

PŘECHOD POLOVODIČ—KOV NI ŽŠÍCH KYSLIČNÍKŮ VANADU PŘIPRAVENÝCH KERAMIČKOU TECHNOLOGIÍ

VLADIMÍR ANTONÍN, ALEŠ KOLLER, KAREL NEJEZCHLEB

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, Hradec Králové

Došlo dne 5. 10. 1971

Některé kysličníky vanadu vykazují na křivce teplotní závislosti elektrické vodivosti skok, který je pro danou látku charakteristický. Z čistých výchozích látek byly připraveny keramickou technologií polykrystalické vzorky složení VO, V₂O₃, V₆O₁₃, V₂O₅ a VO₂ a bylo prokázáno, že vykazují náhlou změnu elektrické vodivosti při stejné teplotě jako monokrystaly. Pro technické účely má největší zájmovost VO₂, jehož přechod izolant—kov je při 68 °C.

ÚVOD

Keramickou technologií lze zpracovávat i sloučeniny, které běžně zůstávají mimo obvyklý rámec keramiky. Tak lze připravit vzorky látek, u nichž můžeme studovat jejich vlastnosti pohodlněji, než je tomu u monokrystalů, které se mnohdy připravují obtížněji a v malých rozměrech. Naše pozornost byla zaměřena na přípravu nižších kysličníků vanadu a proměření jejich elektrických vlastností. U některých kysličníků keramická technologie pro přípravu vzorků byla použita se zdarem [1], [2], [3], u jiných příprava polykrystalických materiálů vhodných vlastností se nesečkala dříve s úspěchem [3], [4] a pro některé kysličníky nebyla keramická technologie popsána.

V literatuře je uvedena příprava řady sloučenin kyslíku a vanadu [5], [6], [7], [8]. Kysličník vanadnatý VO se obvykle získává vhodnou redukcí oxidochloridu vanadičitého nebo V₂O₅, či syntézou z práškového vanadu a kysličníku vanaditého. Kysličník vanadnatý je stálý jen při vysokých teplotách. Kysličník vanaditý V₂O₃ vzniká redukcí V₂O₅ ve vodíku za zvýšených teplot. Na vzduchu i při pokojové teplotě se zvolna oxiduje na VO₂. Tridekaoxid hexavanadu V₆O₁₃ se připravuje dlouhodobým zahříváním směsi V₂O₃ a V₂O₅ v molárním poměru 1 : 2 ve vakuu při teplotě 750—800 °C. Kysličník vanadičitý VO₂ se získává zahříváním ve vakuu ekvimolární směsi V₂O₃ a V₂O₅ na 750—800 °C po dobu 40—60 hodin. Jediným stálým kysličníkem na vzduchu při pokojové teplotě je kysličník vanadičný V₂O₅, který se v dostatečné čistotě připravuje termickým rozkladem metavanadičnanu amonného.

Kromě těchto sloučenin je popsána řada dalších kysličníků VO_x, jejichž existence byla prokázána jak rentgenograficky, tak i analyticky. Jsou to např. V₃O₅, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₇O₁₃ a další s poměrem V : O, který nelze vyjádřit malými celými čísly [9], [10], [11], [12].

Vzhledem k tomu, že v systému vanad—kyslík je taková velká možnost tvorby různých sloučenin, je keramické zpracování do určité míry ztíženo. Podmínky přípravy musí být velmi pečlivě kontrolovány a postup je obvykle modifikován tak, aby při zachování požadované stechiometrie bylo dosaženo hutných vzorků vhodných pro elektrická měření. Na vzorcích byla především

měřena elektrická vodivost v závislosti na teplotě, neboť při ní se objevuje náhlá změna, která se označuje jako přechod z kovového do nekovového stavu. Možnost výskytu tohoto jevu byla předpovězena Wilsonem již v roce 1931, ale až v roce 1949 experimentálně prokázána Mottem [13].

U některých látek náhle vzniká vodivostní pás, k jehož vytvoření může dojít různým mechanismem [14]. Modelově lze přechod z nekovového stavu do kovového vysvětlit tak, že mřížkové parametry látky, které jsou původně tak velké, že elektron nemůže přecházet na sousední atomy ani tunelovým efektem, se náhle zmenší natolik, že přechod elektronu je možný a vytvoří se pár nositelů proudu. Experimentálně bylo zjištěno, že změna je diskontinuální.

Nejčastější příčinou přechodu z nevodivého stavu do vodivého je překrývání pásů, při čemž se nemění krystalická mřížka. Při určité teplotě tak vymizí pásmo zakázaných energií. Jinou častou příčinou je změna krystalové symetrie, obvykle při přechodu modifikací, kdy v důsledku distorze se změní značně mezirovinné atomové vzdálenosti. Dále se uvažuje, že zdvojením molekul v magnetické buňce se vytvoří nové energetické pásy. Vznik antiferomagnetického stavu může vyvolat ztrátu kovové vodivosti. Jsou možné i další příčiny, jako interakce fotonu s elektronem, tvorba polaronových pásů apod.

V roce 1959 byl objeven přechod kov—nekov u kysličníku vanadu a železa F. J. Morinem [15]. Od té doby bylo uveřejněno již několik prací, které se zabývají elektrickou vodivostí kysličníku vanadu a jevy, které v okolí teploty přechodu vznikají [12], [16], [17], [18].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pokusili jsme se připravit nižší kysličníky vanadu a z nich pak různými keramickými technologiemi polykrystalické vzorky na rozdíl od většiny autorů, kteří studovali vlastnosti kysličníku vanadu na monokrystalech nebo na vzorcích ze slisovaných práškových kysličníků. Jako výchozího materiálu jsme použili přečištěného kysličníku vanadičného V_2O_5 .

K čištění technického V_2O_5 jsme použili dvou metod:

1. Přečištěný V_2O_5 jsme získali žárovým oxidačním rozkladem metavanadičnanu amonného, připraveného rozpouštěním V_2O_5 v zahřátém koncentrovaném amoniaku.
2. Výchozí V_2O_5 jsme za tepla rozpustili v kyselině chlorovodíkové. Ze získaného roztoku oxidochloridu vanadičitého se hydrolýzou vyloučila směs kysličníků vanadičitého a vanadičného, která byla též vhodná pro redukcí na nižší kysličníky.

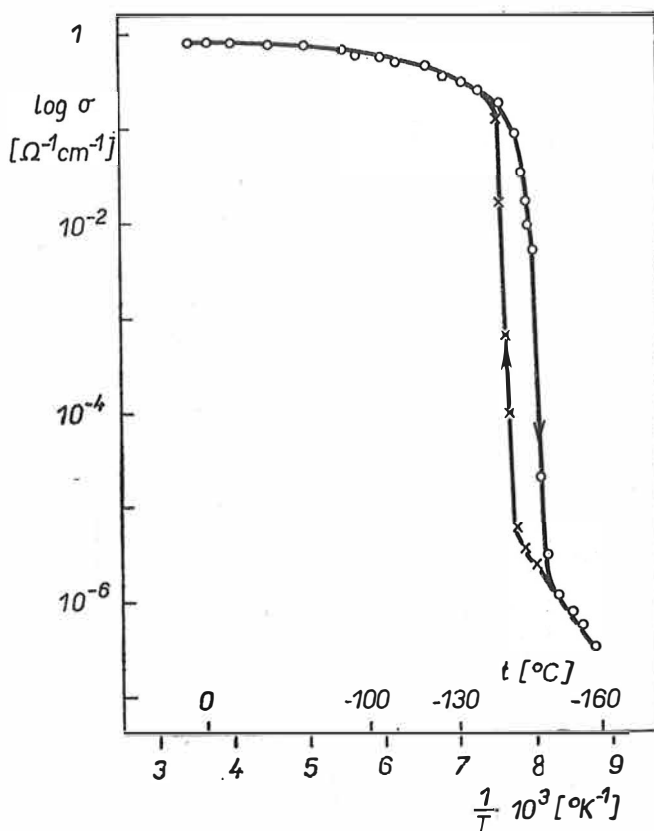
Účelem chemického čištění bylo odstranění prvků, které by mohly výrazněji ovlivnit elektrickou vodivost.

Stanovení nečistot v kysličníku vanadu je obtížné, protože vanad působí většinou rušivě při stanovení přítomných nečistot. Proto byla analýza prováděna spektroskopicky polokvantitativní metodou SPD škály. Alkálie byly určeny metodou standardního přídávku na plamenném fotometru. Hlavní nečistoty přečištěného materiálu byly:

Si	0,1	váh. %
Fe	0,0001	váh. %

Al	0,01	váh. %
Mg	stopy	
Ca	0,001	váh. %
Mn	0,001	váh. %

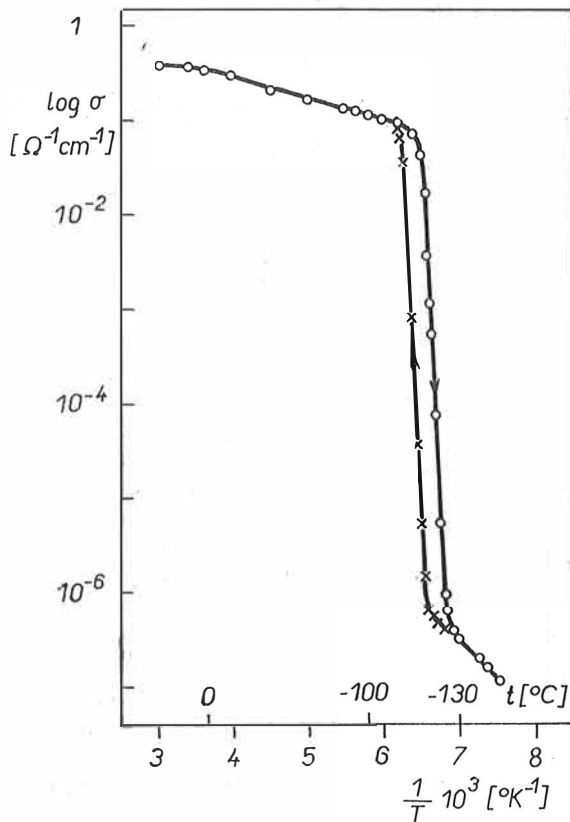
Kyslíková stechiometrie u všech připravených kysličníků byla stanovována z přírůstků váhy po oxidaci, připravených nižších kysličníků na vzduchu při teplotě 550—600 °C na V₂O₅. Kvalitativní vyhodnocování rentgenové analýzy bylo prováděno podle tabulek ASTM [19].



Obr. 1. Teplotní závislost elektrické vodivosti slitutého kysličníku vanadnatého (VO).

Elektrická vodivost byla měřena u vzorků, které byly opatřeny elektrodami stříbrnými nebo ze slitiny In—Ga v termostatu chlazeném kapalným dusíkem anebo při teplotách nad 0 °C v prostředí silikonového oleje. Měření vodivosti bylo prováděno dvoubodovou metodou stejnosměrně i střídavě při frekvencích 1 kHz—50 kHz na impedančním mostě Tesla BM 394. Vzhledem k čisté elektronové nebo děrové vodivosti nebyly shledány při měření v závislosti na kmitočtu rozdíly. Měření bylo nutno provádět bezprostředně po přípravě, aby výsledky nebyly zkresleny případnými změnami v chemickém složení připravených vzorků.

Kysličník vanadnatý VO [5], [6], [7] byl připravován ze slinutého V_2O_5 dlouhodobou redukcí ve vodíku při teplotě 1700°C . Stechiometrie byla vážkově stanovována zpětnou reoxidací na V_2O_5 . Měřené vzorky měly výsledný vzorec $VO_{1,083}$. Elektrická vodivost v závislosti na teplotě vykazuje

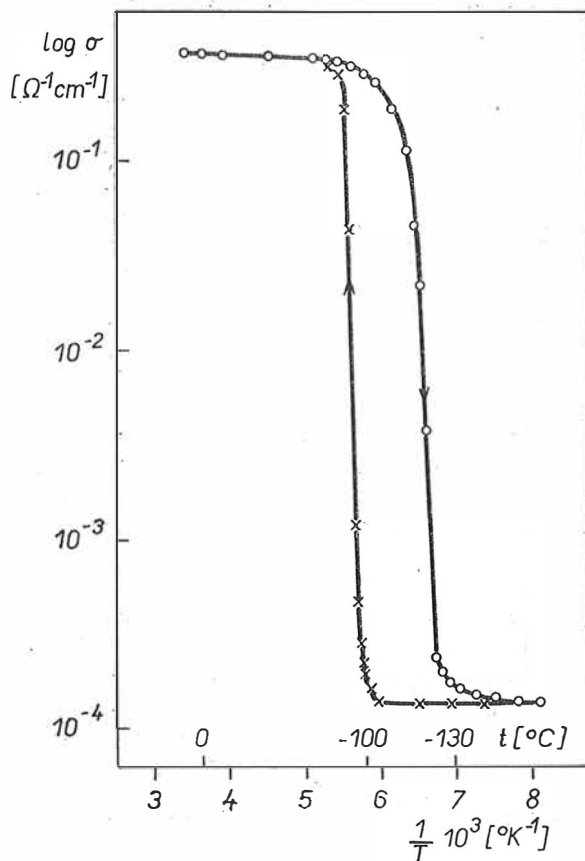


Obr. 2. Teplotní závislost elektrické vodivosti slinutého kysličníku vanaditého (V_2O_3).

při $121\text{--}127^\circ\text{K}$ skok řádu 10^6 . Při zpětném měření vykazovaly vzorky hysterezi (obr. 1).

Práškový kysličník vanaditý V_2O_3 byl připraven redukcí V_2O_5 ve vodíku při teplotě 950°C po dobu 6 hodin [5], [6], [7]. Keramický V_2O_3 byl získán slisováním práškového V_2O_3 při teplotě 1400°C a 30minutové výdrži v prostředí argonu. Vzorky byly mírně pórovité s hustotou $4,755 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Hutnější vzorky byly připraveny slisováním vzorků ze slisovaného V_2O_5 v redukčním prostředí vodíku při teplotě 1770°C po dobu 2 hodin. Takto připravené vzorky měly složení $VO_{1,503}$. Rentgenograficky byl nalezen čistý V_2O_3 podle údajů [19]. Při měření elektrické vodivosti vykazují vzorky vodivostní skok velikosti $5 \cdot 10^5$ v oblasti teplot 147 až 153°K (obr. 2).

Redukcí a zároveň slinováním vodíku slisovaného V_2O_5 při konečné teplotě $950\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny jsme získali kysličník V_3O_5 . Podmínky přípravy V_3O_5 byly nalezeny při studiu redukce V_2O_5 na nižší kysličníky. Vzorek černé barvy byl analyzován a jeho složení bylo $VO_{1,672}$. Difrakční rentgenové



Obr. 3. Teplotní závislost elektrické vodivosti slinutého kysličníku (V_3O_5).

čáry odpovídají tabelovaným hodnotám V_3O_5 [19]. Vodivostní skok u této sloučeniny se ukázal při teplotě $148\text{--}160\text{ }^\circ\text{K}$. Zvýšení vodivosti bylo přes 3 řády (obr. 3).

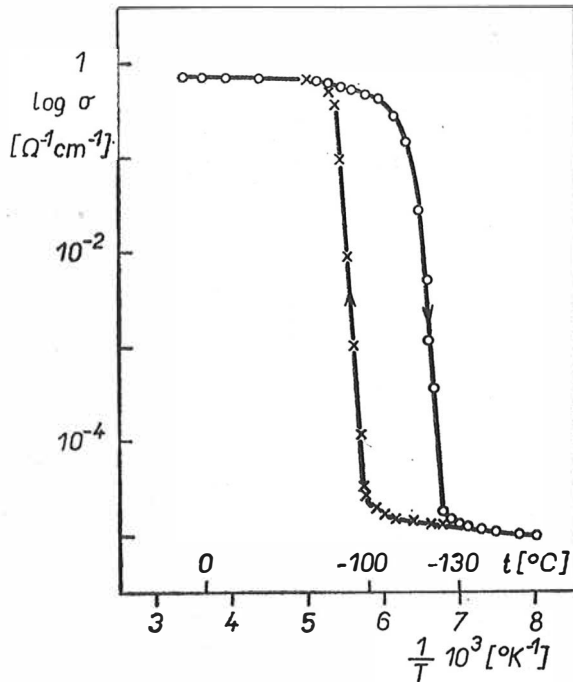
Kysličník V_6O_{13} byl slinován z výchozí směsi kysličníků vanaditého a vanadičného v molárním poměru 1 : 2 v evakuované trubici. Teplota žíhání byla $750\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 50 hodin [7], [8]. Vážková stechiometrie získaného slinutého vzorku byla $VO_{2,17}$ a rentgenová difrakce potvrdila, že jde o hexavanad tridekaoxid [19]. Elektrická vodivost se skokem mění při teplotě 148 až $160\text{ }^\circ\text{K}$ řádově o $5 \cdot 10^4$ (obr. 4).

Kysličník vanadičitý VO_2 jsme připravili jednak redukcí slisovaného V_2O_5 v atmosféře CO a CO_2 v poměru 1 : 1 při maximální teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ [30],

jednak redukcí V_2O_5 v tenké vrstvě na korundové podložce grafitem. Autoři [20] připravili VO_2 redukcí V_2O_5 s ekvimolárním množstvím grafitu dle reakce



Připravené vzorky však měly nižší kyslíkový index než 2. VO_2 jsme připravili až po řadě zkoušek s nižším přídatkem grafitu, než odpovídá rovnici. V našich experimentálních podmínkách se čistý VO_2 získal za

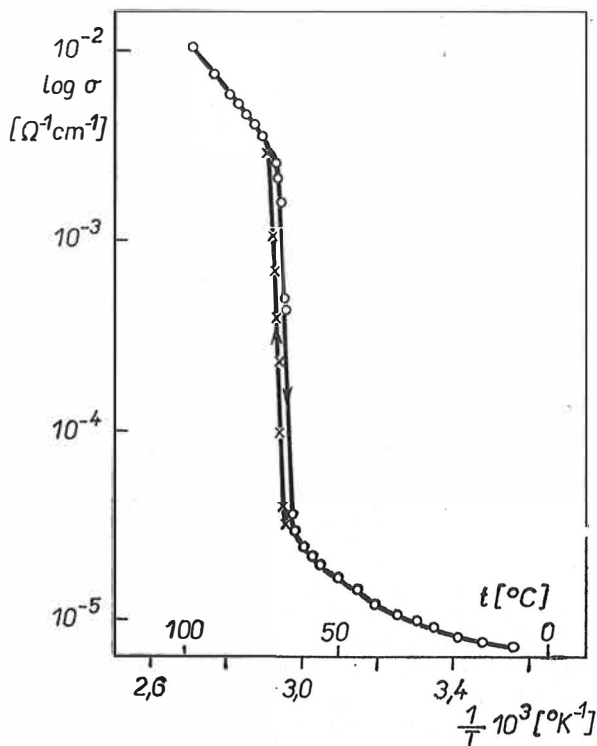


Obr. 4. Teplotní závislost elektrické vodivosti slinutého kysličníku V_6O_{13} .

přítomnosti pouze 0,85 molů grafitu na 1 mol V_2O_5 . VO_2 tvoří na korundové destičce tenkou souvislou vrstvu síly 25—35 μm . U první metody přípravy VO_2 složení vzorku odpovídalo vzorci $VO_{2,007}$, u druhé metody vzorci $VO_{1,989}$. V obou případech rentgenografická analýza stanovila pouze sloučeninu VO_2 [19].

Elektrická vodivost v závislosti na teplotě vykazuje vodivostní skok při teplotě 338—341 $^{\circ}\text{K}$. Slinutý objemový vzorek má při tom malou teplotní hysterzezi elektrické vodivosti, u tenkovrstvého vzorku hysterzeze zjištěna nebyla (obr. 5). Vodivostní skok u prvního vzorku byl téměř 2 řády, u druhého vzorku s tenkou vrstvou byl 2 řády. Velikost skokové změny podle dalších zkoušek závisí na dokonalosti slinování vzorku a na stechiometrii. U vzorků, kde se stechiometrie více lišila, než je výše uvedeno, byl vodivostní skok nižší. Vzorky měly charakteristickou modrou barvu na rozdíl od ostatních nižších kysličníků vanadu, které jsou černé. Pro porovnání elektrických vlastností a zá-

vislostí na keramickém zpracování byly připraveny monokrystaly VO_2 redukcí par V_2O_5 kovovým titanem ve vakuu [21]. Odtavená ampule z křemenného skla se směsí V_2O_5 a Ti byla zahřívána v teplotním gradientu 750 a 1000 °C a po 100 hodinách se v chladnější části ampule utvořily jehlicovité monokrystaly VO_2 . Teplotní průběh elektrické vodivosti byl shodný s vodivostí tenkovrstvých vzorků.



Obr. 5. Teplotní závislost elektrické vodivosti slinutého kysličníku vanadičitého VO_2 .

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Z experimentálních prací vyplývá, že příprava vzorků z těchto poměrně choulostivých sloučenin, kterými bezesporu nižší kysličníky vanadu jsou, je možná keramickou technologií. Zpevňování žárovou cestou však vyžaduje specifický postup u každého typu kysličníku. Pro složení reprodukovatelných výsledků při měření elektrické vodivosti je třeba především zajistit, aby sloučeniny vznikající v průběhu žárové reakce si zachovaly přesný stechiometrický poměr a aby se neznečistily v průběhu přípravy. U nižších kysličníků vanadu bylo nutno zejména dodržovat složení pálící atmosféry a vyšší teploty pálení.

Uvedené výsledky ukazují, že příprava polykrystalických kysličníků vanadu je proveditelná u VO , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 a V_6O_{13} . Zhotovení polykrystalických

vzorků je závislé na podmínkách přípravy, zejména na složení pálicí atmosféry, teploty redukce a slinování a doby pálení. Je pravděpodobné, že i ostatní kysličníky vanadu nebo jejich tuhé roztoky by bylo možné připravit keramickou technologií, avšak v této práci jsme se soustředili pouze na ty kysličníky vanadu, u nichž bylo možno předpokládat skokové změny vodivosti s teplotou.

Autoři, kteří připravovali kysličníky vanadu pro teoretická studia, vycházeli většinou z monokrystalické formy kysličníků vanadu [21], [22], [23], [24], [25], [26] nebo práškových materiálů, které byly pro elektrické měření upravovány do slisovatelných tablet [27]. Pouze výjimečně byly připravovány vzorky slinováním kysličníků vanadu [1], [2], [3]. Tato práce je souhrnným zpracováním uvedené problematiky ryze keramickou technologií. Je zde popsána i neobvyklá příprava slinutých vzorků VO, V₂O₃ a V₂O₅, která záleží v podstatě v tom, že redukce je prováděna současně slinováním výchozího slisovaného V₂O₅.

V tomto článku není šířeji pojednáno o problému dlouhodobé stability připravených kysličníků, neboť elektrická měření byla prováděna v době co nejkratší po preparaci. Uchovávat kysličníky vanadu, vyjma VO₂, je nutno v prostředí, které zaručí zachování požadované stechiometrie. Pouze vzorky VO₂ uchovávané na vzduchu při pokojové teplotě nezměnily své elektrické vlastnosti ani po 12 měsících.

Náhla změna elektrické vodivosti, která je typická pro určité kysličníky vanadu, se projevila i při měření slinovaných vzorků připravených výše popsanou keramickou technologií. Tento jev nebyl u slinovaných vzorků vždy pozorován, např. Kawanem a kol. [4] u kysličníku VO. Jde o intenzivní vlastnost těchto látek a závisí především na struktuře, stechiometrii a čistotě preparátu. Proto při přípravě byly sledovány především tyto parametry. Při srovnávání s výsledky, popsanými především Adlerem [14], byl naměřen měrný odpor vyšší přibližně o řád, avšak velikost změny elektrické vodivosti se nelišila. Je to pravděpodobně tím, že polykrystalické vzorky, které získáme keramickou cestou, mají na hranicích zrn oblasti, které poněkud znesnadňují průchod nositelů proudu. Snížení změny elektrického odporu s teplotou byly naměřeny u vzorků málo slinutých a u těch, které měly značně velkou odchylku ve stechiometrii.

Původní je metoda přípravy „tenkých vrstev“ VO₂ získaných redukcí V₂O₅ grafitem. Tyto tenkovrstvé materiály mají výhodu v malé tepelné setrvačnosti, neboť při měření byla patrna dosti značná tepelná hystereze vlivem zhoršené teplotní vodivosti objemových polykrystalických vzorků při měření. V literatuře [2], [28], [29] byla navržena řada praktických využití těchto materiálů. V rámci naší studie byla zhotovena i jednoduchá čidla citlivá na teplotu okolí. Aktivní materiál byl používán v tenkých vrstvách a tak bylo zabráněno teplotní hysterezi. S tenkovrstvým vzorkem VO₂ bylo zkonstruováno jednoduché bezkontaktní relé citlivé na změny teploty okolí v rozmezí teplot 65—68 °C.

Literatura

- [1] Kawakubo T., Nakagewa T.: *J. Phys. Soc. Japan* 19, 517 (1964).
- [2] Futaki H.: *J. Jap. App. Phys.* 4, 28 (1965).
- [3] Okashi T., Watanabe A.: *J. Amer. Cer. Soc.* 49, 46 (1966).

- [4] Kawano S., Kosuge K., Kachi S.: J. Phys. Soc. Japan 21, 2744 (1966).
- [5] Remy H.: *Anorganická chemie*, II. díl. SNTL, Praha 1962.
- [6] Pollert E.: Chem. listy 62, 897 (1968).
- [7] Naray-Szabó J.: *Anorganische Chemie*, II. Band. Akademie-Verlag, Berlin 1962.
- [8] Brauer J.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Berlin 1954.
- [9] Katsura T., Hasegawa M.: Bull. Chem. Soc. Japan 40, 561 (1969).
- [10] Volf E., Arija J. M.: Žurn. obšč. chim. 29, 2470 (1959).
- [11] Burdese A.: Ann. Chim. (Rome) 47, 785 (1967).
- [12] Bogdanova N. J., Arija J. M.: Žurn. obšč. chim. 30, 3 (1960).
- [13] Mott N. F.: Rev. Mod. Phys. 40, 677 (1968).
- [14] Adler D.: Rev. Mod. Phys. 40, 714 (1968).
- [15] Morin F. J.: Phys. Rev. Letters 1, 34 (1959).
- [16] Klemm W., Pirscher P.: Optik 3, 75 (1948).
- [17] Bulajevskij L., Chomskij D.: Fiz. tverd. tela 9, 3070 (1967).
- [18] Foex S., Jaffray S.: J. des recherches du CNRS 21 (1952).
- [19] Amer. Soc. for Testing Materials: *X-Ray Diffraction Data Cards*.
- [20] Friedrich von E., Sitting L.: Zeit. anorg. allg. Chem. 145, 127 (1955).
- [21] Kitahiro J., Watanabe A., Sasaki H.: J. Phys. Soc. Japan 21, 196 (1966).
- [22] Nagasawa K., Bando Y., Takada T.: Japan J. Appl. Phys. 8, 1262 (1969).
- [23] Nagasawa K., Bando Y., Takada T.: Japan J. Appl. Phys. 8, 1267 (1969).
- [24] Takei H., Koide S.: J. Phys. Soc. Japan 21, 1010 (1966).
- [25] Sasaki H., Watanabe A.: J. Phys. Soc. Japan 19, 1748 (1964).
- [26] Ladd L. A.: *Electrical and optical properties of high quality crystalline V₂O₅ near the semiconductor-metal transition temperature*. Technical Report č. HP-26, 6, 1971 — Office of Naval Research, USA.
- [27] Rüdorf W., Walter G., Stadler J.: Zeit. anorg. allg. Chemie, 297, 1, (1958).
- [28] Závěta K.: Čs. čas. fys. A 21, 357 (1971).
- [29] Kennedy T. N., Collins F. M.: *Electronic Components*, str. 39—45. Conference, April 30, 1969.
- [30] Chesney J. B., Potter J. F., Guggenheim H. J.: J. Electrochem. Soc., 115, 52 (1968).

ПЕРЕХОД ТИПА МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК У ЗАРНСЕЙ ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Владимир Антонин, Алеш Коллер, Карел Неезхлеб

Научно-исследовательский институт электротехнической керамики, Градец-Кралове

Были получены закиси ванадия при помощи керамической технологии, модифицированной в зависимости от определенного типа окисла в целях наблюдения стехиометрического соотношения.

У образцов из спекшегося порошка измеряли именно электрическое сопротивление в зависимости от температуры, перемена которого проявляется при температуре, типичной для определенного типа закиси, скачком. Было установлено, что скачкообразное изменение наступает у VO при температуре 121—127 °K, у V₂O₃ при 147 до 153 °K, у V₃O₅ при 148—160 °K, у V₆O₁₃ при 148—160 °K и у VO₂ при 338—341 °K. Перемена проводимости скачком достигает величины порядка 2—5. Выявляется определенный тепловой гистерезис.

Резкие перемены проводимости объясняются переходом типа изолятор-металл. Керамически полученные образцы дают воспроизводимые результаты при наблюдении надлежащих параметров спекания.

В условиях технического использования наиболее подходящей является двуокись ванадия, полученная в виде слоев толщиной в 25—35 мкм.

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводимости спекшейся VO.

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводимости спекшейся V₂O₃.

Рис. 3. Температурная зависимость электропроводимости спекшейся V₃O₅.

Рис. 4. Температурная зависимость электропроводимости спекшейся V₆O₁₃.

Рис. 5. Температурная зависимость электропроводимости спекшейся VO₂.

TRANSITION FROM SEMICONDUCTOR TO METAL
OF LOWER VANADIUM OXIDES PREPARED
BY THE CERAMIC TECHNOLOGY

Vladimír Antonín, Aleš Koller, Karel Nejezchleb

Research Institute of Electrotechnical Ceramics, Hradec Králové

The lower oxides of vanadium were prepared and processed by the ceramic technology adjusted specially for a certain type of oxide so that the stoichiometric ratio was maintained. The temperature dependence of the electrical resistivity was measured especially around the transition temperatures typical for certain oxides showing rapid change in resistivity. It was found that this abrupt change occurred in VO at a temperature of 121—127 °K, in V₃O₅ at 148—160 °K and in VO₂ at 338—341 °K. The change in conductivity is in the range of 2—5 orders and shows thermal hysteresis.

The jump in conductivity is explained by transformation from non-metal form to metal one. When fired under suitable conditions the sample prepared by the ceramic technology provided reproducible results. VO₂ prepared in layers of 25—35 μm thickness seems to be the most suitable form for technical use.

Fig. 1. The temperature dependence of electrical conductivity for sintered VO.

Fig. 2. The temperature dependence of electrical conductivity for sintered V₂O₃.

Fig. 3. The temperature dependence of electrical conductivity for sintered V₃O₅.

Fig. 4. The temperature dependence of electrical conductivity for sintered V₆O₁₃.

Fig. 5. The temperature dependence of electrical conductivity for sintered VO₂.

Adresa autora: Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, Pospíšilová ul.,
Hradec Králové