ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 809-814

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 809-814

УДК 544.723 + 546.881.4:54-31+543.15

ISSN 1729-4428

В.М. Каурковська, Л.С. Дзюбенко, О.О. Чуйко, О.П. Шахов[1]

Робота центрів провідності на поверхні терморезистора VO_2 у хімічних реакціях етилового спирту із бензойною кислотою та бензолом

Інститут хімії поверхні НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03680, Україна,
E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua, kaurkovskaya@yandex.ru
[1]Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03028, Україна

Методом дериватографії вивчені процеси термодесорбції з поверхні терморезистивних оксидів V_2O_3 (T_c = 150 К) и VO_2 (T_c = 340 К). Показано, що із зростанням ступеню окислення металу в оксиді підвищується кількість слабкозв'язаної води на поверхні терморезисторів.

Методом вимірювання електропровідності контактним методом вивчені процеси адсорбції води, етилового спирту, бензойної кислоти та бензолу на поверхні VO_2. Показано, що на поверхні VO_2 існує напівокислений шар, який не перешкоджає вимірюванням відгуків електропровідності на адсорбційні процеси та хімічні реакції на поверхні. Встановлено, що кількість центрів провідності на поверхні VO_2 при хімічних реакціях етилового спирту (пари) із адсорбованим на поверхні VO_2 індикатором льюісівських центрів – бензойною кислотою – в інтервалі температур 334-350 К складає $(1\pm0,1)\cdot10^{15}$ см$^{-2}$. Значення роботи центрів провідності в хімічних реакціях на поверхні підвищуються при зниженні температури.

Ключові слова: терморезистори, напівпровідники, адсорбція, поверхня, діелектрик.

Стаття поступила до редакції 19.03.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

I. Вступ

Для оксидів останнього ступеню окислення остовного елементу (наприклад, Al_2O_3) відомо, що довготривалі діелектричні втрати в об'ємі та на поверхні пов'язані із накопиченням стабілізованих на кисневих вакансіях електронів – так званих F^+ центрів [1]. Випалення F^+ центрів на поверхні та стабілізація їх в об'ємі з плином часу впливає на специфічний розподіл кислотно-основних центрів поверхні [2].

До оксидів, які при відомій температурі (T_c) мають фазовий перехід (ФП) першого роду із фази діелектрика у фазу металеву (а в навкіллі T_c цим оксидам властиве співіснування цих двох фаз) відносяться оксиди ванадію V_2O_3 (T_c = 150 К) та VO_2 (T_c = 340 К). Оксиди V_2O_3 та VO_2 з електронною провідністю відносяться до напівпровідників. Як відомо, різниця з діелектриком у напівпровідника чисто формальна, якісна відмінність – тільки з металом.

Виникнення ідеї вивчення адсорбційних властивостей оксидів ванадію [4-6] пов'язане із дослідженнями можливостей використання адсорбційних взаємодій для керування параметрами фазового переходу у VO_2, оскільки температура ФП (T_c = 340 К) в цьому оксиді найбільше приваблива для використання при низьких температурах, близьких до кімнатної. Реалізація таких досліджень актуальна також при вивченні шляхів запобігання деградації терморезисторів, кристаліти яких при термоциклюваннях розтріскуються від, як вважається, токових перевантажень [3]. Результати робіт [4-6] показують перспективність пошуків способів якщо не керування, то прогнозованого використання знань про вплив електрон-фононних взаємодій на процеси локалізації ФП на поверхні VO_2.

II. Експериментальна частина

В роботі використовувалися порошки оксидів ванадію V_2O_3 та VO_2, останній представляв собою продукт контрольованого окислення V_2O_3. Розміри частинок дисперсних оксидів не перевищували 40 мкм. Використання оксидів ванадію V_2O_3 та VO_2 для вивчення адсорбційних процесів на поверхні пов'язане із можливістю таких вимірювань для однотипних за основним елементом сполук, оскільки ці оксиди відносно стійкі на повітрі, випускаються у вигляді хімічних реактивів різної кваліфікації.

Для вимірювань електропровідності використовувалися пресовані зразки дисперсного VO_2 із нанесеними випарюванням срібла у вакуумі контактами. Вимірювання електропровідності проводилися стандартним чотиризондовим методом на постійному струмі 2-30 μA. Для вимірювань використовувалась термостатована кварцова комірка з контрольованим нагрівом та контролем температури зразка термопарою.

Вимірювання десорбції з поверхні оксидів ванадію проводились методом ДТА-ДТГА на дериватографі Q-1500 M (Угорщина) в інтервалах температур 293-393 К, 293-523 К і 293-773 К, швидкості нагрівання 0,6 та 10 К/хв.

III. Результати та обговорення

Неодноразові вимірювання в режимі нагрів-охолодження-нагрів зразків дисперсних V_2O_3 та VO_2 показали, що гідрофільність поверхні цих оксидів в інтервалі температур 293-523 К проявляється не тільки в кількості адсорбованої фази, але і в швидкості заповнення поверхні адсорбатами з навколишнього середовища.

На рис. 1 показані дериватограми дисперсних оксидів V_2O_3 і VO_2 при нагріві із швидкістю 0,6 к/хв (а, в) та при повторному нагріві після охолодження через 3-6 годин.

Порівняння термограм V_2O_3 (I) і (II) із термограмами VO_2 (I) і (II) дозволяє відмітити, що при однаковому інтервалі температур термодесорбції поверхня сесквіоксиду (який має більшу кількість вільних електронів при атомі ванадію, але й більш окислену поверхню діелектрика) більш гідрофільна. Чорний порошок V_2O_3 навіть відразу після одержання поступово вкривається напівокисленим шаром зеленого кольору (суміш фаз оксидів ванадію, проміжних між VO_2 та V_2O_5), тоді як чорно-синій порошок VO_2 ззовні не виказує ознак окисленої поверхні при вологості навкілля до 80%. Температурні інтервали процесів термодесорбції води з поверхні оксидів V_2O_3 та VO_2 невисокі в порівнянні з такими для більшості інших оксидів-діелектриків [2,8]. Тому ці процеси можна назвати процесами видалення слабкозв'язаної води.

На термограмі дегідратованого до 7,6% втрати маси VO_2 (II) спостерігається заглиблення піку фазового переходу VO_2 та виявляється пік фазового переходу V_3O_5 без втрати маси. Оксид V_3O_5 є фазою Магнелі, проміжним оксидом між сесквіоксидом та двооксидом ванадію. Відомо, що фази Магнелі являють собою кристалічно-аморфні структури без дальнього порядку. У фазах Магнелі V_2O_3 и VO_2 розташовані шарами у декілька десятків або сотень періодів гратки у співвідношеннях таких, щоб

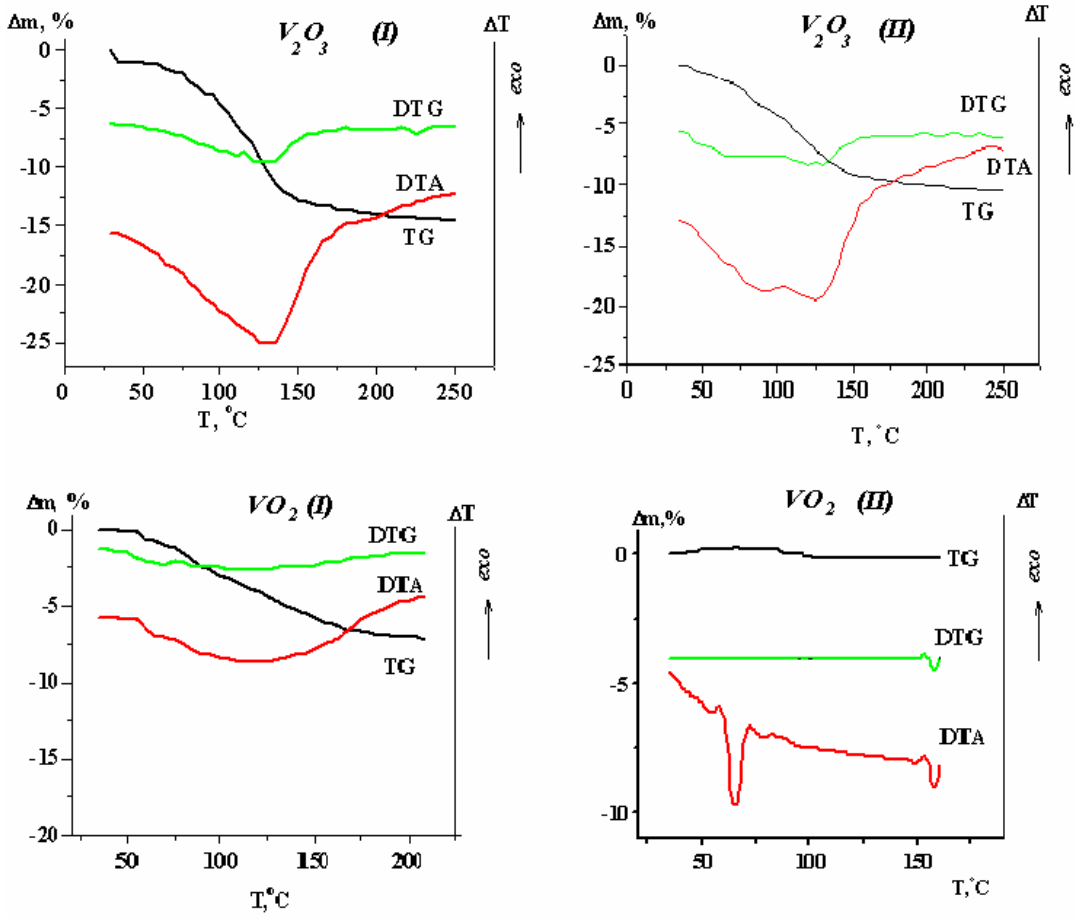


Рис. 1. Дериваторами дисперсних V_2O_3 та VO_2 при першому (I) та другому (II) нагріві зразків у температурних інтервалах 293-523 К (а,б), 293-773 К (в), 293-440 К (г), швидкість нагріву 0,6 К/хв. (а,б,г) та 10 К/хв. (в).

зберігалася загальна формула V_nO_{2n-1} [3]. Фази Магнелі виникають при поступовому окисленні V_2O_3 або деоксігенації VO_2.

Із одержаних даних можна зробити висновок, що вивчення адсорбційних явищ на поверхні VO_2 не потребує суворого додержання термовакуумних умов, як для більшості адсорбентів, основою яких є оксид останнього ступеню окислення основного елементу. Спостережена релаксація поверхні дозволяє проводити експериментальні дослідження адсорбції на поверхні терморезистора нестехіометричного складу VO_2 в умовно контрольованих за вмістом води середовищах на дегідратованих до втрати ≈ 7% маси зразках. Можливість вимірювання електропровідності контактами на поверхні відчиняє перспективи вимірювання електричного відгуку при адсорбції агентів газових середовищ на поверхні терморезистивних оксидів ванадію [4].

Але зразки оксидів ванадію досить швидко деградують після видержування у парах води у присутності кисню. Дисоціативна адсорбція води на поверхні рутильної структури двооксиду ванадію [7] спочатку призводить до зниження опору поверхневого адсорбційного шару та до відомого з літератури зниження температури фазового переходу VO_2 в цьому шарі [4]. Але з плином часу, в присутності кисню повітря, зразки деградують. Деградація проявляється в підвищенні опору на поверхневих контактах з 2-10 кОм до 50-100 кОм впродовж 2-5 термоциклів (нагрівань та охолоджень в інтервалі температур реєстрації фазового переходу VO_2 та V_3O_5). Більшої кількості термоциклів зразки в насичених парах води не витримують, значення термоопору доходять до рівня діелектрика (мегаоммні значення).

Адсорбція спиртів на поверхні максимально дегідратованих (до 9% втрати маси) зразків VO_2 не спостерігається, зміни R не відбувається. На зразках, дегідратованих до 7% втрати маси, адсорбція висушеного етилового спирту спостерігається за підвищенням опору на контактах при вимірюваннях в ізотермічному режимі.

Відомо, що при диссоціативній адсорбції води на SiO_2 та TiO_2 підвищення електропровідності поверхні пов'язують із міграцією протону [7,8]. Але в цих оксидів ступінь окислення остовного елементу в оксиді максимальний з можливих. В двооксиді ванадію треба враховувати присутність валентного електрона на атомах ванадію V^{4+}. Вірогідно, при адсорбції води на поверхні рухливість валентного електрона підвищується, а при адсорбції спирту – зменшується. Адсорбція води в присутності кисню призводить до незворотної деградації поверхні VO_2, а адсорбція спирту – до зворотної етерифікації поверхні, бо після прогріву поверхні номінальні значення електропровідності відновлюються.

Відомо [9], що на зразках дисперсного VO_2 методом ЕПР після 340 К були зафіксовані парамагнітні центри (ПМЦ) – пари атомів ванадію $V^{4+} \sim V^{5+}$, які мають між собою електронний обмін. Виникнення цих пар в поверхневому шарі товщиною ≈ 140 Å автори [9] пов'язують із окисленням поверхні після ФП в присутності кисню повітря. Але факт виникнення ПМЦ після ФП не є доказом неможливості існування напівокисленого шару до ФП. Згідно усталеним підручниковим уявленням [10], наявність в елементарній комірці структурної гратки непарної кількості електронів є ознакою фази із металевою провідністю. Спарювання (твистування) атомів ванадію $V^{4+} \sim V^{4+}$ (тоді в елементарній комірці

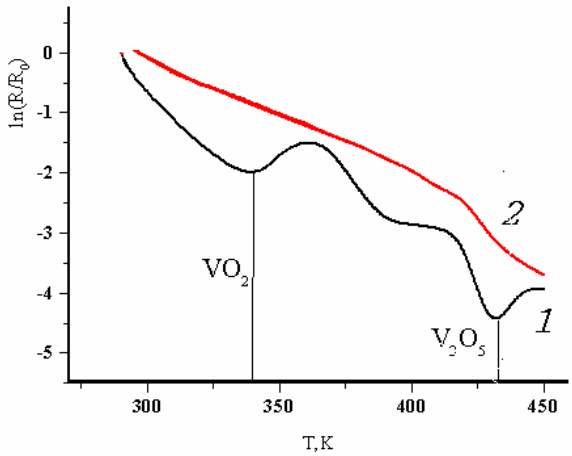


Рис. 2. Температурні залежності опору поверхні на пресованих зразках VO_2 після нанесення контактів Ag у вакуумі (1) та через добу після нанесення (2).

Таблиця

Участь центрів провідності в хімічних реакціях на поверхні VO_2

Температура,К	Реакція	Ñ, $см^{-2}$	ΔA, Дж/моль
334	$C_6H_5(COOH)[VO_2]+$ $C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5(COOC_2H_5)$	$0{,}98 \cdot 10^{15}$	438,1
338	- " -	$1{,}0 \cdot 10^{15}$	99,1
348	- " -	$1{,}01 \cdot 10^{15}$	1,03
313	$C_2H_5OH\ [VO_2]+ C_6H_6 \rightarrow$ азеотроп	$9 \cdot 10^{12}$	$934 \cdot 10^{3}$
350	- " -	$1{,}3 \cdot 10^{14}$	1,45

двооксиду наявна парна кількість електронів) в елементарній комірці напівпровідникової фази VO_2 відомо [3].

Для перевірки припущення наявності напівокисленого шару були проведені експериментальні тестування зразків VO_2 на срібних контактах різного походження: одержаних методом випарювання срібла у вакуумі свіжих, через добу та на притискних контактах-пластинках товщиною 0,05 мм, одержаних одночасно із пресуванням зразків.

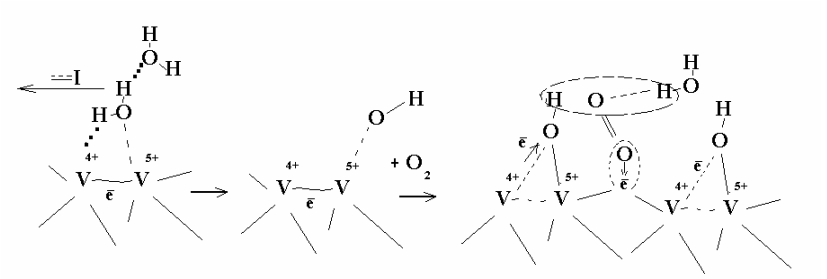
На рис. 2 представлено отримані температурні залежності.

Треба відмітити, що при тестових вимірюваннях на притискних контактах на зразках VO_2 залежності "R/R_o-τ" мають вид кривої 2 на рис. 2.

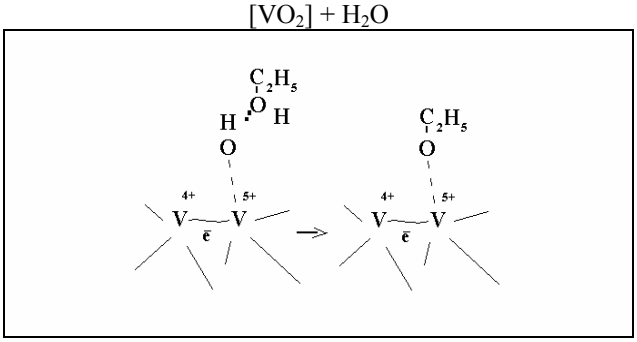
Таким чином, процеси адсорбції води та етилового спирту на тонкій плівці адсорбційного шару напівокисленої поверхні VO_2 після ФП можна представити схемою:

В схемі на рис. 3 поверхня оксиду позначена [VO_2]. Напівокислений поверхневий шар VO_2 (якщо він достатньо тонкий для того, щоб контакти мали зв'язок із внутрішнім шаром) є тою надтонкою адсорбційною плівкою, яка контактує із молекулами адсорбатів, не втрачаючи зв'язку із внутрішнім шаром часток VO_2. Деградація поверхні VO_2 – це підвищення шару діелектрика до критичної товщини, коли контакт із нижнім шаром переривається. Схема рис. 3 може бути справедлива і для більш низьких температур, оскільки резистивні ізотерми адсорбції для спирту при підвищенні температури відрізняються тільки підвищенням швидкості етерифікації поверхні.

Факт релаксації поверхні був використаний для вивчення адсорбції та хімічних реакцій етилового спирту із бензойною кислотою, адсорбованою на поверхні оксиду з 0,02N розчину в бензолі, а також бензолу з етиловим спиртом, адсорбованим на поверхні оксиду з парів. Відомо, що бензойна кислота використовується в якості індикатора активних центрів поверхні (льюісівських, основних) на оксидах-діелектриках [13]. Вимірювання



[VO_2] + H_2O



[VO_2] + C_2H_5OH

Рис. 3. Адсорбція (а) та хімічні реакції (б) на поверхні підготовлених зразків двооксиду ванадію C_2H_5OH (1), C_6H_5COOH (2) і C_6H_6 (3) при 348 К. Температура на поверхні пресованого зразка позначена Т.

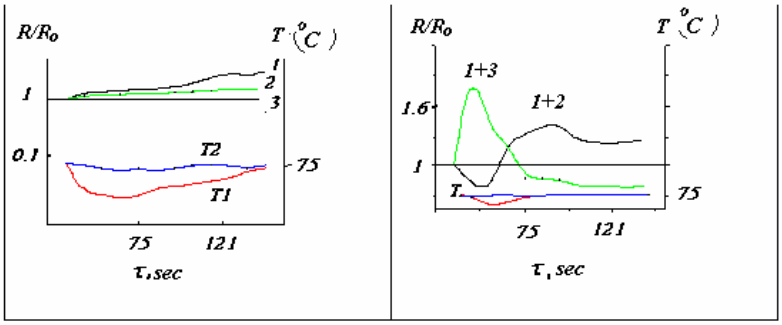


Рис. 4. Хімічна реакція (а) із етиловим спиртом (пари) при 343 К та адсорбція (б) при 332 К бензойної кислоти на поверхні двох половинок пресованих зразків двооксиду ванадію, (1) – вихідний зразок, (2) – зразок, підданий γ-опроміненню дозою енергії 80 кГр.

проводились на дегідратованих до 7% втрати маси зразках. Одержані відхилення опору поверхні були інтерпретовані як робота центрів провідності поверхні у вказаних хімічних реакціях. На рис. 4 представлені типові криві відхилень опору на поверхні при адсорбції (а) C_2H_5OH (1), C_6H_5COOH (2) і C_6H_6 (3), а також при хімічних реакціях (б) парів C_2H_5OH з адсорбованою з 0,02N розчину в бензолі бензойної кислоти (1+2) і парів C_6H_6 з адсорбованим на поверхні етиловим спиртом (1+3) в ізотермічному режимі вимірювань.

Із залежностей "$R/R_o-\tau$" та "$R-\tau$" були визначені кількості центрів провідності, які приймали участь у хімічних реакціях при температурах 313-350 К, а також значення роботи центрів провідності у цих реакціях. Встановлено, що питома кількість центрів Ñ на 1 $см^2$ при всіх температурах дослідження реакції парів спирту з адсорбованою бензойною кислотою має значення $(1\pm0,1)\cdot10^{15}$ $см^{-2}$, незалежно від кількості розчину кислоти в бензолі (який наносили на ділянку поверхні у вигляді рідини) та концентрації парів спирту.

Вивчення вказаних процесів адсорбції та хімічних реакцій на поверхні було також проведено на зразках, попередньо опромінених малими дозами енергій γ-квантів на установці МРХ -γ- 25М з потужністю дози 51,617 рад/сек. Поглинена доза 30 кГр. Встановлено, що відомі для таких терморезисторів процеси деградації при термоциклюваннях і токових перевантаженнях можуть бути призупинені шляхом опромінення малими дозами іонізуючих випромінювань. Кількість вимірювань в адсорбційних середовищах та термоциклювань до підвищення опору на поверхні з 2-10 кОм до 50-60 кОм після опромінення зростає у 4 рази. Підвищення стійкості зразків до деградації можна пояснити процесами гідрофобізації та перебудови поверхні при опроміненні, що відомо для оксидів-діелектриків та інших оксосполук [1,2,11,12].

IV. Висновки

Таким чином, в роботі встановлено, що центрами адсорбції на поверхні VO_2 можуть бути атоми ванадію напівокисленого поверхневого адсорбційного шару. Відсутність яскраво виражених відгуків електропровідності при фазовому переході в VO_2 при тестуванні зразків не перешкоджає локальному виникненню ФП на поверхні в результаті адсорбції води. Адсорбція води супроводжується тимчасовим зниженням T_c на поверхні, а потім спостерігається зворотне окислення поверхні в присутності кисню. Адсорбція етилового спирту супроводжується підвищенням T_c і опору на контактах, але процеси етерифікації поверхні мають зворотній характер.

На максимально дегідратованих зразках VO_2 адсорбція спиртів не протікає.

При вимірюваннях адсорбції та хімічних реакцій в режимі ізотерми на дегідратованих до 7% втрати маси зразках за відгуками електропровідності визначено кількість центрів провідності, які приймають участь у реакціях та значення роботи цих центрів у реакціях етилового спирту із закріпленою на поверхні бензойною кислотою, а також в реакціях утворення азеотропної суміші бензолу із адсорбованим на поверхні етиловим спиртом.

Встановлено, що на поверхні опромінених малими дозами енергії γ-квантів зразків нестехіометричного VO_2 процеси деградації протікають в 4 разі повільніше, ніж на неопромінених зразках.

[1] В.Н. Дорошенко, В.В. Тесленко, В.Н. Каурковская, А.П. Шиманский, А.А. Чуйко. Исследование парамагнитных центров в γ-облученном пирогенном оксиде алюминия // *Химия высоких энергий*, **26**(6), сс. 503-506 (1992).

[2] В.Н. Дорошенко, В.Н. Каурковская, А.П. Шиманский, П.П. Горбик, В.М. Огенко. Радиационно-термические превращения на поверхности пирогенного γ-оксида алюминия // *Химия высоких энергий*, **37**(4), сс. 125-129 (2003).

[3] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение.* Наука, Л. 183 с. (1979).

[4] А.В. Николаев, Ю.Н. Кострубов, Б.В. Андреев. Электронная структура металлической фазы и переход металл-изолятор в VO_2 // *Физика твердого тела*, **34**(10), сс. 3011-3018 (1992).

[5] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, Н.Л. Левшин, Н.И. Смирнов. Управление фазовым переходом полупроводник-металл в пленках VO_2 методом адсорбционных воздействий // *Физика твердого тела*, **30(**вып. 3), сс. 924-926 (1988).

[6] V.V. Turov, P.P. Gorbik, V.M. Ogenko, O.V. Shulga, A.A. Chuiko. Termal behavior of dispersed vanadium dioxide in polyetilene glycol matrix contanning tetraethylammonium bromide // *Jurnal of Therm. Analysis and Calorimetry*, **62**, pp. 473-478 (2000).

[7] В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко и др. *Роль электростатических взаимодействий при адсорбции на поверхности твердых оксидов*. Век, Киев 237 с. (1999).

[8] В.А. Тертых, Л.А. Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наукова думка, Киев 264 с. (1991).

[9] В.В. Тесленко, П.П. Горбик, Р.В. Мазуренко и др. Состояние поверхности и диэлектрические потери в дисперсном диоксиде ванадия // *Химия, физика и технология поверхности*, Вып. 3, сс. 62-65 (1999).
[10] Charles Kittel. *Elementary solyd state physycs: a short course*. N.Y.-London. (1962).
[11] В.Н. Дорошенко, Е.П. Якубенко, В.А. Денисенко, В.Н. Каурковская, И.Р. Ентинзон, В.М. Огенко. Особенности радиационно-химических превращений формиата никеля // *Химия высоких энергий,* **30**(5), сс. 356-360 (1996).
[12] В.Н. Дорошенко, В.Н. Каурковская, Е.П. Якубенко, Д.И. Побокин, И.Р. Ентинзон, В.М. Огенко. Исследование радиационных превращений формиата железа (II) // *Химия высоких энергий,* **36**(6), сс. 185-190 (2002).
[13] L.F. Sharanda, A.P. Shimansky, T.V. Kulik, A.A. Chuiko. Study of acid-base surface properties of pyrogenic γ-aluminium oxide // *Colloids and Surfaces*, *A: Physicochemical and Engineering Aspects,* **105**, pp. 167-172 (1995).

V. Kaurkovska, L. Dzubenko, O. Chuiko, O. Shahov[1]

The Work of Conductivity Centers on Surface of VO_2 Thermal-Resistor in the Chemical Reactions of Ethyl Alcohol with the Benzoic Acid and Benzyl

Institute of Surface Chemistry,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03680, Ukraine,
E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua, kaurkovskaya@yandex.ru
[1]Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine

By method of deryvatography the processes of thermal-desorbing from surface of the thermal-resistively oxides V_2O_3 (Tc = 150 K) and VO_2 (Tc = 340 K) are study. It is shown, that with growth of degree metal oxidization in oxide the quantity of weaklinked water rises on surface of thermal-resistors.

By method of the conductivity measuring by the contact method the processes of water adsorption, ethyl alcohol, benzoic acid and benzyl on the VO_2 surface are study. It is shown, that the semi-oxygen layer, which does not prevent from measuring reviews of conductivity on the adsorption processes and chemical reactions on surface, exists on the VO_2 surface. It is set, that quantity of conductivity centers on the VO_2 surface in case of chemical reactions of ethyl alcohol (pairs) with indicator of Lyice centers adsorbed on the VO_2 surface by the benzoic acid in interval of temperatures 334-350 K makes $(1\pm0.1)\cdot10^{15}$ см$^{-2}$. The values of work of conductivity centers in the chemical reactions on surface rise in case of temperature decline.