
ФІЗИЧНА ХІМІЯ

УДК 544.015.4: 544.18

В.М. Каурковська, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

Моделювання індукованого тиском структурного фазового переходу ванадій діоксиду в межах кластерної моделі

*Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАНУ,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна*

Виконано теоретичний аналіз впливу зовнішнього тиску на параметри фазового переходу VO_2 . Показано, що кластер, який репрезентує напівпровідникову фазу ванадій діоксиду, має синглетний основний електронний стан. Під час накладання зовнішнього тиску він перетворюється на кластер у високоспіновому стані, що відтворює металічну фазу. Розраховані значення таких параметрів фазового переходу, як ентальпія переходу (3,1 кДж/моль) і зовнішній тиск (300 МПа), необхідний для структурного фазового переходу, задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: структурний фазовий перехід, кластерна модель, ванадій діоксид.

V.M. Kaurkovska, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

A Simulation on Vanadium Dioxide Pressure-Induced Phase Transition within the Frameworks of Cluster Approach

*Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU,
17, Generala Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

A theoretical analysis has been carried out of the effect of external pressure on the VO_2 phase transition parameters. The cluster representing vanadium dioxide semiconductor phase has been shown to have singlet ground state. Under external pressure it transforms into the high-spin cluster mimicing the metallic phase. The values of such parameters of phase transition as transition enthalpy (3.1 kJ/mol) and external pressure required for the structural insulator-metal phase transition (300 MPa) calculated agree satisfactorily with the experimental data.

Key words: structural phase transition, cluster model, vanadium dioxide.

Стаття постуила до редакції 16.05.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Оксидам перехідних металів з фазовими переходами (ФП) останнім часом приділяється значна увага, що пов'язано з різноманітністю можливостей застосування цих матеріалів, як в оптоелектроніці, так і в медицині, хімічній та легкій промисловості («електронний ніс», «електронний язик») [1-4]. Активно розвиваються експериментальні та теоретичні дослідження механізмів ФП у цих матеріалах, у яких враховується кореляція між структурним та електронним переходом, яка зводиться до зменшення ширини забороненої зони [5-10].

Характерне для ванадій діоксиду перетворення [фазовий перехід ізолятор-метал, (ФПІМ)] відбувається під час досягнення температури фазового переходу (ТФП) 338-340 К. При цьому стрибково змінюються оптичні та електричні характеристики матеріалу, відбувається перебудова кристалічної ґратки з моноклінної структури з попарно зближеними атомами ванадію в кисневих октаедрах у тетрагональну структуру, в якій атоми ванадію в ланцюжках знаходяться на однакових відстанях. У кристалічній структурі VO_2 дальній порядок для ванадій-кисневих октаедрів зберігається впродовж декількох шарів, зв'язок V–O між цими шарами – слабкий [6]. Під час ФПІМ відбувається зміна об'єму елементарної чарунки, що може суттєво впливати на стабільність плівкових покриттів на основі ванадій діоксиду, де цілісність та стійкість властивостей плівок є важливими. За даними [7], на ТФП VO_2 передусім впливає розмір частинок, які були внесені у підкладку SiO_2 (вакуумним напиленням), а не стехіометричний склад або зовнішній тиск.

Стабілізація плівок VO_2 нанесенням її на підкладку або розміщенням між аморфною підкладкою та провідним покриттям дозволяє збільшити ТФП та знизити вірогідність розтріскування плівок. Відомо, що на

підкладці з кремнієвої пластини з буферним шаром гафній оксиду руйнування плівки VO_2 спостерігали за 410 МПа [5, 8], а середнє напруження плівки за кімнатної температури складало 350 МПа. Під час нагрівання таких плівок із ванадій діоксиду ФПМ спостерігали за 345-351 К. У роботі [8] обговорювалася ефективність гібридної структури, в якій плівка VO_2 була «затиснута» між провідною фазою (Ag) та напівпровідною аморфною фазою (Al_2O_3). У такому гібридному матеріалі з прошарком плівки VO_2 (60 нм) під час опромінення лазером в ІЧ-діапазоні спостерігали резонансні явища, які залежать від складу матеріалу.

Метою роботи обрано теоретичний аналіз впливу зовнішнього тиску на параметри фазового переходу VO_2 , виходячи із результатів квантовохімічних розрахунків властивостей циклічних молекулярних моделей.

I. Об'єкти та методи дослідження

Методологія теоретичної оцінки індукованого тиском фазового переходу у загальному базується на аналізі зміни енергії модельної системи в залежності від об'єму [9, 10]. Розрахунки дозволяють здійснити порівняльний аналіз модельних систем з різним внутрішнім стеричним напруженням, яке пов'язане з накладеним на модельну систему зовнішнім тиском.

Під час моделювання фазового переходу у ванадій діоксиді за кластерну модель зручно використовувати замкнутий ланцюжок атомів або фрагментів структури із заданою симетрією, що дозволяє виключити необхідність врахування граничних ефектів. Моделювання структурного ФПМ у ванадій діоксиді під впливом тиску на прикладі одновимірних (ланцюжкових) моделей є найбільш наочним, оскільки ланцюжок з триатомних фрагментів $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ є його базовим елементом структури.

Досліджено кільцеві моделі, які складаються з 8 формульних одиниць VO_2 . Первинна структура моделі була одержана під час оптимізації просторової будови моделі замкнутого ланцюжка VO_2 , де координаційна насиченість атомів ванадію забезпечувалась 8 молекулами води. Таким чином, під час оптимізації просторової будови моделей були одержані структури з мінімальними напруженнями в ланцюжку. Накладання зовнішнього тиску моделювалося оточенням структурного ланцюжка зовнішнім кільцем з 16 атомів гелію із фіксованими відстанями $\text{He}-\text{He}$. Зменшення відстаней $\text{He}-\text{He}$ (та діаметру зовнішнього кільця з атомів гелію) було асоційоване із збільшенням тиску.

Розрахунки здійснені методом Хартрі-Фока-Рутаана з використанням базисного набору SBKJС для валентних електронів, який передбачає опис електронів остову ефективним потенціалом, за допомогою програмного комплексу PC GAMESS [11].

II. Результати та обговорення

На рис. 1 (а, б, в) представлені: фрагмент структури VO_2 , моделі його напівпровідникової (НПФ) і металевої (МФ) фаз. З рис. 1 (а) видно, що базовим елементом структури VO_2 є одновимірний ланцюжок.

Кільцеві моделі складаються з 8 формульних одиниць VO_2 . У моделі НПФ довжини зв'язків між атомами ванадію альтерновані, а в моделі МФ відстані $\text{V}\cdots\text{V}$ однакові. При досягненні певного значення тиску відбувається така зміна параметрів модельної системи, за якої кластер у синглетному стані, який відтворює напівпровідникову фазу, набуває структури, властивої для металевої фази (рис. 2).

Наявність додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні [12] передбачає існування стійких високоспінових станів VO_2 . Тому були розраховані енергії модельного кластера МФ для значень мультиплетності від 1 до 9. Аналіз результатів розрахунків триплетного, квінтетного та септетного спінових станів моделей показав, що цим моделям відповідають деформовані структури. Оптимізовані структури високоспінових станів систем, які моделюють НПФ, характеризуються вирівнюванням відстаней $\text{V}\cdots\text{V}$. Найбільше наближеною до структури кластера в синглетному стані, який відтворює металеву фазу (МФ-s), виявилася структура кластера, який відтворює напівпровідникову фазу у стані нонету (НПФ-n).

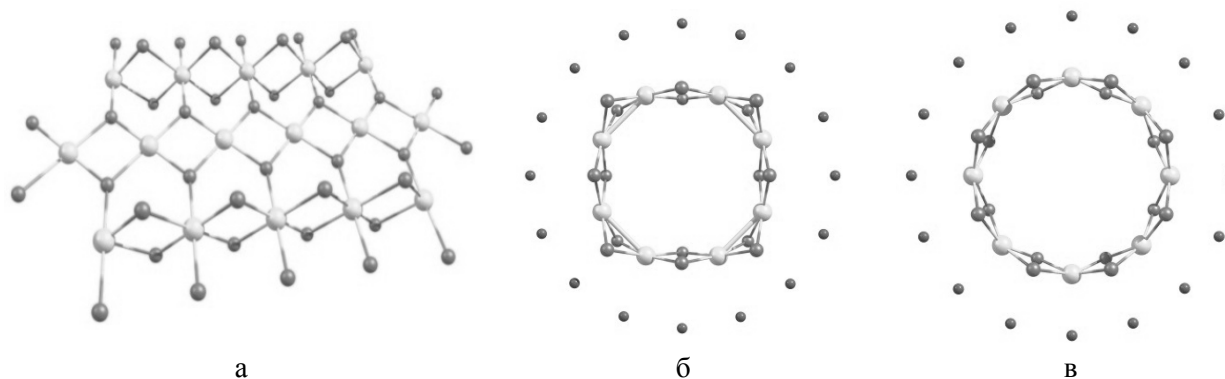


Рис. 1. Фрагмент структури типу рутилу, властивий для VO_2 (а) та моделей напівпровідникової (б) і металевої (в) фаз.

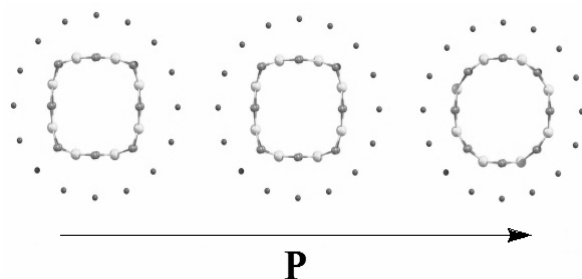


Рис. 2. Зміна структури моделі напівпровідникової фази під час зростання тиску (р).

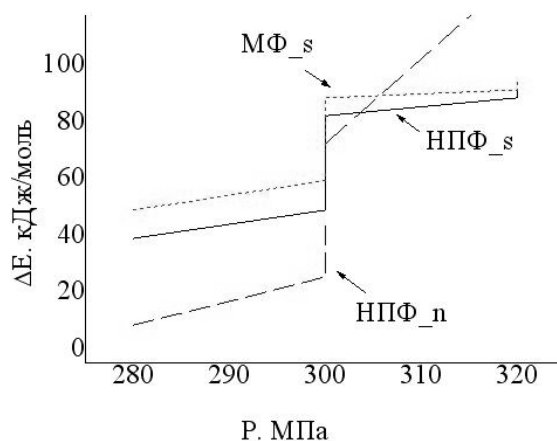


Рис. 3. Залежності зміни повної енергії моделей від зовнішнього тиску.

Тиск (P) розраховували як першу похідну повної енергії системи за її об'ємом. Значення енергії переходу між НПФ та МФ, а також НПФ-s та НПФ-n були одержані з залежностей зміни повної енергії моделей від тиску (рис. 3).

Розрахована енергія переходу з НПФ-s у МФ-s склала $E_{\text{ФП}} \approx 1,5$ кДж/моль, а з НПФ-n у НПФ-s – 3,1 кДж/моль. Експериментальне значення ентальпії переходу для VO_2 дорівнює 3,2 кДж/моль [12].

З рис. 3 видно, що тиск, який потрібно накласти на систему для перебігу ФП, досягає 300 МПа. Одержані в розрахунках ентальпії ФПМ та необхідний для структурного фазового переходу зовнішній тиск задовільно узгоджуються з відомими з літератури [5, 8].

Висновки

1. Теоретичне моделювання показало, що кластер, який відтворює напівпровідникову фазу ванадій діоксиду, має синглетний основний електронний стан. Під час накладання зовнішнього тиску 300 МПа він перетворюється на кластер з високоспіновим станом, який відтворює металеву фазу.

2. Розраховані значення таких параметрів фазового переходу, як ентальпія переходу (3,1 кДж/моль) та необхідний для структурного ФПМ зовнішній тиск (~300 МПа), задовільно узгоджуються з відомими з літературних даних.

3. Параметри фазового переходу VO_2 можна коректно оцінити теоретично з використанням квантово-хімічних розрахунків властивостей порівняно простих циклічних моделей, при належному моделюванні впливу зовнішнього тиску.

Література

1. О.Б. Данилов, А.И. Сидоров, Журн. техн. физ., 69 (11), 91 (1999).
2. A. Cavalleri, Cs. Tóth, C.W. Siders et al., Phys. Rev. Lett., 87, 237401 (2001).
3. J.M. Baik, M.H. Kim, C. Larson et al., Nano Lett., 9 (12), 3980 (2009).
4. A. Casalnuovo, D.Di Pierro, E. Bruno et al., Letters in Applied Microbiology, 42 (1), 24 (2006).
5. V. Balakrishnan, C. Ko, and Sh. Ramanathana, J. Mater. Res. 27 (11), 1476 (2012).
6. J. Galy, J. Solid State Chem., 148, 224 (1999).
7. R. Lopez, T.E. Haynes, L.A. Boatner et al. Phys. Rev. B. 65, 224113 (2002).
8. D. Shakhvorostov, R.A. Nistor, L. Krusin-Elbaum et al., PNAS, 106 (27), 10907 (2009).
9. D. Mukherjee, K.D. Joshi, and Gupta Satish C., Journal of Physics: Conference Series 215, 012106 (2010).
10. A. Svane, W. Temmerman and Szotek Z. Phys. Rev. B. 59 (12), 7888 (1999).
11. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al., J. Comput. Chem., 14 (11), 1347 (1993).
12. W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt et al. Vanadium dioxide (Berlin, Academy Verlag, 1983).

Каурковська Вероніка Миколаївна – молодший науковий співробітник.

Гребенюк Анатолій Георгійович – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

Лобанов Віктор Васильович – доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник.