

# Zum Widerstandssprung bei der Phasenumwandlung in VO<sub>2</sub>

Autor(en): **Heywang, W. / Gunterdorfer, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113947>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ob Kontaktphänome oder kleine Raumladungszonen vor den Stromkontakten von Bedeutung oder noch andere Einflüsse heranzuziehen sind, können erst weitergehende Versuche zeigen.

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel. Die Experimente wurden im Kältelabor der PTB Braunschweig durchgeführt. Herrn Dr. RÜHL und seinen Mitarbeitern gilt unserer Dank für Gastfreundschaft und Hilfe.

### Literaturverzeichnis

- [1] G. LAUTZ, *Halbleiterprobleme VI*, S. 21–117, Vieweg-Verlag Braunschweig, 1961 (herausgegeben von F. Sauter).
- [2] G. LAUTZ, *Acta phys. austriaca* 20, 104 (1965).
- [3] R. W. KEYES, R. J. SLADEK, *Physics Chem. Solids* 7, 143 (1956).
- [4] R. J. SLADEK, *Physics Chem. Solids* 5, 157 (1958).
- [5] J. C. HASLETT, W. F. LOVE, *Physics Chem. Solids* 8, 518 (1959).
- [6] Y. YAFET, R. W. KEYES, E. N. ADAMS, *Physics Chem. Solids* 7, 137 (1956).
- [7] K. HEYKE, Dissertation Braunschweig 1968.
- [8] A. VAN DER ZIEL, *J. appl. Phys.* 24, 222 (1953).
- [9] R. E. BURGESS, *Proc. Phys. Soc. B* 69, 1020 (1956).
- [10] S. H. KOENIG, *Phys. Rev.* 110, 986 (1958).
- [11] P. J. PRICE, *Fluctuation Phenomena in Solids*, S. 355–380, Academic Press, New York 1965 (herausgegeben von R. E. Burgess).

## Zum Widerstandssprung bei der Phasenumwandlung in VO<sub>2</sub>

von W. Heywang und M. Guntersdorfer

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemens AG, München

(2. V. 68)

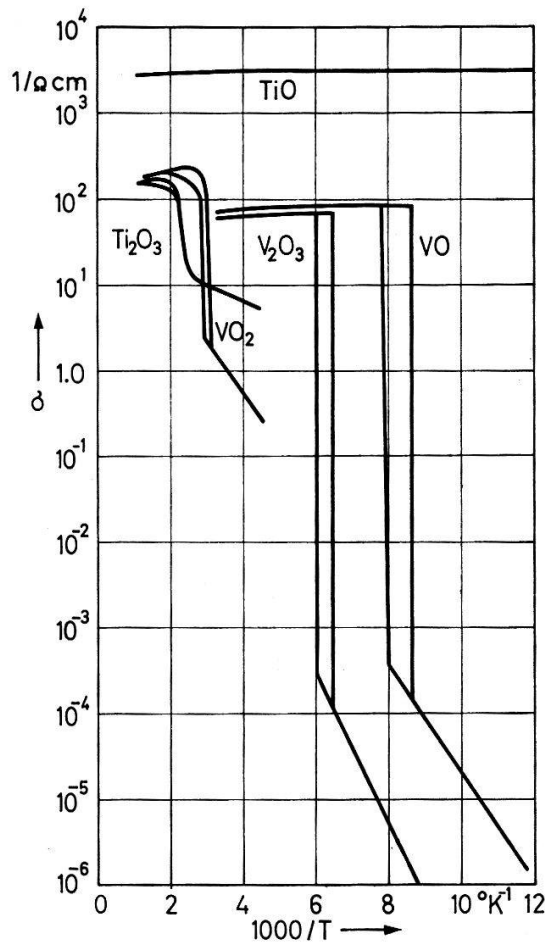
*Zusammenfassung.* On account of the small lattice changes at the semiconductor to metal transition in VO<sub>2</sub> it was suggested that the transition itself depends on the free carrier density influencing the band gap in the semiconducting state. The height of the resistivity jump, its connection with the activation energy in the semiconducting state, the absence of deviations from the exponential conductivity law as well as thermoelectrical investigations lead to the conclusion, that there must be an essential influence of bound electrons and to a simplified theoretical model.

Oxydische Halbleiter mit hoher mehr oder minder sprunghafter Änderung des Widerstandes in der Umgebung eines Umwandlungspunktes haben in letzter Zeit zunehmend wissenschaftliches und technisches Interesse gefunden. Neben dem ferroelektrischen Kaltleiter auf der Basis von BaTiO<sub>3</sub> ist in diesem Zusammenhang vor allem das Vanadiumdioxid VO<sub>2</sub> zu nennen.

Während der anomale Widerstandsanstieg beim Ersteren auf einem Korngrenzsperrschichteffekt beruht [1], ist der Widerstandssprung im zweiten Fall einem Volumeneffekt zuzuschreiben. VO<sub>2</sub> ist dabei nur ein Beispiel für eine Substanzklasse,

bei der an einer kritischen Temperatur eine Umwandlung von einem halbleitenden in einen metallisch leitenden Zustand auftritt (vgl. Figur 1) [2].

Für einen derartigen Übergang haben ADLER und Mitarbeiter [3, 4] eine Theorie vorgelegt, die auf dem Grundgedanken basiert, dass der Bandabstand in diesen Halbleitern mit zunehmender Trägerdichte abnimmt. Dabei werden zwei Modelle näher diskutiert, einmal, dass die magnetische Ordnung, zum andern, dass die chemische Bindung von der Ladungsträgerdichte gesteuert wird und damit den Bandabstand beeinflusst.



Figur 1

Widerstandstemperaturgang verschiedener Übergangsoxyde mit Phasenumwandlung nach Morin.

Wie dem auch sei, ein wesentliches Kriterium dieses Modells ist, dass im halbleitenden Zustand die für die Leitfähigkeit massgebliche Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur abnimmt. Eine Andeutung hierfür findet sich in den bisherigen experimentellen Ergebnissen nicht (Figur 1).

Aus diesem Grunde haben wir die Messungen an eigenen gezüchteten  $\text{VO}_2$ -Einkristallen wiederholt. Die Kristalle selbst hatten eine Länge von ca. 5 mm, eine Breite von ca. 0,5 mm und eine Dicke von ca. 0,1 mm und zeigten entsprechend röntgenographischen Untersuchungen bei Zimmertemperatur verzerrte Rutil-Struktur in guter Gitterperfektion.

Hinsichtlich der Leitfähigkeit ergab sich bei allen von uns gezüchteten Exemplaren oberhalb der Umwandlungstemperatur  $T_u$  ein quasimetallisches Verhalten der

Leitfähigkeit  $\sigma_M$ , unterhalb  $T_u$  bis  $100^\circ\text{K}$  das bekannte Exponentialgesetz der Leitfähigkeit

$$\sigma_H \sim e^{-E_a/2kT} \quad (1)$$

$T_u$  lag bei allen Exemplaren bei  $65,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Die Aktivierungsenergien  $E_a$  im halbleitenden Zustand streuten von Exemplar zu Exemplar anscheinend im Zusammenhang mit der Kristallqualität ziemlich stark, und zwar um etwa den Faktor 2. Den gleichen Gang zeigte der Logarithmus des gemessenen Leitfähigkeitssprungs am Umwandlungspunkt<sup>1)</sup>. Im Rahmen der durch die kleine Geometrie gegebenen Messgenauigkeit wurde diese Änderung des Widerstandssprungs durch die Änderung der Leitfähigkeit nur im halbleitenden Bereich hervorgerufen. Dieses Ergebnis lässt sich nur schlecht mit den Modellvorstellungen einer durch die Ladungsträgerkonzentration gesteuerten Umwandlung vereinen, da hiernach die Umwandlung bei gleichen Widerstandswerten im halbleitenden Bereich, nicht aber bei gleicher Temperatur zu erwarten wäre. Der enge Zusammenhang zwischen  $E_a$  und dem Widerstandssprung liess darüber hinaus die Vermutung auftreten, dass die Umwandlung einfach so zu verstehen sei, dass die im halbleitenden Zustand massgebliche Aktivierungsenergie im metallischen Zustand entfalle, dass also gelte:

$$E_a = 2 k T_u \ln \frac{\sigma_M(T_u)}{\sigma_H(T_u)} \quad (2)$$

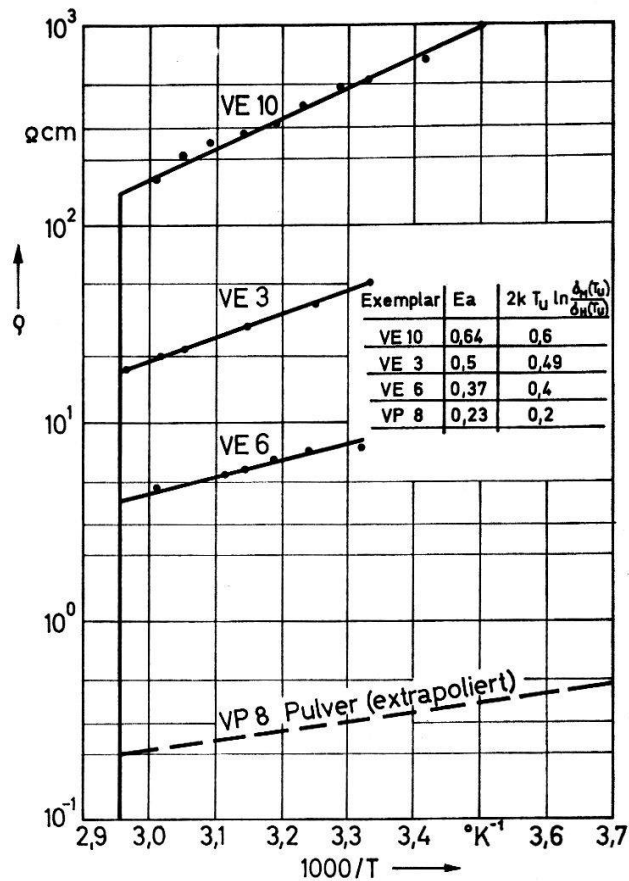
Um dies zu prüfen, haben wir mittels einer Viersondenmethode zur Elimination der vor allem im metallischen Zustand nicht zu vernachlässigenden Kontaktwiderstände mehrere einkristalline Proben durchgemessen (vgl. Figur 2). Bei allen war die Beziehung (2) befriedigend erfüllt, interessanterweise auch an der ebenfalls eingetragenen Pulverprobe. Erwähnt sei, dass auch in der nächsten Umgebung des Sprungpunktes keine Abweichung vom exponentiellen Leitfähigkeitsgang auftrat, die auf ein Absinken der Aktivierungsenergie hätte schliessen lassen.

Die hier gefundenen Zusammenhänge gelten nicht nur bei  $\text{VO}_2$ , sondern beziehen sich anscheinend auf die gesamte bereits zu Anfang erwähnte Stoffklasse. Extrapoliert man nämlich in Figur 1 die gemessenen Leitfähigkeitskurven im halbleitenden Bereich über die Umwandlungstemperatur hinaus, so schneiden sie sich im Punkt  $1/T = 0$  mit den entsprechenden Leitfähigkeitskurven für den metallischen Zustand.

Bei der Anwendung seiner Theorie auf  $\text{VO}_2$  hatte Adler für den Sprung in der Ladungsträgerkonzentration am Umwandlungspunkt maximal einen Faktor 50 erhalten. Gegenüber den damals bekannten Messungen an Pulvern und Einkristallen verblieb ein Faktor der Grössenordnung 10, der von Adler durch Einführung einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit gemäss einem Hopping-Modell erklärt wurde. Nach den Ergebnissen an unseren besten Einkristallen mit einem Widerstandssprung von  $10^5$  fiel hierauf jedoch ein Faktor von  $2 \cdot 10^3$ , d. h. der Haupteffekt müsste auf der Beweglichkeitsänderung beruhen.

Wir versuchten daher direkt nachzuprüfen, ob der Leitfähigkeitssprung durch die Ladungsträgerkonzentration oder die Beweglichkeit oder auch beide Effekte bedingt

<sup>1)</sup> Bereits KLEMM und PIRSCHER [5] beobachteten, dass der Widerstandssprung bei höherer Kristallqualität stark zunimmt.



Figur 2

Widerstandstemperaturgang von VO<sub>2</sub>-Proben in der Nähe des Umwandelungspunktes. (Die Pulverprobe wurde auf gleichen spezifischen Widerstand im metallisch leitenden Zustand normiert.)

ist. Naheliegende Halleffektuntersuchungen scheiterten bis jetzt an Kontaktinstabilitäten. Zuverlässige Messwerte konnten gewonnen werden hinsichtlich der Thermospannung, die in Figur 3 für den Kristall mit höchster Aktivierungsenergie (VE 10) wiedergegeben sind. Zu beachten war dabei, dass das für die Messung verwendete Temperaturintervall  $\Delta T$  ganz unterhalb oder ganz oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt.

Oberhalb  $T_u$  ergibt sich für die Thermospannung die für Metalle typische Größenordnung von  $10^{-5}$  V/°C im Einklang mit einem metallisch leitenden Zustand. Die Thermospannung von Metallen hängt von der Ladungsträgerkonzentration, aber auch von der Bandstruktur und von Stossprozessen ab. Letztere Eigenschaften sind an VO<sub>2</sub> zu wenig bekannt, um die Ladungsträgerkonzentration aus der Thermospannung zu ermitteln.

Im halbleitenden Zustand lässt sich aber eine entsprechende Berechnung durchführen. Da (vgl. auch das später beschriebene Modell) Eigenhalbleitung mit gleichem Bandgewicht von Leitungs- und Valenzband vorliegen dürfte, erhält man für den Fall einer im wesentlichen temperaturunabhängigen Beweglichkeit aus  $\sigma_H$  bei dem auch für die Thermospannungsuntersuchung verwendeten Kristall

$$E_c - \xi = \frac{E_a}{2} = 0,32 \text{ eV} \quad (3)$$

$E_c$  Leitungsbandkante,  $\xi$  Fermi-niveau.

Andererseits gilt für den Seebeckkoeffizienten  $Q$  im Gebiet der Eigenhalbleitung:

$$Q = \frac{Q_n \mu_n + Q_p \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \quad (4)$$

mit

$$Q_n = -Q_p = -\frac{E_c - \xi}{e_0 T} - \frac{2k}{e_0}$$

$e_0$  Elementarladung,

$k$  Boltzmannkonstante,

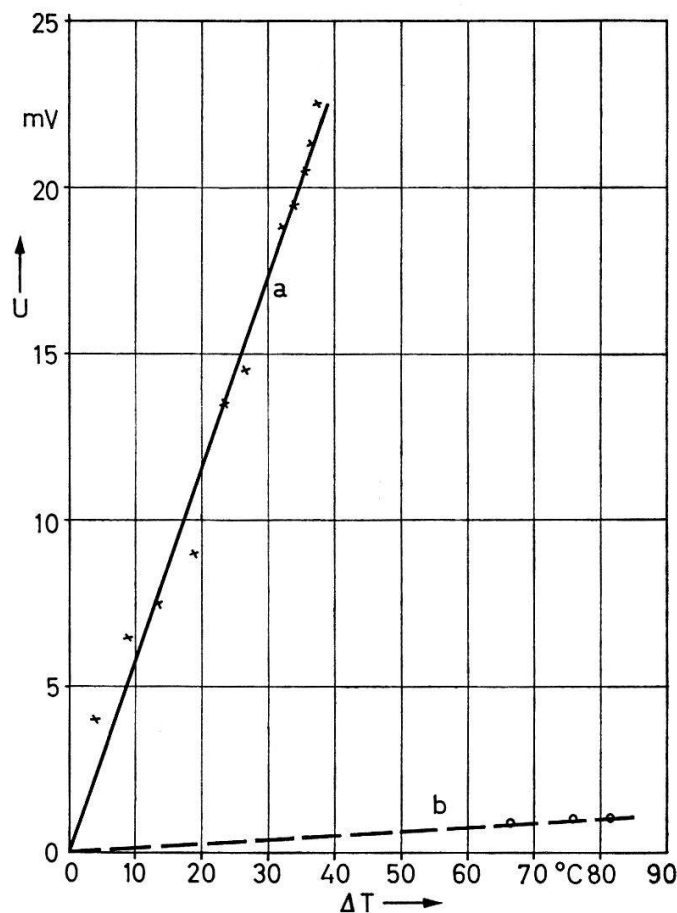
$Q_{n,p}$  Seebeckkoeffizient der Elektronen bzw. Löcher,

$\mu_{n,p}$  Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher.

Unter Verwendung des oben angegebenen Messwertes erhält man hieraus ein Beweglichkeitsverhältnis

$$\mu_n/\mu_p = 3. \quad (5)$$

Setzt man umgekehrt das grösste Beweglichkeitsverhältnis  $\mu_n/\mu_p = \infty$  an, so ergibt sich aus dem gemessenen Seebeckkoeffizienten ein Ladungsträgersprung um den Faktor von mindestens  $1,5 \cdot 10^2$ . Auch dieser Wert liegt bereits um den Faktor 3 über dem maximalen Wert 50 nach der Adlerschen Theorie. Da aber der errechnete Faktor  $\mu_n/\mu_p = 3$  der Wahrheit näherkommen dürfte, als ein Wert  $\mu_n/\mu_p = \infty$ , ist vielmehr anzunehmen, dass der Leitfähigkeitsprung im wesentlichen auf die Änderung der freien Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist.



Figur 3

Thermospannung bei  $\text{VO}_2$ -Einkristallen.

a) unterhalb  $T_u$ , kalter Kontakt  $20^\circ\text{C}$ , b) oberhalb  $T_u$ , kalter Kontakt  $80^\circ\text{C}$ .



Zur Deutung dieses Sachverhaltes wird man auf folgendes Modell geführt. Oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt unverzerrte Rutilstruktur mit äquidistanten Vanadiumatomen vor. Die Vanadiumatome besitzen 5 Aussenelektronen, von denen im  $\text{VO}_2$ -Gitter jedoch nur 4 valenzmässig gebunden sind. Die überzähligen Elektronen können wir uns in einem metallischen Leitungsband angeordnet denken, ähnlich wie in einem s-Band bei Eielektronenmetallen, d.h. in einem Band mit  $2N$ -Plätzen.

Bei Unterschreiten des Umwandlungspunktes wird die Gittersymmetrie gestört derart, dass die Vanadiumatome paarweise zueinanderrücken. Durch diese Verrückung wird eine Überstruktur mit doppelter Gitterkonstante erzeugt. D.h. alle Brillouinzonen werden in je 2 aufgespalten. Dementsprechend muss sich das Leitungsband ebenfalls in 2 Unterbänder teilen. Bei einem halbgefüllten Band führt dies zu einer Aufspaltung in ein vollbesetztes und ein unbesetztes Band<sup>2)</sup>.

Der Bandabstand dieser beiden Teilbänder lässt sich unter Verwendung der röntgenographischen Daten für die Verrückung der  $V$ -Ionen im Gitter modellmässig berechnen. Man erhält quantitative Übereinstimmung mit dem aus Widerstandssprung bzw. Aktivierungsenergie im halbleitenden Zustand ermittelten maximalen Bandabstand, wenn man mit starren Ionen einer effektiven Ladung von  $1,5 e_0$  rechnet. Dieser Wert erscheint vernünftig. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der verschiedenen Kristallindividuen würden nach dem vorliegenden Modell mit einer von der Kristallqualität abhängigen Gitterverzerrung im Niedertemperaturbereich zu deuten sein. Untersuchungen in dieser Richtung wurden aufgenommen.

Auf Einzelheiten der theoretischen Berechnung sowie der Präparationstechnik und der experimentellen Ergebnisse einschliesslich hier nicht aufgeführter Piezo-untersuchungen, die sich in das vorgeschlagene Modell gut einfügen, wird in einer weiteren Arbeit ausführlich eingegangen.

### Literaturverzeichnis

- [1] W. HEYWANG, *Solid St. Electr.* 3, 51 (1961).
- [2] F. J. MORIN, *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959).
- [3] D. ADLER, H. BROOKS, *Phys. Rev.* 155, 826 (1967).
- [4] D. ADLER, J. FEINLEIB, H. BROOKS, W. PAUL, *Phys. Rev.* 155, 851 (1967).
- [5] W. KLEMM, P. PIRSCHER, *Optik* 3, 75 (1948).

<sup>2)</sup> Eine solche Überlegung findet sich bereits bei ADLER und Mitarbeitern, jedoch verbunden mit der Steuerung durch die Konzentration der freien Ladungsträger unter Vernachlässigung des Einflusses von Valenzelektronen und inneren Schalen auf die Gitterstruktur.