

С. А. КУТОЛИН, Г. С. БОТВИНKOVA, О. М. КОТЕНКО,
Р. Н. САМОЙЛОВА, И. М. ДОКУЧАЕВА

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

В литературе отсутствует детальное исследование оптических свойств порошков пятиокиси ванадия. Только в работе [1] сделана попытка сравнить оптические свойства монокристаллов и порошков V_2O_5 . В то же время анализу оптических свойств монокристаллов пятиокиси ванадия посвящена довольно обширная литература. В работе [2] изучены спектры характеристических потерь энергии электронов монокристаллов V_2O_5 , характер края фундаментальной полосы поглощения исследовался в работах [3–5], а спектр длинноволновых оптических колебаний решетки монокристал-

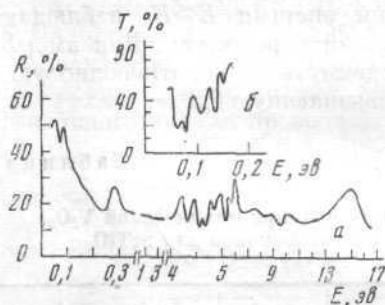


Рис. 1. Спектры отражения (а) и ИК-поглощения (б) поликристаллической пятиокиси ванадия

а — спектр отражения V_2O_5 снимали при угле отражения 90° ; б — спектр поглощения снимали методом прессования в KBr (3 мг V_2O_5 , 800 мг KBr)

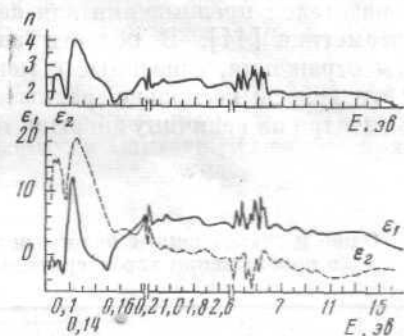


Рис. 2. Дисперсия действительной (ϵ_1), мнимой (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости и показателя преломления с энергией излучения

Расчет дисперсии производили на основании анализа Крамерса — Кронига

ла V_2O_5 приводится в работе [6]. Тем не менее дисперсия оптических постоянных (показателя преломления n , действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической проницаемости) в литературе [6, 7] приводится без учета отражения в области ультрафиолета, и тем более вакуумного ультрафиолета, где, как показывают результаты работ [2, 8], наблюдаются полосы отражения.

Особенностью оптического спектра пятиокиси ванадия является его сходство в области вакуумного ультрафиолета со спектром металлического ванадия [2], а в колебательной области спектра — со спектрами NH_4VO_3 и VO_2 [8, 9].

Нами показана возможность вычисления оптических свойств мелкодисперсных поликристаллов (в том числе и окрашенных сред, например, сульфидов р.з.э.) методом оптического отражения с применением анализа Крамерса — Кронига. Методика эксперимента и результаты исследований приведены в работах [10–12], а накопленный в литературе эксперимен-

тальный материал в этой области обобщен в обзоре [13], где приведены также программы расчета оптических свойств веществ по данным спектров отражения и поглощения.

Для исследований использовали поликристаллическую пятиокись ванадия квалификации х.ч., получаемую методом термического разложения ванадата аммония. Гранулометрический анализ дал возможность отобрать для оптических исследований фракцию V_2O_5 с размерами гранул ~ 5 мк.

Рентгеноструктурный анализ позволил идентифицировать параметры решетки V_2O_5 в орторомбической установке: $a = 11,45$, $b = 4,36$, $c = 3,55$ с точностью $\pm 0,01$ Å. На рис. 1, 2 представлены спектры отражения, поглощения и дисперсия оптических величин ϵ_1 , ϵ_2 , n с энергией излучения.

Край фундаментальной полосы поглощения, связанный с прямыми переходами из валентной зоны в зону проводимости, отвечает величине $E_g = 2,38 \pm 0,02$ эв, что совпадает с данными для монокристалла V_2O_5 . Значения показателей преломления для поликристаллов V_2O_5 ($\lambda = 0,40$ мк, $n = 2,02$; $\lambda = 0,578$ мк, $n = 2,27$), полученные

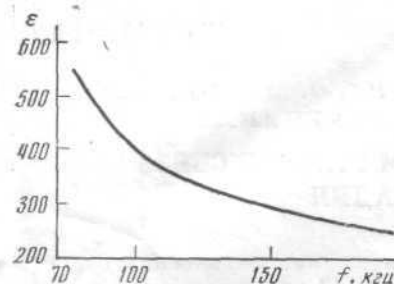


Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости V_2O_5 с частотой

Измерения проводили методом плоского конденсатора на радиотехническом комплексе «Ливень»

по данным анализа Крамерса — Кронига, хорошо совпадают со значениями показателей преломления для аэрозолей V_2O_5 , определенных методом эллисометрии [14]. В области значений энергии $E \gg E_g$ наблюдаются полосы отражения, связанные с межзонными переходами. Для аморфной V_2O_5 эти полосы несколько размыты и сдвинуты в коротковолновую область спектра на величину энергии, не превышающую 0,2 эв.

Таблица 1

Одно- и двухфононные полосы поглощения поликристаллической V_2O_5 в приближении характеристических частот фононов для $SrTiO_3$

Характеристические фононы $SrTiO_3$, см ⁻¹ [16, 17]	Экспериментальное значение (при 300° К), см ⁻¹	Комбинации фононов, соответствующие максимумам поглощения	Теоретическое положение максимумов поглощения, см ⁻¹	Характеристические фононы $SrTiO_3$, см ⁻¹ [16, 17]	Экспериментальное значение (при 300° К), см ⁻¹	Комбинации фононов, соответствующие максимумам поглощения	Теоретическое положение максимумов поглощения, см ⁻¹
TA—110	218	TO ₃ —TA	220	TO ₃ —330	540	TO ₄	540
LA—150	257	LO ₃ —LO ₂	260	LO ₃ —550	550	LO ₃	550
TO ₁ —120	290	LO ₂	290	TO ₄ —540	620	TO ₃ —LO ₂	620
LO ₁ —270	365	LO ₃ —TO ₂	360	LO ₄ —770	810	TO ₄ —LO ₁	810
TO ₂ —190	430	LO ₃ —TO ₁	430	—	850	LO ₃ —LO ₂	840
LO ₂ —290	475	TO ₃ —LA	470	—	1040	LO ₄ —LO ₁	1040

ИК-спектр поглощения V_2O_5 может быть интерпретирован как колебание тетраэдров VO_4 и октаэдров VO_6 связи V—O [15]. Полосы поглощения в ИК-спектре V_2O_5 могут быть представлены комбинацией характеристических фононов для $SrTiO_3$ [16, 17]. Результаты расчета приведены в табл. 1. Сходство колебательных спектров V_2O_5 и $SrTiO_3$ позволило надеяться на появление в области электротехнических частот и радиочастот значительной дисперсии и высоких значений величины диэлектрической проницаемости, возникающей за счет тетраоктаэдрического превращения связи V—O [18]. Результаты эксперимента (рис. 3) подтвердили сделанное предположение.

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 , определяемая по данным соотношения Лиддена — Сакса — Теллера, равна 12,21, а величина высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ вычисляется как $\epsilon_\infty = n^2 = 5,19$, что имеет место при $\lambda = 0,55 \text{ мк}$, где величина коэффициента экстинкции $k = 0,0062$ незначительна.

Ниже приведены физико-химические свойства поликристаллической V_2O_5 , вычисленные на основании оптических исследований

Пикнометрическая плотность	$3,330 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$
Показатель преломления	$2,27 \pm 0,02$
Диэлектрические константы: ϵ_0	12,21
ϵ_∞	5,19
Экспериментальная рефракция	$34,85 \text{ см}^3$
Степень ионности	$0,45 \pm 0,05$
Эффективный заряд	$0,55 \pm 0,05$
Характеристическая температура θ_d	$\theta_d = 1,438 \cdot LO_3 = 790^\circ \text{ K}$
E_g	$2,38 \pm 0,02 \text{ эв}$
Молярная теплоемкость	$30,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ (расчет)
	30,5 [21]

Электрофизические свойства:

ρ	$1 \cdot 10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}$
N	$4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$
μ	$25,4 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$
	$\sim 5 \text{ мк}$

Размер зерен порошка

Ширина запрещенной зоны E_g соответствует прямым переходам и определялась из соотношения $\alpha^2 = f(h\nu - E_g)$. Электрофизические свойства поликристаллической V_2O_5 исследовали на установке ЖК 00 780.7.1966. Образцы размером $1,2 \times 0,3 \times 0,1 \text{ см}$ прессовали при давлении $5 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$. Данные приведены для $T = 298^\circ \text{ K}$.

Рефрактометрические измерения и оценку степени ионности связи в V_2O_5 осуществляли по методике, приведенной в работе [19], а расчет эффективного заряда проводили по формуле Сцигетти. Следует признать

Таблица 2

Расчет энергии оптических переходов $E \geq E_g$ для V_2O_5 в рамках упрощенной модели конденсированной среды [22]:

$$E = (n^2 \pm l^2 \pm \theta^2) \frac{\hbar^2}{8m_e d^2} = f \text{ эв}$$

Энергия оптических переходов, эв		n^2	$\pm l^2$	$\pm \theta^2$
эксперимент	теория			
$E = 2,38$	2,75	4	-1	-0,25
$E_1 = 4,2$	4,25	4	0	+0,25
$E_2 = 4,6$	4,75	4	+1	-0,25
$E_3 = \frac{5,0+5,45}{2} = 5,23$	5,25	4	+1	+0,25
$E_4 = 7,4$	7,25	16	-9	+0,25
$E_5 = 14,6$	14,75	16	-1	-0,25

удовлетворительной сходимостью в оценке характера ионности связи, осуществленной двумя методами.

Основной вклад в колебательный спектр V_2O_5 вносит полоса, обусловленная характеристическим колебанием фонона $LO_3 - 550 \text{ см}^{-1}$. Это самая интенсивная полоса в спектре ИК-поглощения. На этом основании по формуле $\theta_d = 1,438 \cdot LO_3 = 790^\circ \text{ K}$ оценивается характеристическая температура в приближении Дебая, что позволяет по табулированным функциям работы [20] теоретически рассчитать значение теплоемкости c_p^{298} , которое совпадает с экспериментальными результатами ($c_p^{298} = 30,5 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$), приводимыми для V_2O_5 , например, в работе [21].

Сходство между характером оптических свойств металлического ванадия, VO_2 и V_2O_5 можно рассматривать, как результат перераспределения валентных электронов между атомами ванадия и кислорода таким образом, что валентные электроны не локализованы строго в пределах энергетических полос, задаваемых теорией зонной структуры. В то же время электроны не являются свободными, как это имеет место в модели Друде для металлов.

Можно сделать предположение, что существует класс конденсированных сред, к которым принадлежит и пентаокись ванадия, для которых энергия оптического перехода определяется энергией свободных электронов, локализованных в пределах состояний системы, задаваемых набором эффективных чисел n, l, θ подобно тому, как это имеет место для атомов или молекул.

В этом случае $E \geq E_g$ может быть найдено по формуле

$$E = f(n, l, \theta) \frac{\hbar^2}{8m_e d^2}, \quad (1)$$

где $\frac{\hbar^2}{8m_e d^2}$ — энергия свободных электронов

с массой m_e в среде с межатомным расстоянием d ; n — набор эффективных чисел, максимально равный числу валентных электронов; $l = (n-1)$ — набор эффективных чисел, характеризующий локализацию электронов; θ — число, равное величине эффективного заряда. Так как l, θ -числа могут различаться не только по величине, но и по знаку (определяющему принадлежность к атому структуры), то для декартовой системы координат можно положить, что

$$f(n, l, \theta) = n^2 \pm l^2 \pm \theta^2$$

$$\text{и, следовательно, } E = (n^2 \pm l^2 \pm \theta^2) \frac{\hbar^2}{8m_e d^2} \quad (2)$$

Расчет значений энергии оптических переходов по формуле (2) и результаты эксперимента для ряда соединений $\text{A}^{IV}\text{B}^V, \text{A}^{IV}\text{B}^{VI}, \text{A}^{IV}\text{B}^{VII}$ хорошо совпадают [22]. Для V_2O_5 значения энергии оптических переходов, полученные путем эксперимента и расчета по формуле (3), удовлетворительно коррелируют между собой (табл. 2).

Поэтому сходство оптических спектров металлического ванадия, VO_2 и V_2O_5 можно объяснить квазимолекулярным строением среды, возбуждение которой электромагнитным излучением оптической части спектра приводит к последовательному возбуждению одних и тех же состояний валентных электронов (задаваемых набором эффективных чисел n, l, θ) атомов $\text{V}^0, \text{V}^{4+}, \text{V}^{5+}$.

В результате в оптической области спектра наблюдаются близкие по значениям энергии оптических переходов для $\text{V}, \text{VO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$. Это позволяет считать, что перераспределение электронов в структуре V_2O_5 даже при слабых взаимодействиях с электромагнитным излучением оптического диапазона приводит к возникновению структур типа $\text{V}^{4+} - \text{V}^{5+} - \text{O}^{2-}$. Тем более это должно иметь место при термической обработке пентаоксида ванадия. Это наблюдается экспериментально (рис. 4) при изучении изменения сопротивления V_2O_5 с температурой, когда имеет место электронный фазовый переход $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ и сопротивление образца падает почти на три порядка.

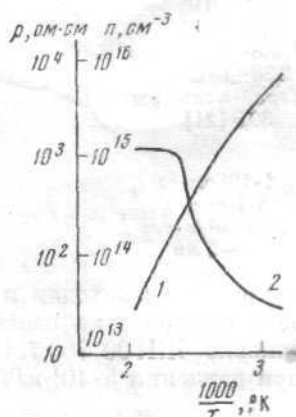


Рис. 4. Изменение удельного сопротивления (1) и концентрации носителей (2) для поликристаллической V_2O_5 с температурой

Энергия перехода $\text{V}^{5+} - \text{V}^{4+}$
 $E \approx 1,4 - 1,6 \text{ эВ}$

ВЫВОДЫ

Методом анализа Крамерса — Кронига исследованы оптические свойства поликристаллической пятиокиси ванадия и вычислена дисперсия ϵ_1 , ϵ_2 , n в интервале длин волн 0,05–25 мк. Показана удовлетворительная сходимости между вычисленными оптическими свойствами поли- и монокристалла V_2O_5 . Определены электрофизические, физико-химические свойства поликристаллического V_2O_5 , степень ионности.

На основании расчета фононного спектра и энергии оптических переходов V_2O_5 в области $E \geq E_g$ делается вывод о квазимолекулярном строении V_2O_5 , для которой свойственно образование структур с переменной валентностью типа $V^{4+} - V^{5+} - O^{2-}$.

Литература

1. I. Hevesi. Acta Phys. et Chem. Szeged, 13, 39 (1967).
2. L. Eiermans, J. Vennik. Phys. Stat Solidi, 41, 621 (1970).
3. N. Kenny, C. R. Kannewurf, D. N. Whitmore. J. Phys. Chem. Solids, 27, 1237 (1966).
4. I. Hevesi. Acta Phys. Acad. Hung., 23, 415 (1967).
5. Z. Bodo, I. Hevesi. Phys. Stat. Solidi, 20, K45 (1967).
6. И. И. Решина. Физ. тв. тела, 14, 345 (1972).
7. Л. А. Абдуллаев, Л. Д. Кисловский, Л. М. Белов. Оптика и спектроскопия, 26, 2043 (1969).
8. В. Г. Мокеров, А. В. Раков. Физ. тв. тела, 11, 197 (1969).
9. A. S. Barker, H. W. Verlur, H. Guggenheim. Phys. Rev. Lett, 17, 1286 (1966).
10. С. А. Кутолин, Л. Л. Лукина, Р. Н. Самойлова. Информационно-справочный листок № 001621. «Электроника», М., 1971.
11. С. А. Кутолин, Р. Н. Самойлова, Л. Ф. Белова, М. Н. Короткевич, О. М. Котенко, Г. М. Комарова. Ж. структурн. химии, 13, 245 (1972).
12. С. А. Кутолин, Р. Н. Самойлова, М. Н. Короткевич. Ж. структурн. химии, 13, 429 (1972).
13. R. T. Jacobson, M. Kerker. J. Opt. Soc. Amer., 57, 751 (1967).
14. R. T. Jacobson, M. Kerker, E. Matijevic. J. Phys. Chem., 71, 514 (1967).
15. С. А. Туголин. Ж. неорганич. материалы, 5, 1082 (1969).
16. C. H. Perri, I. H. Fertel, T. E. McNelly. J. Chem. Phys., 47, 1619 (1967).
17. W. G. Nilson, I. G. Skinner. J. Chem. Phys., 48, 2240 (1968).
18. С. А. Кутолин, Л. М. Остаповский, И. Г. Самойличенко, А. Е. Шамасова. Ж. неорганич. материалы, 5, 1078 (1969).
19. С. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов химическая связь. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
20. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. Специальные функции. «Наука», М., 1964, стр. 324.
21. В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. «Химия», М., 1970, стр. 371.
22. С. А. Кутолин, Р. Н. Самойлова. Информационно-справочный листок № 001618. «Электроника», М., 1971.

Поступила
28 сентября 1972 г.