

РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЖИДКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

Т. С. ЗОЛЯН

Показано, что в полупроводниковых окислах  $V_2O_5$  возможно регулирование электрических свойств путем изменения парциального давления кислорода. Установлено, что термодинамическое равновесие расплава  $V_2O_5$  с кислородом играет доминирующую роль при переходе жидкой фазы в твердую.

Окислы переходных 3d-металлов типа  $V_2O_5$  [1—5] являются нестехиометрическими соединениями переменного состава [6] из-за наличия слабо связанных с центральным ионом  $V$  ионов  $O$  [6—11]. С увеличением температуры  $T$  эта связь еще больше ослабляется. Так, при  $400^\circ\text{C}$   $V_2O_5$  выделяет кислород с обратимой перестройкой структуры [12—15], а в жидкой  $V_2O_5$  наряду с ионами  $O^{2-}$  и  $V^{5+}$  появляются  $V^{4+}$  и даже  $V^{3+}$  [3, 12]. Взаимодействия между этими ионами создают условия для образования электронов, участвующих в проводимости,  $\sigma \sim P_{O_2}^x$  [7, 8], где  $P_{O_2}$  — парциальное давление кислорода.

В области гомогенности состав рассматриваемых окислов выражается так:  $V_mO_{n+x}$ , где  $n$  и  $m$  — целые числа, а  $x = 1 \div 0$  [6, 7]. При данной температуре величина  $x$  определяется зависимостью  $f(P_{O_2})$  [16, 17]. Расплавленные оксидные полупроводники, представляющие собой жидкую гомогенную фазу, в полной мере должны соответствовать указанным условиям ввиду особо благоприятных условий термодинамического равновесия, вызванного высокой температурой расплава. Все вышесказанное в полной мере может быть отнесено и к расплаву  $V_2O_5$ , что позволяет осуществить эксперимент по регулированию электрических свойств жидкой пятиокиси ванадия изменением парциального давления кислорода. Изучение влияния  $P_{O_2}$  на  $\sigma$  расплава  $V_2O_5$  кроме самостоятельного практического интереса позволяет также уточнить механизм электропроводности и определить тип проводимости [6].

Эксперимент осуществлялся на видоизмененной установке, описанной ранее [18]. В дополнение к имеющимся приспособлениям для контролирования состава среды и ее давления были смонтированы вводы для потенциометрических и зондовых замеров при измерении электропроводности, термоэдс и теплопроводности твердой и жидкой фаз  $V_2O_5$ .

Измерения проводились на образцах, расположенных в широких прямоугольных лодочках, закрытых соответствующими уплотнениями. Измерительные сосуды заранее калибровались по расплавленной  $KCl$  и растворам солей. Замеры при постоянном давлении  $P_{O_2}$  производились при достижении стационарной температуры, которая измерялась



$Pt-Pt/Rh$ -термопарами. Контрольные измерения проводились в обычных условиях в среде воздуха при атмосферном давлении. При одном и том же давлении  $P_{O_2}$  измерения электропроводности  $\sigma$  проводились при выдержке температуры около 20 мин в каждой точке.

Первоначальными измерениями (рис. 1) нами были получены левые ветви изобар сопротивления при охлаждении расплава  $V_2O_5$ , предварительно выдержанного при постоянном  $P_{O_2}$  в расплавленном состоянии в течение часа. Полученные кривые подтверждают вывод [19] об уменьшении сопротивления

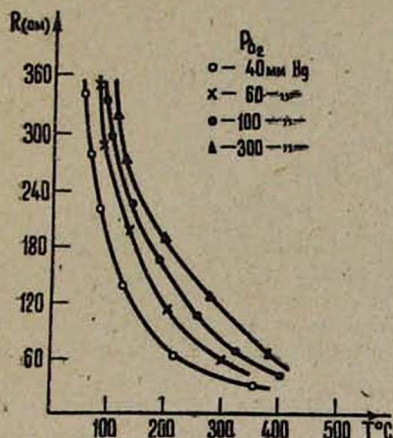


Рис. 1. Зависимость изобар сопротивления  $V_2O_5$  от температуры.

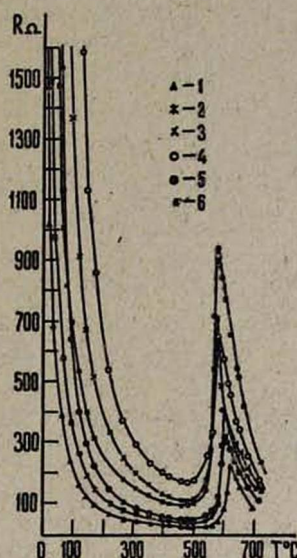


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления  $V_2O_5$  (цифры 1, 2, ..., 6 указывают порядковый номер прохождения  $T_{пл}$ ).

образца с уменьшением давления. Здесь надо заметить, что измеренные проводимости  $\sigma$  расплава  $V_2O_5$  под воздействием  $P_{O_2}$  в основном надо отнести к жидкой фазе, поскольку известно, что влияние  $O_2$  на  $\sigma$  при температурах выше комнатной практически несущественно [11, 12, 20, 21].

В то же время из рассмотрения кривых температурной зависимости сопротивления  $R$  (рис. 2) при многократном прохождении температуры плавления  $T_{пл}$  расплава  $V_2O_5$  легко заметить необратимый рост этой кривой, тогда как в обычных условиях участок до  $T_{пл}$  легко воспроизводится независимо от количества прохождений. Эти явления естественно связать с условиями термодинамического равновесия при данных  $T$  и  $P_{O_2}$  в системе  $V-O$  и переходом структуры от мелкокристаллической и полукристаллической к аморфной с большей склонностью к стеклованию [21]. Теми же причинами, видимо, можно объяснить и более крутой рост  $R$  с  $P_{O_2}$  при температурах выше  $T_{пл}$  (рис. 3). В жидком же состоянии после достижения термодинамического равновесия даже длительная выдержка расплава  $V_2O_5$  во времени не дает



заметного изменения  $R$ . Так, выдержка при температуре  $870^\circ\text{C}$  в течение 4,5 час дает на самописце типа Н372 прямую линию, свидетельствующую о постоянстве установившегося значения  $R$ .

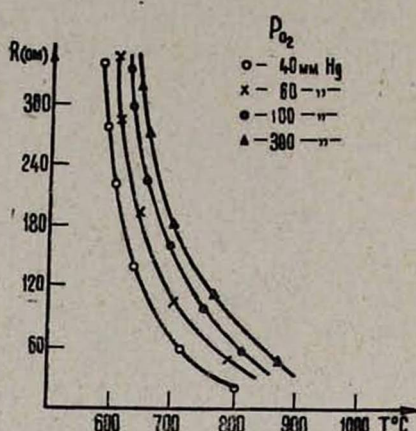


Рис. 3. Зависимость изобар сопротивления жидкой  $V_2O_5$  от температуры.

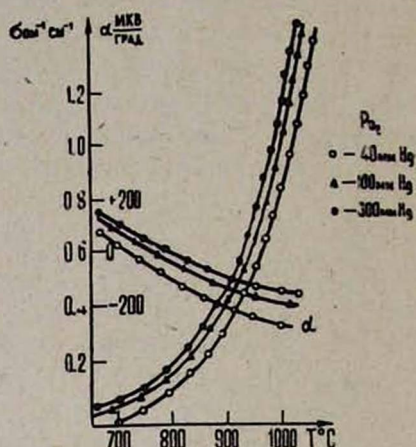


Рис. 4. Зависимость термоэдс  $\alpha$  и проводимости  $\sigma$  от температуры при различных  $P_{O_2}$  в жидкой фазе.

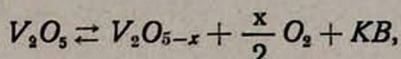
Измерения термоэдс  $\alpha$  расплава  $V_2O_5$  при различных  $P_{O_2}$  дали почти параллельно расположенные кривые  $\alpha$  (рис. 4). Измерения термоэдс и эффекта Холла расплава  $V_2O_5$  выше  $700^\circ\text{C}$  свидетельствуют об электронной проводимости  $n$ -типа, что было показано ранее в работе [2] и нашло подтверждение в последующих работах [17, 21, 23], а в работе [24] были воспроизведены результаты и по реверсу знака  $\alpha$  в жидкой фазе.

С целью проверки ранее сделанных предположений [16, 17] об изменении состава образца  $V_2O_5$  по кислороду были проведены термогравиметрические измерения потери веса жидкой  $V_2O_5$  при изменении давления при различных температурах от  $T_{пл}$  до  $1200$ — $1300^\circ\text{C}$ . Измерения в соответствии с работами Миллана [16] показали, что величина  $x$  соответствует потере веса, выражаемой формулой  $V_2O_{5-x}$ , где  $x \sim (P_{O_2}, T)$ . Для определения весовых потерь использовалась та же измерительная система. Образец помещался в постоянное магнитное поле и определялась магнитная восприимчивость, которая, оставаясь в области плавления не зависящей от  $T$ , после плавления резко возрастала по абсолютной величине и в районе  $800^\circ\text{C}$  переходила из диамагнитного состояния в парамагнитное [24, 25].

Согласно полученным нами данным электропроводность  $\sigma$  изменяется обратно пропорционально парциальному давлению кислорода  $P_{O_2}$  при постоянной температуре,  $\sigma \sim P_{O_2}^{-m}$ , что является независимым подтверждением электронного характера проводимости  $\sigma$  расплава  $V_2O_5$  [6]. Из рис. 1 и 3 следует более крутой подъем изобар при высоких



температурах, что соответствует показателю степени  $m \approx 0,3$ , тогда как при умеренных температурах (рис. 1) он меньше 0,2. Такой ход зависимости  $\sigma$  от  $P_{O_2}$  соответствует равновесной диссоциации жидкой пятиокиси ванадия



где  $KB$  — вакансии кислорода в решетке  $V_2O_5$ . Каждый атом  $O_2$  составляет два неспаренных электрона, которые при умеренных температурах могут захватываться вакансиями  $O_2$ , а при высоких температурах более вероятно их взаимодействие с двумя ионами  $V^{5+}$ , в результате чего образуются два иона  $V^{4+}$  [21]. Применяя для первого случая закон действующих масс, легко найти константу равновесия  $K = C_{V^{4+}} \cdot 0,5 P_{O_2}$ , где  $C_{V^{4+}}$  есть концентрация ионов  $V^{5+}$ , которая считается ответственной за число носителей тока [12, 21]; тогда  $\sigma \sim P_{O_2}^{1/6}$ . Аналогично для второго случая  $\sigma \sim P_{O_2}^{-0,25}$  [6, 12, 21]. Полученные выражения находятся в неплохом согласии с экспериментом.

Механизм проводимости в  $V_2O_5$  окончательно не установлен [12, 21–23], но для жидкого состояния, видимо, можно думать, что он осуществляется путем перехода электронов между "разновалентными" ионами  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  [21]. На присутствие  $V^{4+}$  в расплаве  $V_2O_5$  указывают данные магнитных измерений, данные ЭПР (которые позволяют определить концентрацию  $C_{V^{4+}}$ ), данные по диссоциации  $V_2O_5$  и др. [12, 21]. Известно, что даже в 100% ХЧ  $V_2O_5$  при комнатной температуре наличие ионов  $V^{4+}$  соответствует формуле  $V_2O_{4,9}$ , а при возрастании температуры до 700°C отношение  $V^{4+}/V^{5+}$  достигает 0,03 [21]. Учитывая важную роль ионов  $V^{4+}$  в электропроводности расплава  $V_2O_5$ , процесс проводимости формально можно представить в виде [21]



В заключение благодарю Ц. С. Дзвакерян за помощь в работе.

Институт радиофизики и электроники  
АН АрмССР

Поступила 5.VII.1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Morin. Bell Syst. Tech., 37, 1047 (1958).
2. Т. С. Золян. ФТТ, 6, 1520 (1964).
3. О. А. Есин, В. А. Зязев. ЖНХ, 2, 1998 (1957).
4. В. А. Юрков. ЖЭТФ, 22, 223 (1952).
5. А. И. Манаков и др. ДАН СССР, 142, 1124 (1962).
6. К. К. Хауфе. Реакции в твердых телах, Изд. ИЛ, М., 1962.
7. J. H. Becker et al. J. Appl. Phys., 33, 447 (1962).
8. А. Г. Пономаренко, А. Н. Морозов, В. П. Каршин. Электрохимия, 1, 862 (1965).
9. H. G. Bachmann et al. Z. Kristallogr., 115, 110 (1961).
10. Р. П. Озеров. Успехи химии, 24, 951 (1955).
11. А. Н. Арсеньева, Б. М. Курчатова. ЖЭТФ, 4, 576 (1934).



12. В. А. Иоффе, И. Б. Патрика. ФТТ, 6, 3045 (1964).
13. G. Simard et al. Ind. Engn. Chem., 47, 1424 (1955).
14. W. Cameron et al. J. Phys. Chem., 57, 229 (1953).
15. R. Tilley, B. Hyde. J. Phys. Chem. Sol., 31, 1613 (1970).
16. E. F. Millan. J. Phys. Chem., 35, 1324 (1929).
17. D. A. Pantony, K. I. Vasu. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 423 (1968).
18. Т. С. Золян. Изв. АН АрмССР, Физика, 7, 432 (1972).
19. Г. Г. Гаспарян. Дипломная работа, ЕГУ, 1968.
20. J. Boros. Z. Phys., 26, 721 (1949).
21. T. Allersma et al. J. Chem. Phys., 46, 154 (1967).
22. A. B. Tourky et al. Z. Phys. Chem., 242, 305 (1969).
23. А. А. Виноградов, А. И. Шелых. ФТТ, 13, 3310 (1971).
24. В. Н. Мусыхин и др. Журнал неорг. материалов, 7, 99 (1971).
25. В. М. Глазов и др. Жидкие полупроводники, Изд. Наука, М., 1967.

## ՀԵՂՈՒԿ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՁԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ

Տ. Ս. ԶՈԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ  $V_2O_5$  տիպի կիսահաղորդչային օքսիդներում հնարավոր է էլեկտրական հատկությունների կարգավորումը թթվածնի պարզի առանձին փոփոխմամբ: Պարզաբանված է, որ հալվածքի թերմոդինամիկական հավասարակշռությունը թթվածնի հետ խաղում է գերակշռող դեր հեղուկ ֆազայից պինդ ֆազային անցնելիս:

## CONTROL OF ELECTRIC PROPERTIES OF A LIQUID SEMICONDUCTOR

T. S. ZOLYAN

It is shown that the electric properties in  $V_2O_5$  type semiconductor oxides admit of the control by means of the variation of partial pressure of oxygen. The thermodynamic equilibrium of liquid  $V_2O_5$  with oxygen is shown to play a dominant role in its transition to the solid phase.