

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЕФЕКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И ЭТАНОЛА

В.Н. Каурковская, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной Академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев; e-mail: kaurkovska_veronika@isc.gov.ua*

Экспериментально показано, что при адсорбции воды и этанола на поверхности VO_2 температура ее фазового перехода (ТФП) соответственно снижается или повышается. Избыток паров воды приводит к деградации полупроводника до диэлектрика. Квантово-химический анализ изменений электронной структуры систем, моделирующих взаимодействия паров воды и этанола с поверхностью диоксида ванадия, показал, что адсорбция происходит на поверхностных не полностью координированных атомах ванадия с неспаренным электроном. Следствием заполнения части таких центров адсорбированными молекулами и является снижение ТФП.

Введение

При достижении температуры фазового перехода (ТФП) 338-340 К кристаллическая решетка диоксида ванадия перестраивается, а проводимость его образцов скачкообразно увеличивается на 2 – 4 порядка [1, 2]. Элементарная ячейка кристаллической решетки полупроводниковой фазы состоит из двух кислородных октаэдров, внутри которых находятся попарно сближенные атомы ванадия, расстояние между которыми составляет 2,62 Å [3], а между атомами ванадия разных элементарных ячеек – 3,12 Å. Ширина запрещенной зоны полупроводниковой фазы кристаллического диоксида ванадия равна 0,7 эВ. После фазового перехода (энтальпия перехода $\Delta H = 3,1$ кДж/моль), расстояния между атомами ванадия становятся равными ~ 2,9 Å, сингония меняется с моноклинной на тетрагональную, а в качестве элементарной ячейки структуры можно рассматривать один кислородный октаэдр с атомом ванадия внутри. Структурный фазовый переход протекает в рамках топохимического механизма, т. е. новая фаза выкристаллизовывается из старой с сохранением основных кристаллографических направлений [2 – 4]. Кристаллы оксидов ванадия склонны к самоорганизации. Деоксигенация рутилоподобной структуры сопровождается смещением кислородных октаэдров из положений соприкосновения вершинами в положение соприкосновения вершинами и ребрами, далее-вершинами, ребрами и гранями и т. д. Известная из литературы некая размытость экспериментально измеряемого скачка поверхностного сопротивления при фазовом переходе может быть связана как с наличием дефектов или примесей, так и с влиянием адсорбции.

В работе [5] сообщалось о регистрации фазового перехода в пленке диоксида ванадия в течение 100 фс при облучении ее импульсами лазера продолжительностью 50 фс. Немного ранее [3] были опубликованы данные о регистрации фазового перехода в течение 100 пс. Отмечалась вторичная роль структурного фазового перехода: перемещения атомов происходят после перестройки электронной подсистемы. Обладающий сверхбыстрым (порядка 100 фс) переходом материал является перспективной основой для оптических переключателей в компьютерных сетях. Более того, оксиды металлов с фазовыми переходами в последние годы внедряются в сенсорные конструкции так называемых “электронного носа” и “электронного языка”. Это – оксиды олова, титана,

вольфрама и других. Они входят в состав линейки сенсоров, которые работают в интервале температур 470 – 680 К, близких к температурам структурных фазовых переходов в упомянутых оксидах.

Представляют актуальность исследования влияния внешних воздействий на диоксида ванадия. В работе [4] было показано, что при облучении электронами средних энергий ТФП пленок диоксида ванадия ТФП значительно снижается (< 273 К). При фазовом переходе во время облучения электронами образцы представляют собой полупроводниковые структуры, пронизанные сеткой нанонитей металлической фазы. Возникновение металлической проводимости [6] может быть осуществлено при температуре ~ 299 К во время облучения γ -квантами поверхности диоксида ванадия, гидрофобизованной пленкой полимера (полиэтиленгликоля фталата). Было также обнаружено, что после облучения γ -квантами (^{60}Co) поверхность прессованных образцов порошка диоксида ванадия медленнее деградирует в парах воды и других агрессивных средах [7].

В [8, 9] сообщается о регистрации снижения либо повышения ТФП на 5 – 15 К при адсорбции воды, аммиака, а также четвертичной соли тетраэтиламмонийбромидом из ее раствора в полиэтиленгликоле.

Кинетика термодесорбции воды определяется изменениями электронной структуры поверхности – локальные сжатия поверхности, предшествующие фазовому переходу (ФП), провоцируют удаление с нее воды за 20 – 30 К до температуры ФП, что отражается в изменении скорости топочимической реакции [10]. Однако остается неясным вопрос о механизме влияния адсорбции воды на ТФП.

Известные из литературы квантово-химические расчеты кластерных моделей диоксида ванадия [11] проводились преимущественно методом функционала плотности [12] – наиболее распространенного в последние годы метода рассмотрения многоэлектронных задач. Согласно данным [11], энергии связывания атомов ванадия и кислорода между собой в “однослойных” и “двуслойных” моделях различаются незначительно (при сохранении основных признаков структуры – координационных чисел, расстояний между атомами и т.д.). Поверхностные атомы ванадия, обладающие нескомпенсированными валентностями, можно рассматривать как своеобразные дефекты атомной структуры.

Как известно, критическая температура фазового перехода, $T_c \approx \exp(-1/l)$, где l – константа электрон-фононного взаимодействия, которая прямо пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, который при 0 К для металлов ассоциируется с энергией потолка валентной зоны. Для молекулярных кластеров, представляющих полупроводник с фазовым переходом «изолятор-металл», вместо потолка валентной зоны следует рассматривать энергию высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Сужение щели (Δ) между энергиями ВЗМО и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) можно сопоставить со снижением ТФП. И наоборот, увеличение Δ может соответствовать увеличению ТФП.

Цель работы – выяснение причин экспериментально наблюдаемого изменения температуры скачкообразного снижения сопротивления при фазовом переходе в присутствии адсорбированных молекул воды и этанола, исходя из результатов квантово-химического расчета свойств соответствующих молекулярных кластеров.

Методы исследования

Расчеты проводились в кластерном приближении методом Хартри-Фока-Рутана с использованием базисного набора SBKJС для валентных электронов и одноименного потенциала для электронов остова с помощью программного модуля PC GAMESS [12].

Результаты и их обсуждение

При экспериментальном измерении изменения ТФП в диоксиде ванадия под действием паров воды и этанола в реакционную ячейку (термостатированный кварцевый стакан с нагревом снизу) с закрепленными на высоте 12 – 15 см от дна ячейки прессованными образцами V_2O_4 вводили порции паров H_2O или C_2H_5OH , соответствующие концентрации их насыщенных паров при 300 К. Поверхностное сопротивление измерялось двухзондовым методом при скорости нагрева ячейки 0,3 К в окрестности ТФП.

В парах воды скачок сопротивления наблюдался на 3 – 5 К ниже ТФП, а в парах этанола ТФП повышается (рис. 1). При снижении температуры термоцикла отмечался обратный гистерезис. Повторные эксперименты с парами воды показали, что поверхность полупроводника деградирует до диэлектрика. Отсутствие характерного гистерезиса на температурной зависимости поверхностного сопротивления R при адсорбции этанола связан, очевидно, с этерификацией поверхности (рис. 1, б).

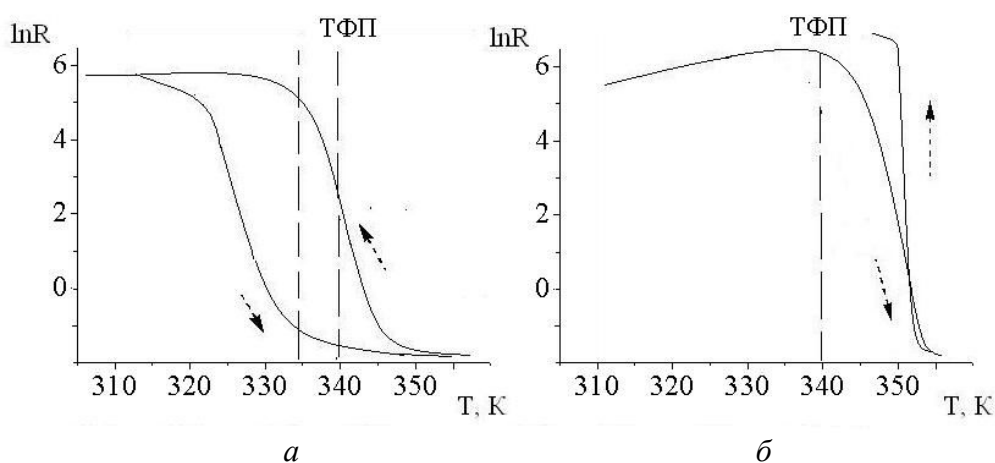


Рис. 1. Зависимости “ $\ln R-T$ ” поверхности прессованных из порошка диоксида ванадия образцов при адсорбции паров воды (а) и этанола (б).

Анализ изменения электронной структуры при образовании адсорбционных комплексов с молекулой воды осуществлен для ряда моделей: $V_4O_8(1) - V_4O_8 \cdot 6H_2O(2) - V_{10}O_{20} \cdot 4H_2O(3) - V_{10}O_{20} \cdot 6H_2O(4)$. Они содержали основные структурные мотивы поверхности V_2O_4 – шести- и пятикоординированные атомы ванадия, а также трех- и двухкоординированные атомы кислорода с расстояниями 1,7 – 2,06 Å между разноименными атомами и 2,7 – 3,3 Å между атомами металла (рис. 2).

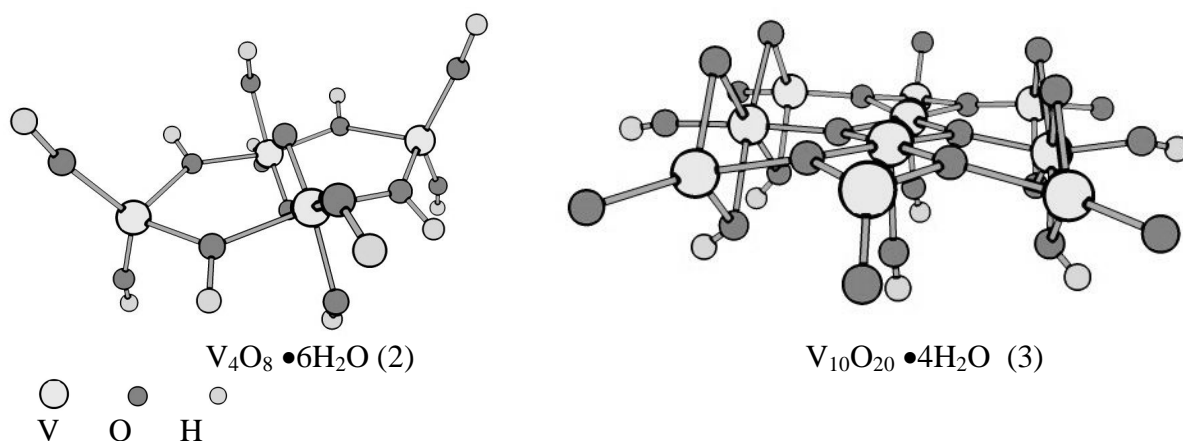


Рис. 2. Модели 2 и 3 кластеров диоксида ванадия.

Тенденция уменьшения ширины щели Δ при образовании адсорбционных комплексов поверхности V_2O_4 с молекулой воды сохраняется для всех рассмотренных систем (рис. 3). С расширением моделирующих кластеров увеличиваются энергии взаимодействия ($E_{вз}$) и ВЗМО, что может служить косвенным доказательством влияния адсорбции воды на поверхности диоксида ванадия на температуру фазового перехода.

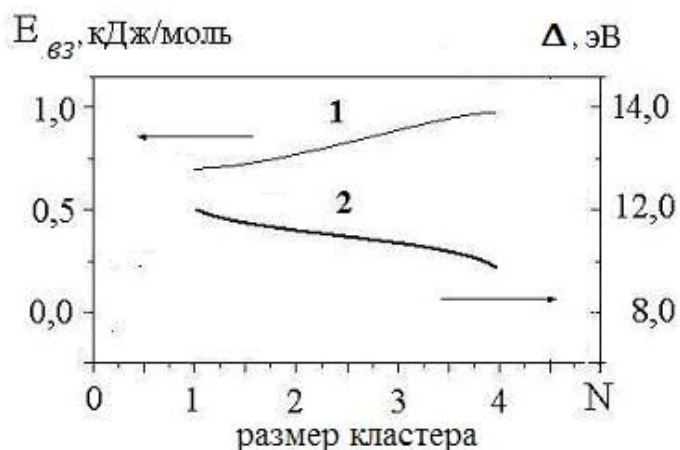


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия с молекулой воды (1) и ширины щели Δ (2) от размеров кластера (абсцисса – номер кластерной модели).

С использованием минимальной кластерной модели поверхности V_4O_8 , в которой два атома ванадия валентно-насыщены, а два – валентно-ненасыщены, исследованы изменения электронной структуры при образовании молекулярных комплексов с молекулами воды и этанола. Оптимизированные модельные системы показаны на рис. 4. Результаты расчетов приведены в таблице, из которой видно, что для модельной системы « $V_4O_8+H_2O$ » щель Δ сужается по сравнению со значениями, рассчитанными для кластера V_4O_8 . При адсорбции молекулы спирта также наблюдается уменьшение величины Δ . Однако в случае заполнения соседнего «дефектного» адсорбционного центра (атома ванадия) молекулой воды или молекулой этанола ширина щели возрастает.

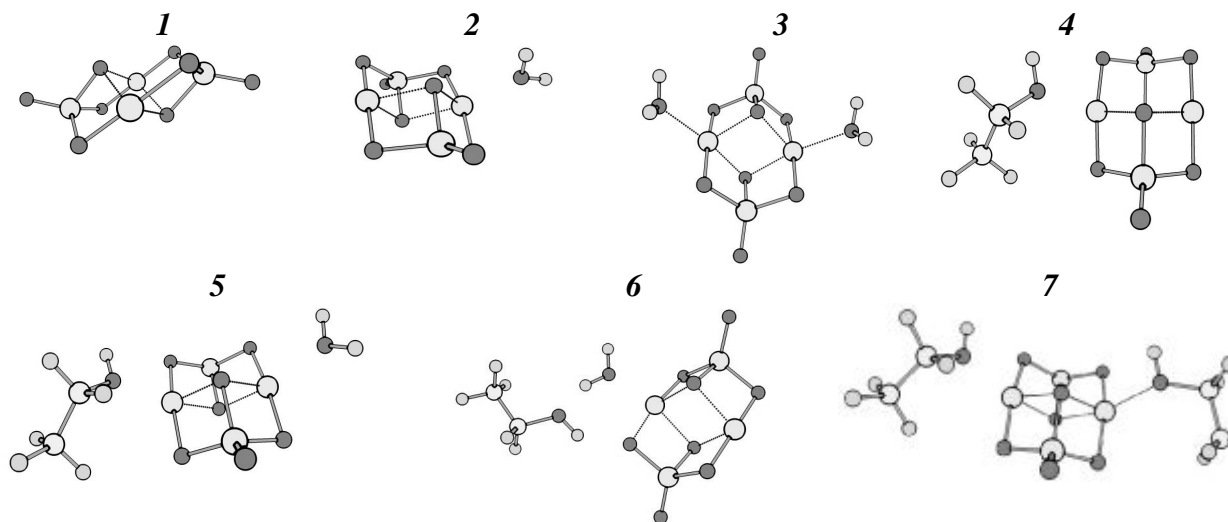


Рис. 4. Модельные системы: 1 – V_4O_8 ; 2 – $V_4O_8+H_2O$; 3 – $V_4O_8+2H_2O$; 4 – $V_4O_8+C_2H_5OH$; 5 – $V_4O_8+H_2O+C_2H_5OH(1)$; 6 – $V_4O_8+H_2O+C_2H_5OH(2)$; 7 – $V_4O_8+2C_2H_5OH$.

Таблица. Параметры электронной структуры модельных систем на рис. 4.

№ п/п	$E_{вз}$, кДж/моль	$E_{взМО}$, эВ	Δ , эВ
1		-13,056	12,84
2	148,4450	-12,474	12,75
3	295,2846	-11,992	13,08
4	160,2684	-11,772	12,77
5	302,5359	-11,962	13,04
6	236,3670	-12,479	12,81
7	314,8140	-11,772	13,25

В моделях молекулярных комплексов с участием молекулы воды или этанола разность энергий ВЗМО и НВМО имеет более низкие значения, что должно повлечь за собой уменьшение ТФП, что наблюдалось при напуске первых порций паров воды в реакционную ячейку с образцами VO_2 .

При координации молекулы воды или спирта на соседнем адсорбционном центре конфигурация связей вокруг атомов ванадия приближается к тетрагональной, что приводит к значительному увеличению энергии взаимодействия (модели 3, 5, 7). Экспериментально измеряемая температура фазового перехода должна увеличиваться, что наблюдалось экспериментально при повторных опытах в парах воды.

Для молекул этанола и воды в таблице показаны два возможных варианта координации относительно центров адсорбции (5 и 6). Более высокое значение энергии взаимодействия определяет выбор наиболее вероятного состояния. Разность уровней энергии ВЗМО и НВМО энергетически более выгодной конфигурации 5 – больше, чем у кластера V_4O_8 . В случаях полного заполнения центров адсорбции наблюдается увеличение ширины щели Δ и рост ТФП.

Выводы

Модельные кластерные системы, рассмотренные в работе, пригодны для оценки некоторых параметров процессов, происходящих на поверхности диоксида ванадия вблизи ТФП. Согласно полученным расчетным данным, снижение числа центров адсорбции вследствие их заполнения должно приводить к повышению ТФП.

Литература

1. Бугаев Б.П., Захарченя А.А., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. – Л.: Наука, 1979. – 183 с.
2. Kam K.C., Cheetham A.K. Thermochromic VO_2 nanorods and other vanadium oxides nanostructures // Mater. Res. Bull. – 2006. – V. 41 – P.1015 – 1018.
3. Шадрин Е.Б., Ильинский А.В. О природе фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия // Физ. тверд. тела. – 2000. – Т. 42, вып. 6. – С. 1092 – 1097.
4. Влияние электрического поля на переход металл-изолятор в диоксиде ванадия / П.П. Борисков, А.А. Величко, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, А.Г. Стефанович // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, вып. 10 – С.13 – 18.
5. Femtosecond structural dynamics in VO_2 during an ultrafast solid-solid phase transition / A. Cavalleri, Cs. Tóth, C.W. Siders, J.A. Squier *et. al.* // Phys. Rev. Lett. – 2001 – V. 87. – P. 237401.
6. Каурковская В.Н., Шахов А.П., Лобанов В.В. Возникновение металлической проводимости поверхности VO_2 при гамма-облучении // Тез. доп. II Міжн. конференції

- “Структурна релаксація у твердих тілах” (Вінниця, Україна, 23-25 травня 2006). – С. 61 – 62.
7. Особенности адсорбционных и химических процессов на поверхности γ -облученного диоксида ванадия / В.Н. Каурковская, Л.С. Дзюбенко, А.П. Шахов, В.Н. Дорошенко, А.А. Чуйко // Химия высоких энергий – 2006. – Т. 40, № 4. – С. 253 – 257.
 8. Киселев В.Ф., Тимашев С.Ф. Наноструктуры – гетерогенность и флуктуации // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 11. – С. 1027 – 1941.
 9. Characteristic properties of metal - semiconductor phase transitions of vanadium dioxide in a polyethylene glycol medium containing tetraethylammonium bromide / V.V. Turov, P.P. Gorbik, V.M. Ogenko, O.V. Shulga, A.A. Chuiko // Colloids and Surfaces. A. – 2001. – V. 178. – P. 105 – 112.
 10. Каурковська В.М. Кінетичний аналіз процесів термодесорбції води з поверхні терморезистивних сесквіоксиду та двооксиду ванадію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 28 – 33.
 11. Electronic property of the VO_2 (011) surface: density functional cluster calculations / A. Haras, M. Witko, D.R. Salahub, K. Hermann, R. Tokarz // Surface Sci. – 2001. – V. 491 – P. 77 – 86.
 12. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. Conceptual density functional theory // Chem. Rev. – 2003. – V. 103, №5 – P. 1793 – 1874.
 13. General atomic and molecular electronic-structure system: Review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P. 1347 – 1363.
 14. Каурковська В.М., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Формування чутливого шару на поверхні VO_2 // Фізична хімія. Пошуки, досягнення, перспективи: Зб. наук. праць. – Вип. 2. – К.: ВПЦ „Київський університет”, 2005. – С. 82 – 87.

MODEL INTERACTIONS BETWEEN DEFECT VANADIUM DIOXIDE SURFACE AND WATER AND ETHANOL MOLECULES

V.N. Kaurkovskaya, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv; e-mail: kaurkovska_veronika@isc.gov.ua*

The temperature of phase transition (TPT) has been shown in experimental way to decrease or increase due to adsorption of water or ethanol respectively on VO_2 surface. An excess of water vapor results in semiconductor degradation into insulator. Quantum chemical analysis of changes in the electron structure of the systems simulated for water and ethanol vapor interactions with vanadium dioxide surface has shown the adsorption to occur on defects – subcoordinated vanadium atoms bearing uncoupled electron. A decrease in TPT is a result of binding part of such sites. An infilling surface with water or ethanol molecules should promote TPT increase.