в расчете на моль вещества. Полученные для нелегированной трехокиси ванадия результаты хорошо согласуются с приведенными в [5, с. 2772–2773].

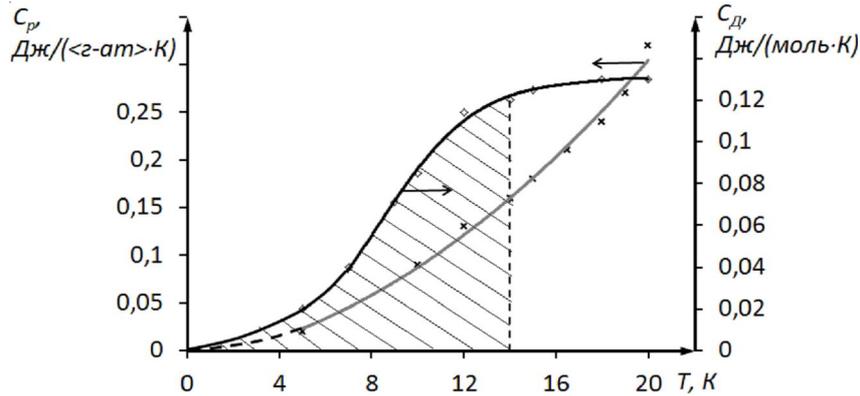


Рис. 1. Зависимости $C_p(T)$ и $C_D(T)$ для образца V_2O_3

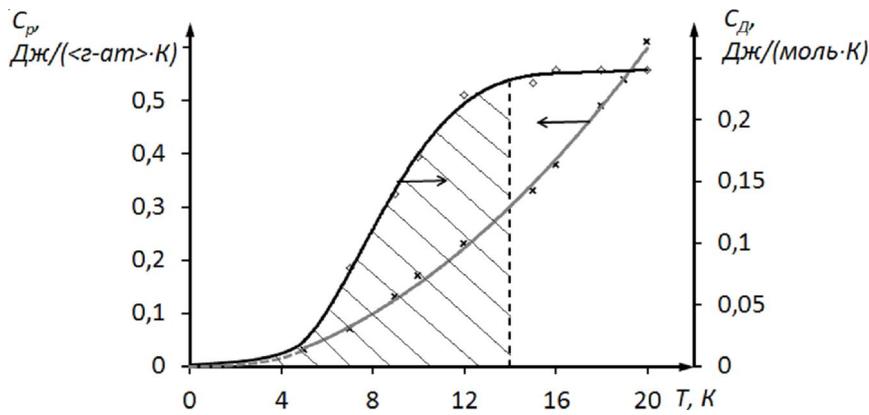


Рис. 2. Зависимости $C_p(T)$ и $C_D(T)$ для образца $V_2O_{3,04}$

Компьютерная обработка результатов показала, что теплоемкость образцов в интервале температур от 5 до ~12 К удовлетворительно описывается уравнением вида:

$$C_p = C_D + \beta T^3 = A(T) \exp(-E_A / kT) + \beta T^3. \quad (1)$$

Наличие экспоненциального слагаемого в уравнении можно объяснить присутствием в исследуемых объектах большого количества дефектов типа Шоттки, что может быть связано с методом синтеза образцов [5, с. 2772–2773]. Величина E_A определяет энергию возбуждения дефекта кристаллической решетки. Параметр «А» в (1) зависит от температуры и связан с энергией возбужденных дефектов. В целом экспоненциальное слагаемое определяет теплоемкость дефектов кристаллической решетки, C_D . На рисунках 1 и 2 приведены зависимости C_D от температуры для V_2O_3 и $V_2O_{3,04}$.

Площади заштрихованных на рисунках 1 и 2 областей, очевидно, равны теплоте, пошедшей на возбуждение дефектов, Q :

$$Q = \int_0^{T_1} C_D dT = \int_0^{T_1} A(T) \exp(-E_A / kT) dT, \quad (2)$$

где T_1 – температура, при которой возбуждаются все дефекты.

Результаты проведенных расчетов позволяют оценить концентрацию дефектов в изученных образцах $n = Q/E_A$. Значения E_A , Q и n приведены в таблице.

Второе слагаемое в формуле (1) связано с тепловыми колебаниями кристаллической решетки. Параметр позволяет оценить температуру Дебая, так как

$$\beta = 12 \cdot \pi^4 k \cdot V \cdot G \cdot N / (5 \cdot \Theta_D^3),$$

где k – постоянная Больцмана; V – объем элементарной ячейки; G – число ячеек в рассматриваемом объеме; N – число атомов в ячейке; Θ_D – характеристическая температура Дебая. Ошибка аппроксимации теплоемкости кристаллической решетки, как пропорциональной T^3 при температурах $T < \Theta_D/12$, для большинства переходных металлов и сплавов не превышает 1 % [4, с. 833–835]. Оцененные значения характеристических дебаевских температур приведены в таблице.

Экспериментально определенные параметры V_2O_3 и $V_2O_{3,04}$

Образец	$\beta \cdot 10^6$, Дж $\langle \Gamma - \text{ат} \rangle \text{K}^4$	Θ_D , К	$E_A \cdot 10^{22}$, Дж	Q , Дж моль	$n \cdot 10^{-21}$, моль $^{-1}$	T_{MD} , К	ΔS_{MD} , Дж моль · К	$\gamma \cdot 10^4$, Дж $\langle \Gamma - \text{ат} \rangle \text{K}^2$
V_2O_3	6,2	680	3,1	0,91	2,9	169,0	9,8	116
$V_2O_{3,04}$	9,0	600	2,5	1,6	6,4	166,8	10,5	126

При температурах выше 12 К в уравнение, описывающее температурную зависимость теплоемкости, помимо «экспоненциального» и «кубического» вклада, добавляется слагаемое αT^2 . Квадратичный и кубический вклады (последний, помимо теплоемкости, обусловленной собственно колебаниями решетки), возможно, содержат информацию о том, что образующиеся при синтезе в материалах дефекты располагаются закономерно, образуя своеобразную слоистую структуру. Как показал Лифшиц [2, с. 475–486], для случая слоистых структур, при низких температурах, когда взаимодействие между слоями существенно, имеют место зависимости теплоемкости, пропорциональные T^2 и T^3 , причем величины соответствующих вкладов по мере изменения температуры (а значит, и степени взаимодействия) должны изменяться.

При температурах около 170 К на зависимостях $C_p(T)$ наблюдается выраженный пик теплоемкости, связанный с фазовым переходом металл – диэлектрик. Для исследованных образцов определены температуры перехода T_{MD} , соответствующие максимуму теплоемкости, а также рассчитаны изменения энтропии при ФПМД ΔS_{MD} . Поскольку согласно Мотту [3] основная часть изменения энтропии при переходе в V_2O_3 имеет электронное происхождение, то есть $\Delta S_{MD} = \gamma T_{MD}$, можно оценить и коэффициенты электронной теплоемкости γ для металлических фаз исследованных образцов. Температуры ФПМД, а также рассчитанные значения ΔS_{MD} и γ приведены в таблице.

Заключение

Исследование теплоемкости образцов трехокиси ванадия, полученных путем восстановления пятиокиси в атмосфере водорода, показало, что в образцах формируется большое количество точечных дефектов. Концентрация дефектов увеличивается с увеличением концентрации кислорода в образце. Энергия возбуждения дефектов невелика и сопоставима с энергией теплового хаотического движения молекулярного кислорода при комнатной температуре. Заметное изменение характеристической температуры Дебая с изменением концентрации дефектов в образце может указывать на влияние дефектов на формирование фононного спектра образцов. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее для диоксида ванадия [1, с. 96–99].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дефекты кристаллической структуры диоксида ванадия / Вад. И. Суриков, Вал. И. Суриков, О. В. Лях, С. В. Данилов // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 8. – С. 96–99.
2. Лифшиц, И. М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах / И. М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1952. – Т. 22, № 4. – С. 475–486.
3. Мотт, Н. Ф. Переходы металл – изолятор / Н. Ф. Мотт. – М.: Наука, 1979. – 342 с.

4. Теплоемкости силицидов и германидов ванадия и хрома со структурой А-15 / П. В. Гельд, Г. И. Калишевич, В. И. Суриков, А. К. Штольц, В. Л. Загряжский // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 215, № 4. – С. 833–835.
5. Теплоемкость трехокси ванадия при гелиевых температурах / С. В. Данилов, Вад. И. Суриков, Вал. И. Суриков, Н. И. Коуров // ФТТ. – 1983. – Т. 25, вып. 9. – С. 2772–2773.

REFERENCES

1. Surikov Vad.I., Surikov Val.I., Lyakh O.V., Danilov S.V. Defekty kristallicheskoy struktury dioksida vanadiya [Defects of the Crystal Structure of Vanadium Dioxide]. *Izvestiya vuzov. Fizika* [News of Higher Educational Institutions. Physics], 2014, vol. 57, no. 8, pp. 96-99.
2. Lifshits I.M. O teplovykh svoystvakh tsepykh i sloistykh struktur pri nizkikh temperaturakh [On the Thermal Properties of Chain and Layered Structures at Low Temperatures]. *Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki* [Journal of Experimental and Theoretical Physics], 1952, vol. 22, no. 4, pp. 475-486.
3. Mott N.F. *Perekhody metall – izolyator* [Metal-Insulator Transitions]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 342 p.
4. Geld P.V., Kalishevich G.I., Surikov V.I., Shtolts A.K., Zagryazhskiy V.L. Teploemkosti silitsidov i germanidov vanadiya i khroma so strukturoy A-15 [The Heat Capacity of the Silicides and Germanides of Vanadium and Chromium with A-15 Structure]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1974, vol. 215, no. 4, pp. 833-835.
5. Danilov S.V., Surikov Vad.I., Surikov Val.I., Kourov N.I. Teploemkost trekhokisi vanadiya pri gelievyykh temperaturakh [The Heat Capacity of Vanadium Trioxide at Liquid Helium Temperature]. *FTT* [Solid State Physics], 1983, vol. 25, iss. 9, pp. 2772-2773.

HEAT CAPACITY AND DEFECTS OF VANADIUM TRIOXIDE LATTICE

Vadim Ivanovich Surikov

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of Physics,
Omsk State Technical University
surikovvadim@gmail.com
Prosp. Mira, 11, 644050 Omsk, Russian Federation

Valeriy Ivanovich Surikov

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physics,
Omsk State Technical University
surval@mail.ru
Prosp. Mira, 11, 644050 Omsk, Russian Federation

Sergey Valentinovich Danilov

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Physics,
Omsk State Technical University
svdaniloff@mail.ru
Prosp. Mira, 11, 644050 Omsk, Russian Federation

Viktoriya Aleksandrovna Egorova

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Physics,
Omsk State Technical University
vaegorova@mail.ru
Prosp. Mira, 11, 644050 Omsk, Russian Federation

Natalya Gennadyevna Eysmont

Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor, Department of Physics,
Omsk State Technical University
sazanovang@mail.ru
Prosp. Mira, 11, 644050 Omsk, Russian Federation

Natalya Andreevna Semenyuk

Senior Lecturer, Department of Physics,
Omsk State Technical University
sem-natal@mail.ru
Prosp. Mira, 11, 644050 Omsk, Russian Federation

Abstract. We report the results of studying the heat capacity of samples V_2O_3 , $V_2O_{3,04}$ of the region of homogeneity of vanadium trioxide in the temperature range 5–250 K. The samples obtained by reduction of vanadium pentoxide in an atmosphere of purified hydrogen at different temperatures are certified by X-ray phase analysis which showed their single-phase nature. The oxygen content in the samples is determined by the profits of weight at oxidation to the source vanadium pentoxide, as well as by means of the scanning electron microscope JEOL JCM-5700. The temperature dependence of the heat capacity is analyzed using an automated vacuum adiabatic calorimeter with an accuracy of ~1 %. Analysis of the results obtained in the region of helium temperatures allows to represent the temperature dependence of the heat capacity as a sum of two terms, one of which corresponds to the heat capacity of the crystal lattice (the Debye T³ law), and the second exponential term is interpreted as the heat capacity of crystal lattice defects. Mathematical processing of the results allows to estimate some parameters of these compounds, in particular of the Debye temperature, excitation energy and concentration of defects in the crystal lattice of the synthesized samples. The conclusion is made about the increase of defect concentration with increasing oxygen content in the samples, which leads to changes in the phonon spectrum, which is expressed in particular in a significant change of Debye temperature.

Key words: heat capacity, vanadium trioxide, metal-insulator phase transition, lattice defects, concentration of defects, Debye temperature.