

Glaseigenschaften, Kristallisations- und Schaltverhalten halbleitender vanadiumoxidhaltiger Gläser

Von Heinrich Gahlmann¹⁾ und Rolf Brückner, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe — Anorganische Werkstoffe — Technische Universität Berlin)

(Eingegangen am 28. Februar 1977)

In den Glassystemen V_2O_5 - GeO_2 -(PbO bzw. CuO) wurden die Änderungen einiger Glaseigenschaften durch Variation der chemischen Zusammensetzung und der Schmelzbedingungen untersucht. Mit Hilfe von Röntgen- und DTA-Messungen wurden zunächst die Glasbildungsbereiche, das Kristallisations- und Schmelzverhalten sowie die Einfriertemperaturen einiger Gläser des Systems ermittelt. Zur Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus wurden elektrische Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt und mit der chemischen Analyse das Wertigkeitsverhältnis des Vanadiums festgestellt. Der Leitfähigkeitsmechanismus kann

als Polaronenleitung gedeutet werden.

Die vanadiumoxidhaltigen Gläser zeigen je nach Zusammensetzung Schalteigenschaften nach Art des Gedächtnis- und Schwellenwertschalters, je nachdem ob sie PbO oder kein PbO (bzw. CuO) enthalten. Die Effekte sind auf Teilkristallisationen zurückzuführen. Die Kennlinien der Schaltgläser können z. T. als Thermistorkennlinien, z. T. als elektrothermische Umschaltvorgänge, die mit Phasenumwandlungen und recht komplexen Phasenänderungen verbunden sind, gedeutet werden.

Glass properties, crystallization and switching behaviour of semi-conducting vanadium-containing oxide glasses

The effects of changes in chemical composition and melting conditions on several glass properties were investigated for glasses in the systems V_2O_5 - GeO_2 -(PbO or CuO). X-ray and DTA measurements were used to establish the fields of glass formation, the crystallization and melting behaviour as well as the transformation temperatures for a range of glasses. Electrical conductivity measurements and chemical analysis of the valence ratios of the vanadium were used to establish the conductivity mechanism, which can be

attributed to polaron conduction.

Glasses containing vanadium oxide can show, according to whether or not they contain PbO (or CuO), either memory or threshold switching. These effects are related to partial crystallization. The characteristic curve of the switching glasses can be considered partly as a thermistor characteristic and partly as an electrothermal switching process which is related to phase inversions and very complex phase changes.

Propriétés vitreuses, comportement au cours de la cristallisation et propriétés de commutation de verres semi-conducteurs renfermant de l'oxyde de vanadium

On étudie, dans les systèmes vitreux V_2O_5 - GeO_2 -(PbO ou CuO), les modifications de certaines propriétés des verres provoquées par une variation de la composition chimique et des conditions de fusion. Par des mesures utilisant les rayons X et l'ATD, on détermine tout d'abord les domaines de formation de verre, le comportement au cours de la cristallisation et de la fusion et les températures de transformation de quelques verres du système. Des mesures de conductibilité électrique sont effectuées en vue de déterminer le mécanisme de la conductibilité et l'on établit par analyse chimique le rapport de valences du vanadium. Le mécanisme de la conductibilité peut être expliqué en termes de conduction des

polarons.

En fonction de leur composition, les verres d'oxyde de vanadium possèdent des propriétés de commutation du type commutateurs à mémoire ou à valeur critique selon qu'ils renferment ou non PbO (ou CuO). Les effets sont dus à des cristallisations partielles. Les lignes caractéristiques des verres de commutation peuvent être interprétées en partie comme étant des lignes caractéristiques de thermistors et en partie comme étant des phénomènes électrothermiques d'inversion liés à la transformation et à des modifications très complexes de phases.

Seit den ersten Veröffentlichungen über ein neuartiges Schaltverhalten halbleitender Chalcogenidgläser [1 und 2] haben sich die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet schnell ausgeweitet. Den besten Überblick geben die letzten internationalen Tagungen über amorphe und flüssige Halbleiter [3 bis 5].

Für das Ziel der vorliegenden Untersuchungen — Schalteigenschaften in halbleitenden oxidischen Gläsern analog denen in Chalcogenidgläsern zu finden und deren Mechanismus zu klären — soll ein optimales oxidisches Glassystem ermittelt werden, das sowohl über einen großen Glasbereich zur Variation der chemischen Zusammensetzung als auch über reversible Schalteigenschaften verfügt. Für die Zuverlässigkeit der Schalteigenschaften muß die Ionenleitfähigkeit zugunsten der Elektronenleitfähigkeit unterdrückt und jeglicher Elektrodenangriff durch das Glas vermieden werden. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung und Einstellung definierter Ofenatmosphären während des Erschmelzens der Gläser soll der reduzierende bzw. oxidierende Einfluß auf das Schaltverhalten unter gleich-

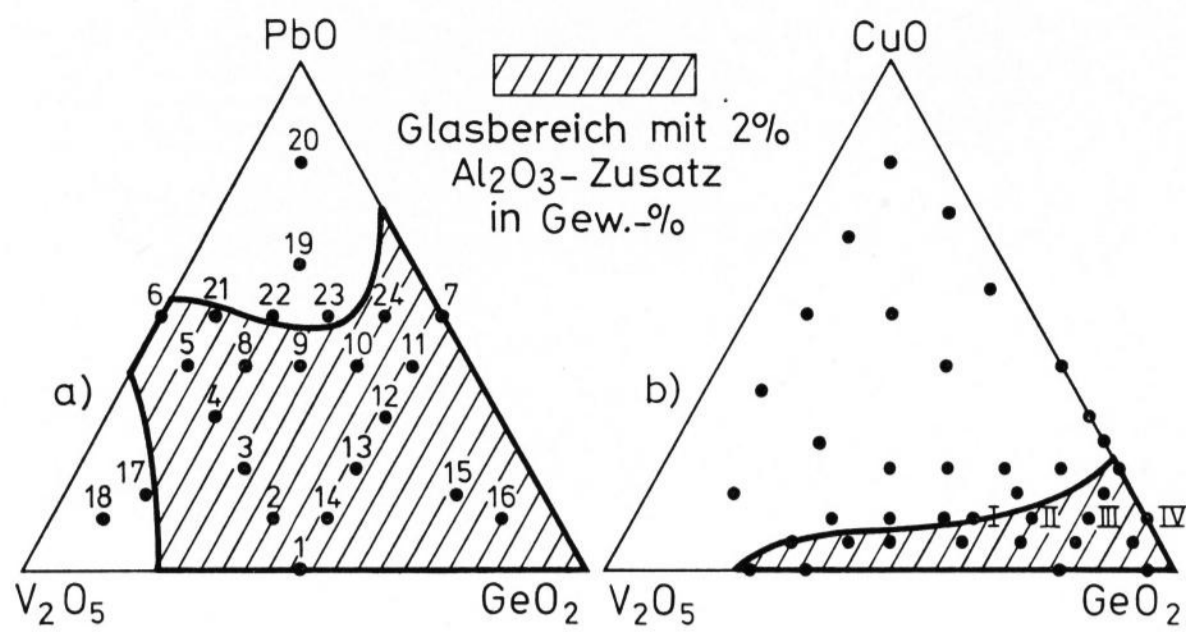
zeitiger Kontrolle der Schaltparameter festgestellt werden.

1. Herstellung geeigneter Gläser

1.1. Vorauswahl der Glassysteme

Um halbleitende oxidische Gläser zu erhalten, müssen dem isolierenden Grundglas Übergangsmetalloxide zugesetzt werden, deren d-Elektronen Energiezustände in der verbotenen Zone besetzen. Die Leitfähigkeit wird zunächst allgemein durch die Konzentration der Übergangsmetalloxide und wesentlich durch das Verhältnis von Ionen in verschiedenen Wertigkeitsstufen bestimmt, da der Mechanismus der Leitfähigkeit ein „Hopping“-Prozeß der Ladungsträger (Elektronen bzw. Defektelektronen) zwischen Kationen verschiedener Wertigkeit ist. Dieses Verhältnis ist von der chemischen Zusammensetzung, der Schmelzatmosfera und zum Teil auch von der thermischen Vorgeschichte abhängig.

¹⁾ Z. Z. Flachglas AG DELOG-DETAG, Gelsenkirchen.



Bilder 1a und b. Glasbildungsbereiche der Dreistoffsysteme V_2O_5 - GeO_2 -(PbO bzw. CuO) mit einem Zusatz von jeweils 2 Gew.-% Al_2O_3 ; a) V_2O_5 - GeO_2 - PbO , b) V_2O_5 - GeO_2 - CuO .

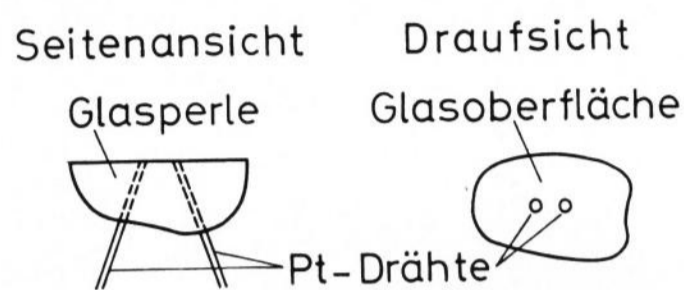


Bild 2. Probenpräparation.

Als Glasbildner kommen Oxide in Frage, die eine strukturell „bewegliche“ Matrix bilden wie z. B. GeO_2 , das in verschiedenen Koordinationszuständen auftreten kann. Als Netzwerkmittler bietet sich Vanadiumoxid an, dessen Kation wegen seiner zahlreichen Wertigkeitsstufen die beste Voraussetzung für elektronische Leitfähigkeit bietet. Geeignete Zusätze sind BaO , PbO oder CuO , da sie einerseits zu relativ niedrighschmelzenden Gläsern führen, andererseits zeichnen sich ihre Kationen als Nebengruppenelement und/oder durch leichte Polarisierbarkeit aus, was ebenfalls zu einer strukturell „beweglichen“ Matrix führt. Näher soll auf Überlegungen und Voruntersuchungen dieser Art nicht eingegangen werden.

1.2. Die Systeme V_2O_5 - GeO_2 -(PbO bzw. CuO)

Auf Grund der vorstehenden theoretischen Betrachtungen wurden die Systeme V_2O_5 - GeO_2 -(PbO bzw. CuO) ausgewählt, deren Glasbildungsbereiche in den Bildern 1a und b zu sehen sind. Nachdem der Glasbildungsbereich des Systems mit PbO wesentlich größer als der mit CuO ist, liegt im folgenden das Hauptinteresse auf dem ersten System.

Alle Gläser des Systems V_2O_5 - GeO_2 - PbO wurden im Temperaturbereich 1000 bis 1400 °C zunächst in Pythagoras-Tiegeln erschmolzen, während für das System V_2O_5 - GeO_2 - CuO Schmelztemperaturen bis 1600 °C in der GeO_2 -reichen Ecke und reine Tonerdetiegel erforderlich waren. Die Glasschmelzen (Menge 20 bis 30 g) wurden auf eine V2A-Stahlplatte ausgegossen, auf der sie zu tiefschwarzen Gläsern erstarrten.

Von den Gläsern der in den Bildern 1a und b angegebenen Glaszusammensetzungen wurden zur Bestimmung der Glasbildungsbereiche Röntgenbeugungsdiagramme angefertigt. Während die Gläser Nr. 22 und 23 an der Grenze des Glasbildungsbereiches liegen, kristallisiert bei den Gläsern Nr. 17 und 18 V_2O_5 , bei Glas Nr. 19 $Pb_2V_2O_7$ und bei Glas Nr. 20 $Pb_5GeV_2O_{12}$ aus. Für die Untersuchungen der Schalteigenschaften waren hauptsächlich die Gläser des pseudobinären Systems $50 V_2O_5(50-x)GeO_2 \cdot x PbO$ und die Gläser Nr. II bis IV im System mit CuO -Zusatz von Interesse.

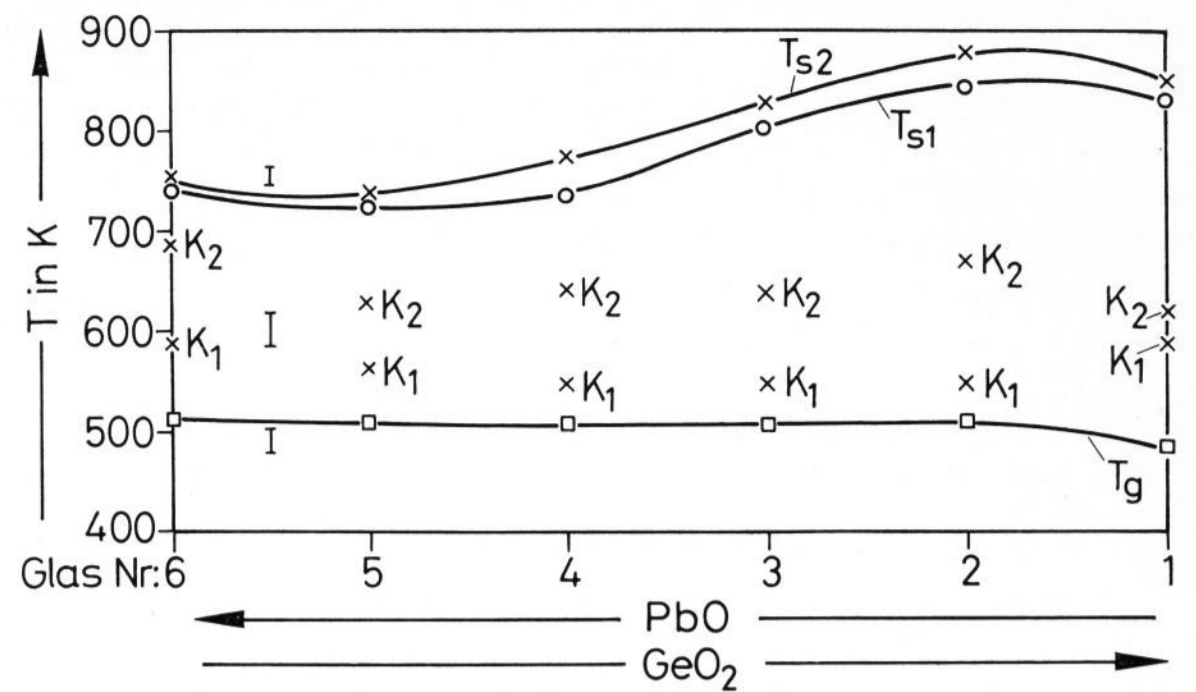


Bild 3. DTA-Ergebnisse von Gläsern der Serie Pt/Luft* (mit 2 Gew.-% Al_2O_3). T_s : Schmelztemperaturen, K: Kristallisationstemperaturen, T_g : Einfriertemperaturen.

Atomabsorptionsmessungen ergaben, daß bei einer Schmelzzeit von 2 h im Mittel etwa 2 Gew.-% Al_2O_3 des Tiegelmaterials in den Glasschmelzen gelöst war, so daß die Homogenität der Gläser nicht gesichert erschien. Daher wurden verschiedene Glasserien des pseudobinären Systems $50 V_2O_5(50-x)GeO_2 \cdot x PbO$ in Platintiegeln im Temperaturbereich von 1000 bis 1250 °C unter definierten Atmosphären erschmolzen: eine Vergleichsserie mit 2 Gew.-% Al_2O_3 (Serie Pt/Luft*) sowie Al_2O_3 -freie Gläser in den Atmosphären O_2 , Luft und N_2 (Serien Pt/ O_2 bzw. Pt/Luft bzw. Pt/ N_2). Hiervon ergab die Serie mit Al_2O_3 -Zusatz die stabilsten Gläser, dagegen neigten die anderen Serien leicht zu Kristallisationen. Bei den Dreikomponentengläsern traten bevorzugt die Röntgenbeugungsreflexe von GeV_2O_7 und $Pb_{0,2}V_2O_5$ auf, während in der Serie Pt/ N_2 bei Glas Nr. 1 VO_2 und bei Glas Nr. 6 neben V_2O_5 auch $Pb_2V_2O_7$ auskristallisierten.

Die ausgegossenen Glasschmelzen wurden zur Probenpräparation für die Schaltuntersuchungen pulverisiert und mit einer direkt beheizten Platindrahtspanne nach und nach aufgenommen. Beim Abschalten des Stromes erstarrte die durchgeschmolzene Perle glasartig. Nach dem Einbetten der Perle in ein Gießharz konnte sie schrittweise abgeschliffen werden, bis der Kontakt der Platindrähte an der Oberfläche durchbrochen war (Bild 2 schematisch). Diese Art der Probenpräparation hat den Vorteil, daß man das Schaltgeschehen oder seine Auswirkungen visuell beobachten kann.

1.3. Charakterisierung der Gläser

Die für die Probenpräparation wichtigsten Glaseigenschaften (Einfriertemperatur und Kristallisationsverhalten) wurden mit Hilfe von DTA-Messungen bestimmt. Jeweils 0,5 g Glaspulver wurde zusammen mit der gleichen Menge $\alpha-Al_2O_3$ als Referenzsubstanz in Alsint-Tiegeln mit 10 °C/min dreimal hochgeheizt und durch Abziehen des Ofens abgeschreckt. Die Auswertung der Einfriertemperaturen T_g als endotherme Stufenfunktionen, der Kristallisationstemperaturen K als exotherme Peaks und der Schmelztemperaturen T_s als endotherme Peaks ist für die Gläser der Serie Pt/Luft* (mit 2% Al_2O_3 -Zusatz) in Bild 3 zu sehen.

Alle Gläser haben zwei verschiedene Kristallisationstemperaturen und entsprechend zwei Schmelztemperaturen. Der leicht s-förmige Verlauf der Schmelzkurven spiegelt sich schwach in der Kurve der Einfrier-

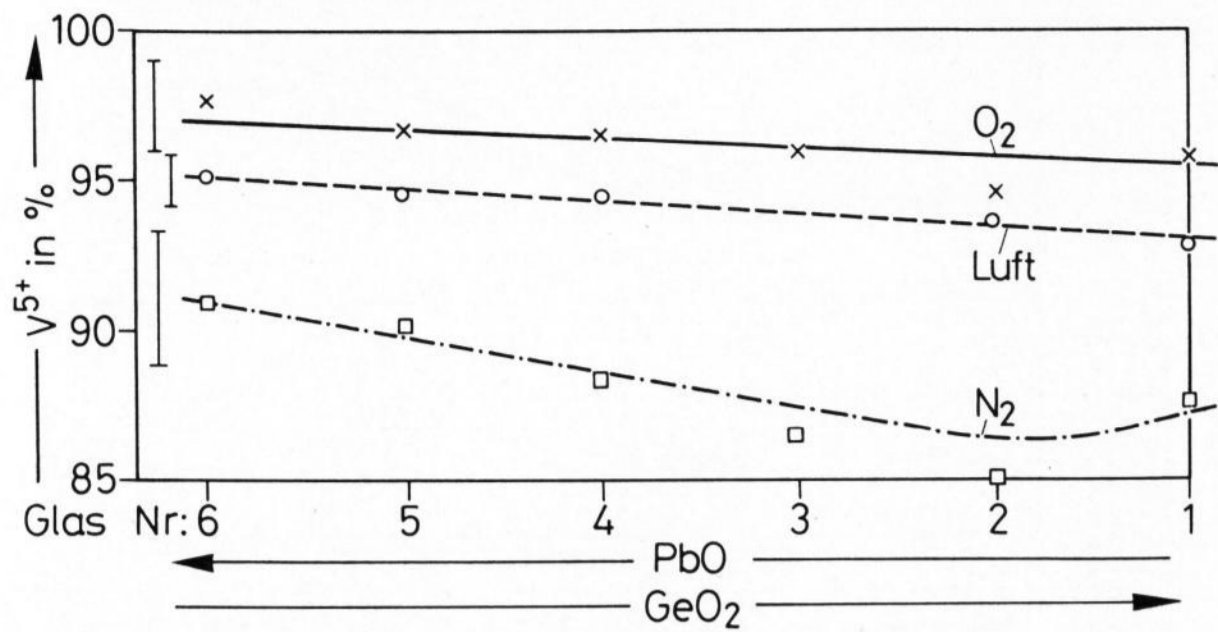
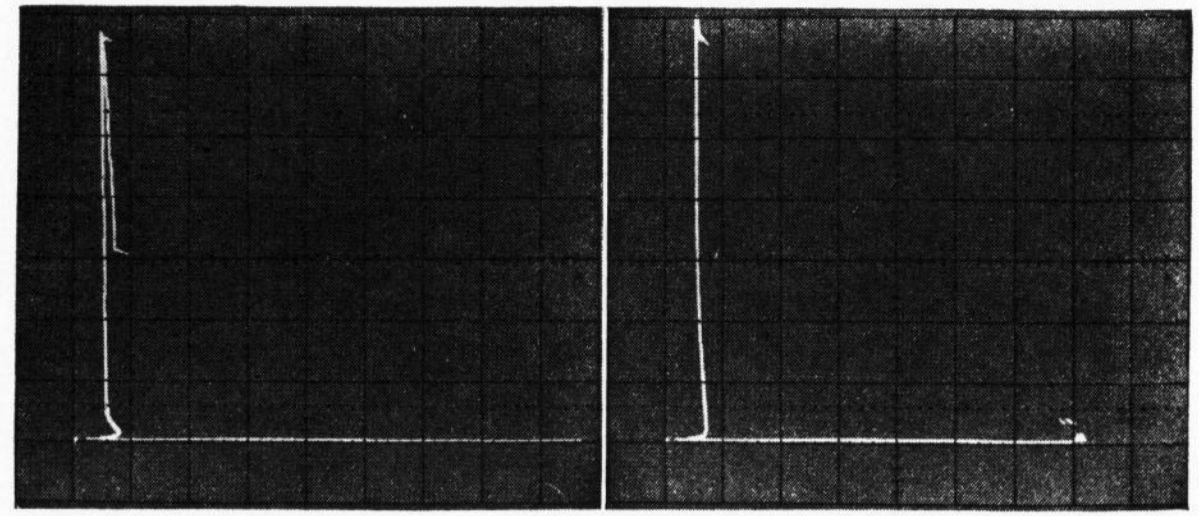


Bild 4. V⁵⁺-Anteil der Gläser Nr. 1 bis 6 nach dem Erschmelzen in verschiedenen Ofenatmosphären (chemische Analyse) bezogen auf den Gesamtvanadiumgehalt.

temperaturen wider. Diese DTA-Ergebnisse waren die Grundlage für gezielte Temper- und Kristallisationsversuche (siehe Abschnitte 2.3. und 3.).

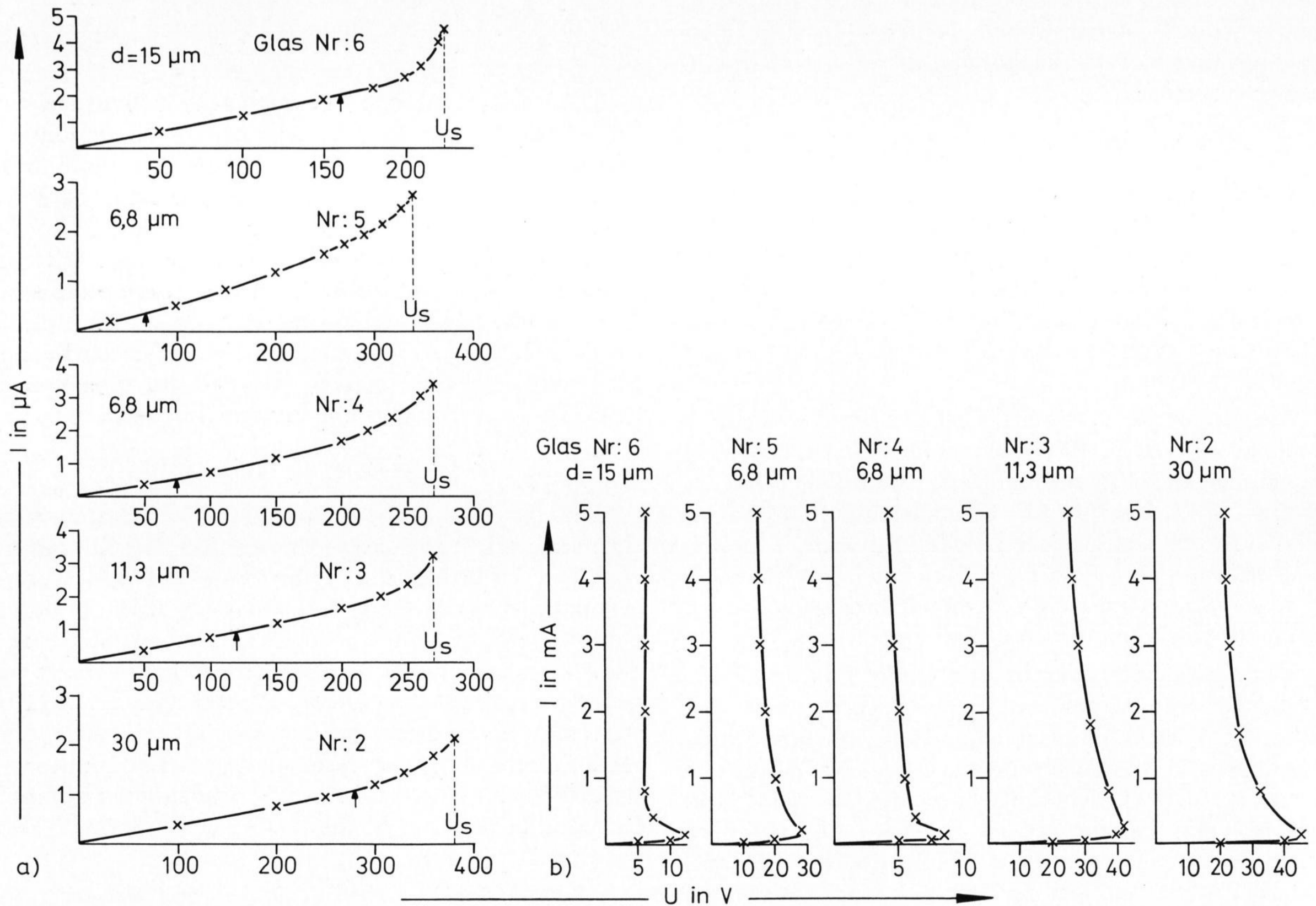
Die für die Leitfähigkeit wichtigen Wertigkeitsstufen des Vanadiumions wurden nach anteiliger Reduktion mit Ammoniumeisen(II)-sulfat oximetrisch (Titration mit Permanganat, Indikator: Diphenylamin) bestimmt [6]. Eine Voruntersuchung ergab, daß die Vanadiumionen ähnlich wie in Alkaliborat- und Silicatgläsern [7] unter nicht zu stark reduzierenden Schmelzbedingungen im vier- und fünfwertigen Zustand vorliegen. In Bild 4 ist der V⁵⁺-Anteil der Gläser, bezogen auf den Gesamtvanadiumgehalt, für verschiedene Ofenatmosphären aufgetragen. Er nimmt in der erwarteten Abstufung O₂ → Luft → N₂ und in Richtung auf die GeO₂-reichen Gläser hin ab, wobei der V⁵⁺-Anteil für alle Serien



Bilder 5a und b. Schaltcharakteristiken zweier Gedächtnisschaltgläser der Serie Pt/Luft*; a) Glas Nr. 6, d = 15 μm, x: 20 V/Tstr.², y: 0,5 mA/Tstr.; b) Glas Nr. 2, d = 30 μm, x: 50 V/Tstr., y: 0,5 mA/Tstr.

zwischen 85 und 95% liegt. Dieses Ergebnis wurde durch Messungen der magnetischen Massenssuszeptibilität nach der Faraday-Methode bestätigt. Da sich V⁴⁺ paramagnetisch und V⁵⁺ diamagnetisch verhalten, ist die Zunahme der Massenssuszeptibilität mit der Erniedrigung des fünfwertigen Vanadiumanteils linear korreliert, sofern kein V³⁺ auftritt und sich die Bindungsverhältnisse nicht ändern. Diese Korrelation ist für die Gläser Nr. 6 bis 3 des pseudobinären Systems 50 V₂O₅(50-x)-GeO₂·PbO erfüllt. Im Gegensatz zur chemischen Analyse ergeben sich für die Gläser Nr. 2 und 1 Abweichungen von der Linearität in Richtung auf ein ansteigendes V⁵⁺/V⁴⁺-Verhältnis. Diese Abweichung, die sich auch in Bild 4 für Glas Nr. 1 (Pt/N₂) zu erkennen gibt, fällt zwar noch in den Bereich der Fehlergrenzen

²⁾ Hier und in den Bildern 8a und b, 14a und b: Tstr. = Teilstrich.



Bilder 6a und b. Hoch- und niederohmiger Zustand von Gedächtnisschaltgläsern der Serie Pt/Luft*; a) hochohmiger Zustand (off-state). Die Pfeile zeigen den Übergang vom ohmschen in den nichtohmschen Bereich an; b) niederohmiger Zustand (on-state).

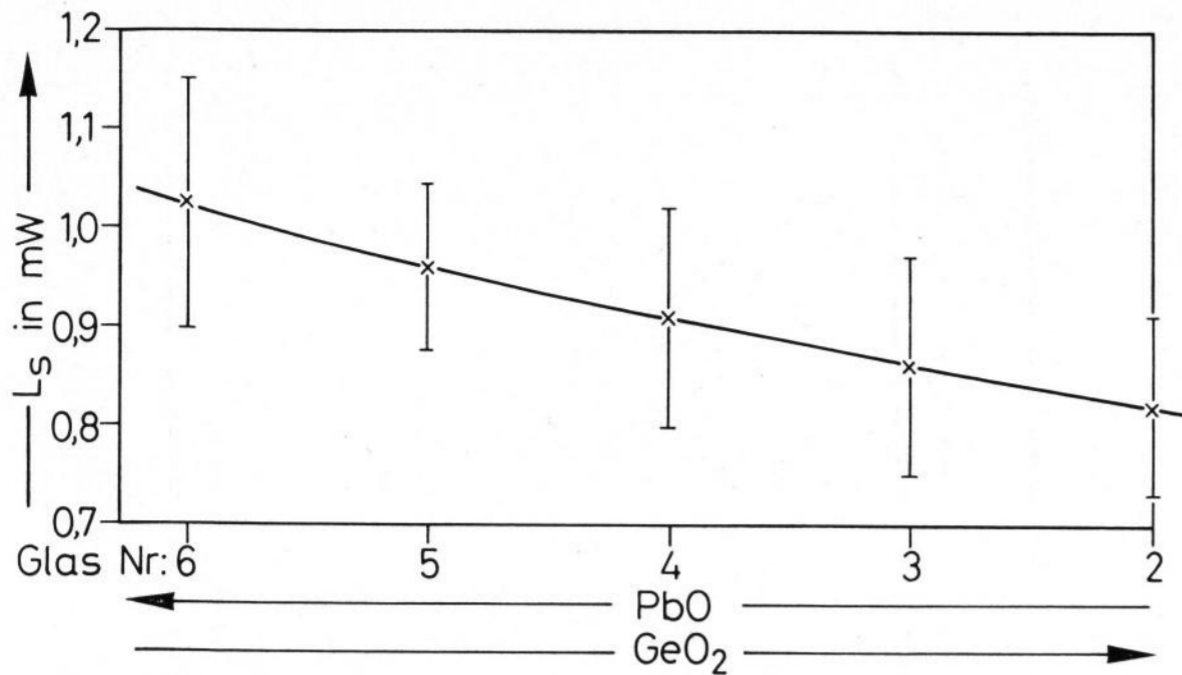
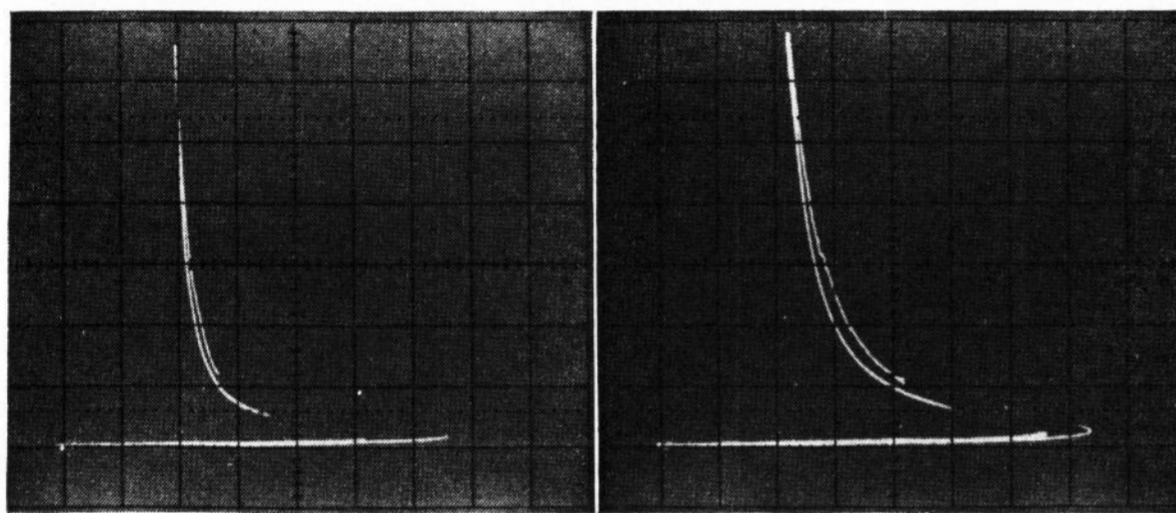


Bild 7. Schaltleistung L_s von Gedächtnisschaltgläsern der Serie Pt/Luft*.



Bilder 8a und b. Schaltcharakteristiken zweier Schwellenwertschaltgläser Nr. 1 mit unterschiedlichen Schmelzbedingungen; a) Pt/O₂, $d = 1,9 \mu\text{m}$, $x: 5 \text{ V/Tstr.}^2$, $y: 0,2 \text{ mA/Tstr.}$; b) Pt/N₂, $d = 7,5 \mu\text{m}$, x und y wie Bild 8a.

der beiden Methoden (chemisch und magneto-analytisch), wobei hervorzuheben ist, daß die mittlere Fehlergrenze der Suszeptibilitätsmessungen³⁾ geringer ist als die der chemischen Analyse.

Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die hier untersuchten vanadiumhaltigen Gläser halbleitend sind. Einerseits blieb der Widerstand der Glasproben bei angelegter Gleichspannung mit der Zeit konstant, andererseits ist die Größe der gemessenen Aktivierungsenergie von 0,4 eV (siehe Abschnitt 3.3.) ein Beweis der Halbleitung. Außerdem steigt der elektrische Widerstand der Gläser beim Austausch von GeO₂ gegen PbO mit steigendem PbO-Anteil (ionische Komponente) an (Gläser Nr. 1 bis 6). Da der Mol-%-Anteil an Vanadiumoxid bei diesem Austausch sogar größer wird, wird bestätigt, daß keine ins Gewicht fallende Ionenleitfähigkeit durch Pb²⁺-Ionen auftritt, sondern daß elektronische Leitfähigkeit („Hopping-Prozeß“, siehe Abschnitt 4.) vorliegt.

2. Strom-Spannungskennlinien

2.1. Gedächtnisschaltverhalten

Die Aufnahme der Kennlinien erfolgte mit einem Serienwiderstand von $10^5 \Omega$, der den Strom nach dem Schalten der Glasprobe vom hochohmigen (off-state) in den niederohmigen Zustand (on-state) begrenzte. Während die Gläser des Zweikomponentensystems GeO₂-PbO bzw. CuO (ohne V₂O₅) nicht geschaltet werden konnten, zeigten alle vanadiumhaltigen Gläser mit PbO- bzw. CuO-Zusatz Schalteigenschaften nach Art eines Gedächtnisschalters (memory switch). In den Bildern 5a und b sind als Beispiele die Oszillografenauf-

³⁾ Untersuchungen dieser Art werden im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit fortgeführt.

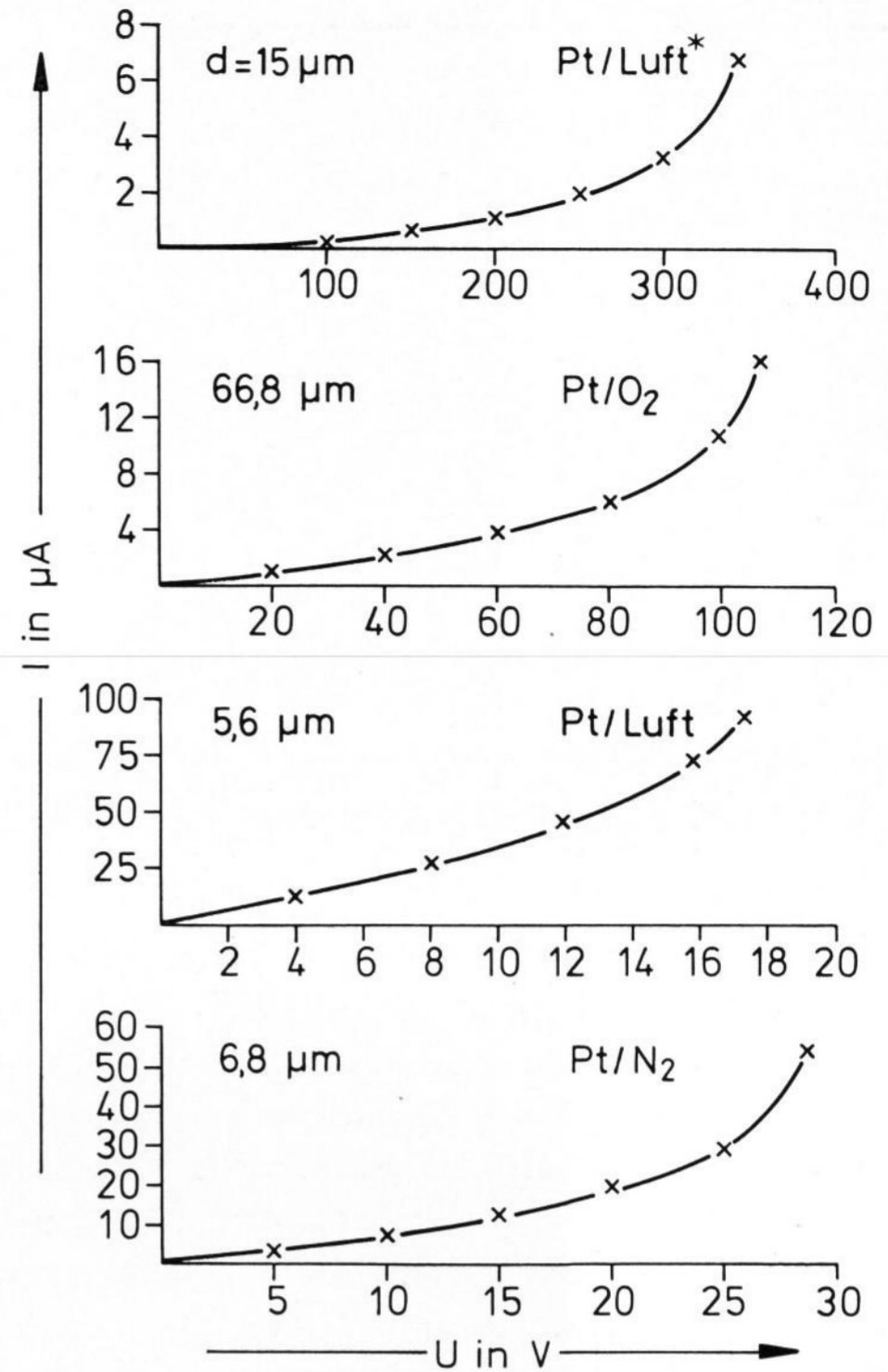


Bild 9. Hochohmiger Zustand (off-state) von Schwellenwertschaltgläsern Nr. 1 mit unterschiedlicher Schmelzvorgeschichte.

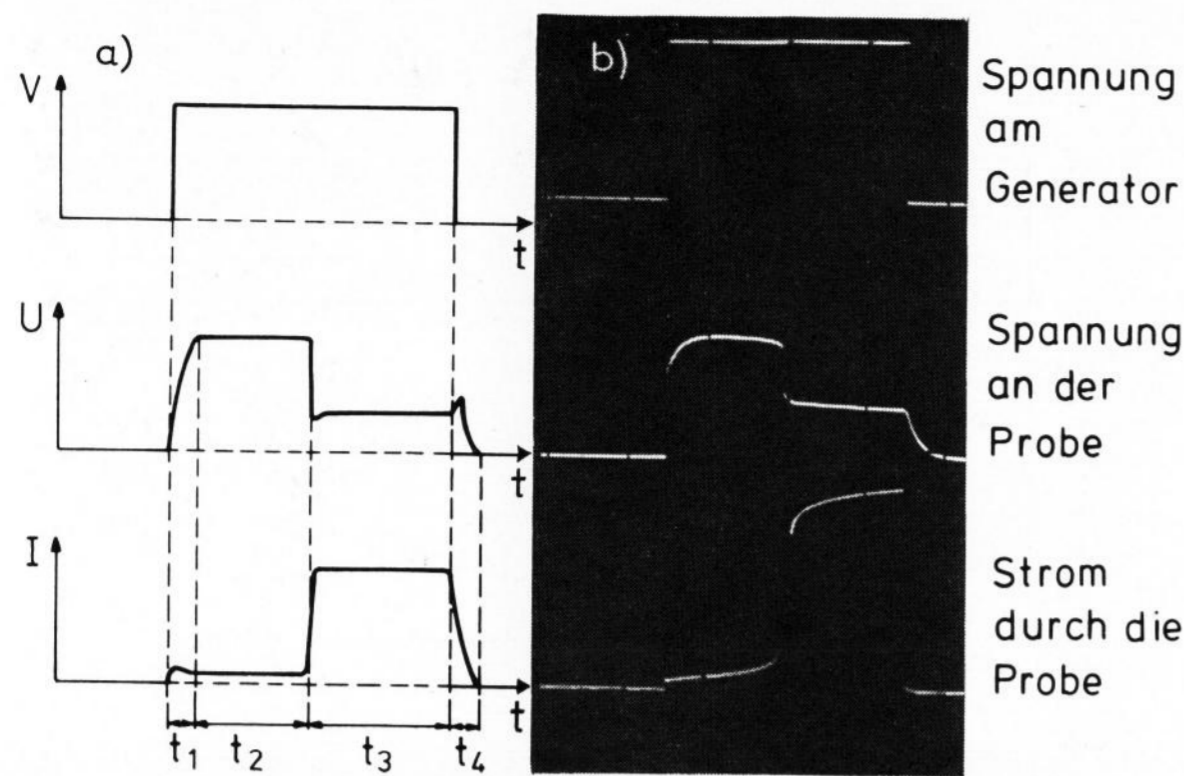
nahmen der Schaltcharakteristiken zweier Gläser (Nr. 2 und 6) der Serie Pt/Luft* wiedergegeben.

Mit steigender Spannung durchläuft die Kennlinie zunächst einen hochohmigen Ast, bis sie nach Überschreiten einer gewissen Schaltspannung U_s in einen niederohmigen Zweig umspringt. Nach Rücknahme der Spannung bleibt der Glasschalter im niederohmigen Zustand; er hat also ein „Gedächtnis“. Nur durch Anlegen eines kurzen hohen Strompulses kann der Ausgangszustand wiederhergestellt werden. Beim Umschalten ändert sich der Widerstand der Glasproben um vier bis fünf Zehnerpotenzen. In der Gesamtdarstellung von Bild 5 liegt der hochohmige Zustand praktisch auf der x-Achse, während der niederohmige Zustand nahezu parallel zur y-Achse verläuft und nach einem Spannungsmaximum einen negativen Widerstandsverlauf zeigt.

Detailliertere Einzelmessungen des hochohmigen Zustandes ergaben ohmsches Verhalten bis zu Feldstärken $E_L \approx 1 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ und einen überlinearen Anstieg bis zu Schaltfeldstärken in der Größenordnung $E_s \approx 5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ (siehe Bild 6a). Dieses Verhalten stimmt mit Messungen von Austin und Sayer [8] an Phosphatgläsern mit Übergangsmetalloxiden überein. Beim Austausch von PbO gegen GeO₂ erhöht sich der Widerstand in Richtung wachsenden PbO-Gehaltes, womit ein Anstieg der Schaltleistung $L_s = U_s \cdot I_s$ korreliert ist (Bild 7). Der niederohmige Zustand ist in Bild 6b im Gegensatz zu Bild 5 vergrößert dargestellt. Charakteristisch ist das kleine Maximum bei etwa $100 \mu\text{A}$.

2.2. Schwellenwertschaltverhalten

Im Gegensatz zu den PbO- bzw. CuO-haltigen Gläsern zeigt das Glas Nr. 1 im binären System V₂O₅-GeO₂ Schwellenwertschaltverhalten. In den Bildern 8a und b



Bilder 10a und b. Pulsverhalten der Schwellenwertschaltgläser Nr. 1; a) Prinzipskizze, b) Oszillografenaufnahme, Pulshöhe 80 V.

sind die Schaltcharakteristiken zweier Proben (Nr. 1, Pt/O₂ und Pt/N₂) bei unterschiedlichen Schmelzbedingungen wiedergegeben. Bei dieser Schaltcharakteristik handelt es sich um einen kombinierten Schalteffekt. Zunächst wird ein Umschalten wie beim Gedächtnisschalter beobachtet (im Bild nicht dargestellt). Das daran anschließende eigentliche Schwellenwertschaltverhalten vollzieht sich erst nach diesem Erst-Umschalten („forming process“) bei Spannungswerten U_s, die etwa 1/10 der Spannungswerte des Erstschaltens besitzen. Wird das Spannungsmaximum erreicht, schaltet das Glas sprunghaft über einen Teil der negativen Kennlinie. Bei Reduzierung der Spannung schaltet das Glas in den hochohmigen Zustand zurück, sobald eine gewisse Haltespannung U_H unterschritten wird. Die Widerstandsänderung beträgt bei diesem Schwellenwertschaltvorgang nur noch zwei Zehnerpotenzen. Im Gegensatz zum Gedächtnisschalter zeigt der hochohmige Zustand nach dem „forming process“ kein ohmsches Verhalten mehr, also eine

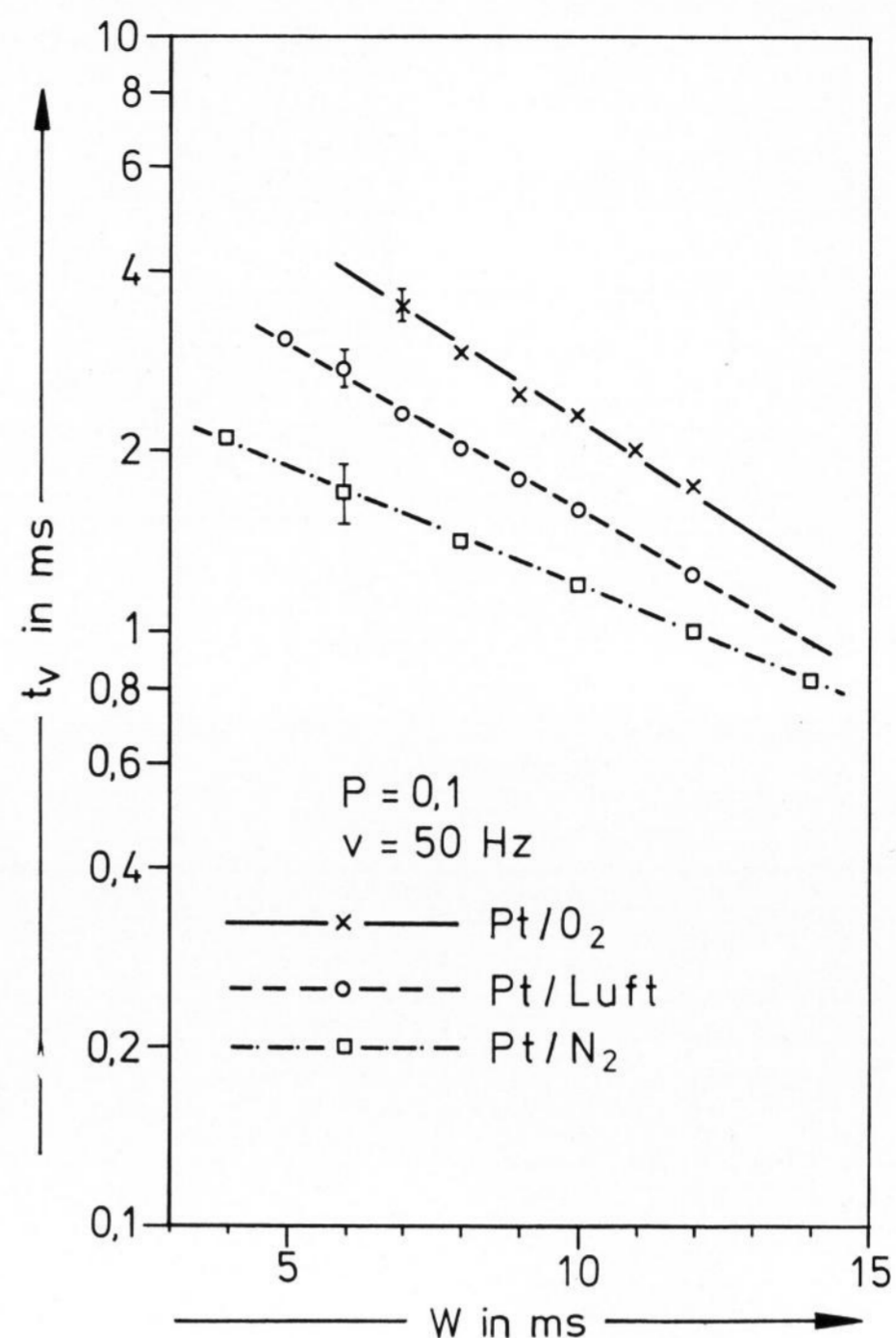


Bild 12. Verzögerungszeit t_v als Funktion der Pulsweite W bei fest eingestellter relativer Pulshöhe P und Frequenz ν der Schwellenwertschaltgläser.

nichtlineare Strom-Spannungs-Charakteristik (Bild 9).

Zur Bestimmung der Schaltparameter wurden Rechteckimpulse verwendet, die kurze Anstieg- und Abfallflanken besitzen. Dabei beobachtet man ein charakteristisches Pulsverhalten, das in Bild 10a schematisch und in Bild 10b als Beispiel einer Oszillo-

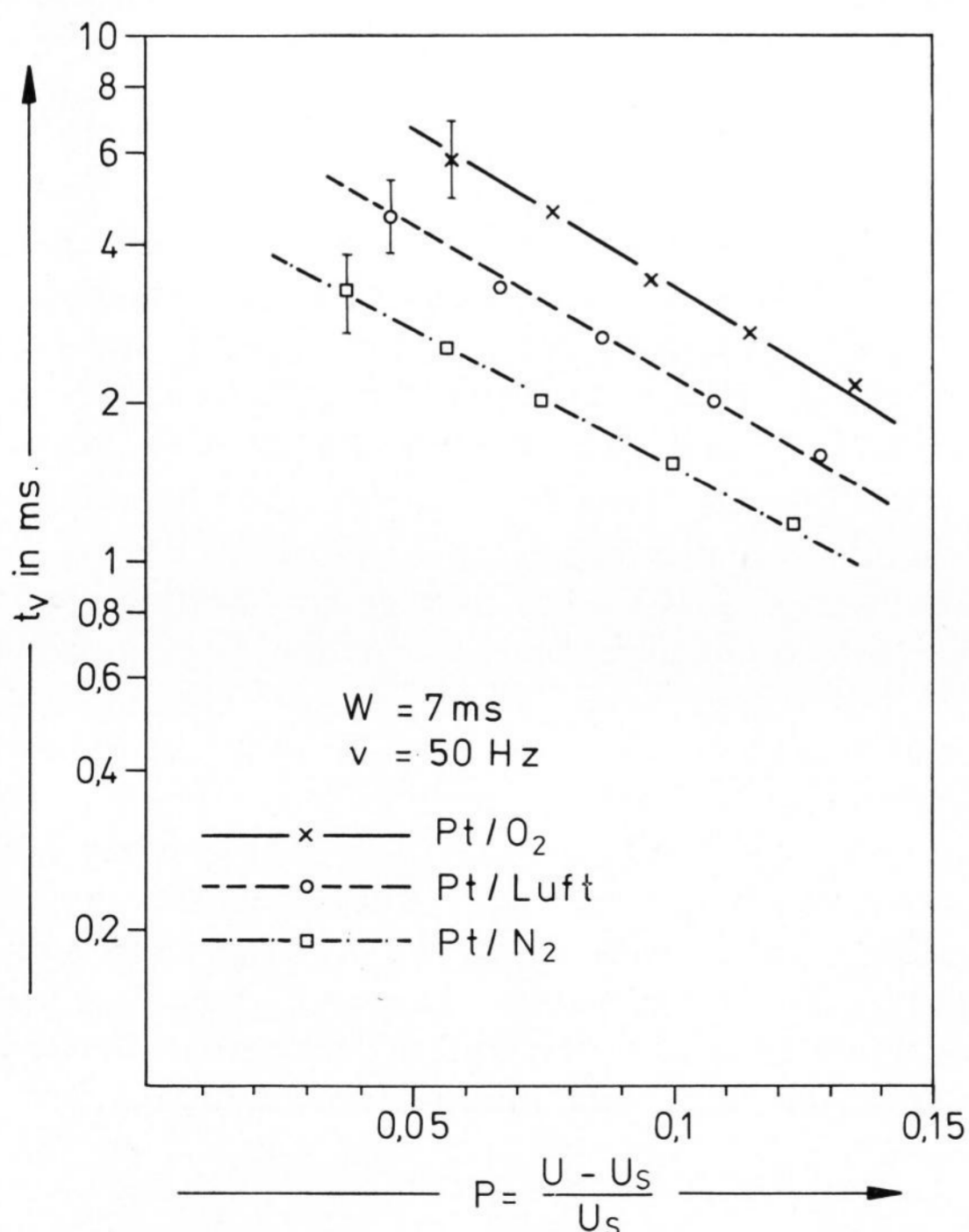


Bild 11. Verzögerungszeit t_v als Funktion der relativen Pulshöhe P bei fest eingestellter Pulsweite W und Frequenz ν von Schwellenwertschaltgläsern Nr. 1.

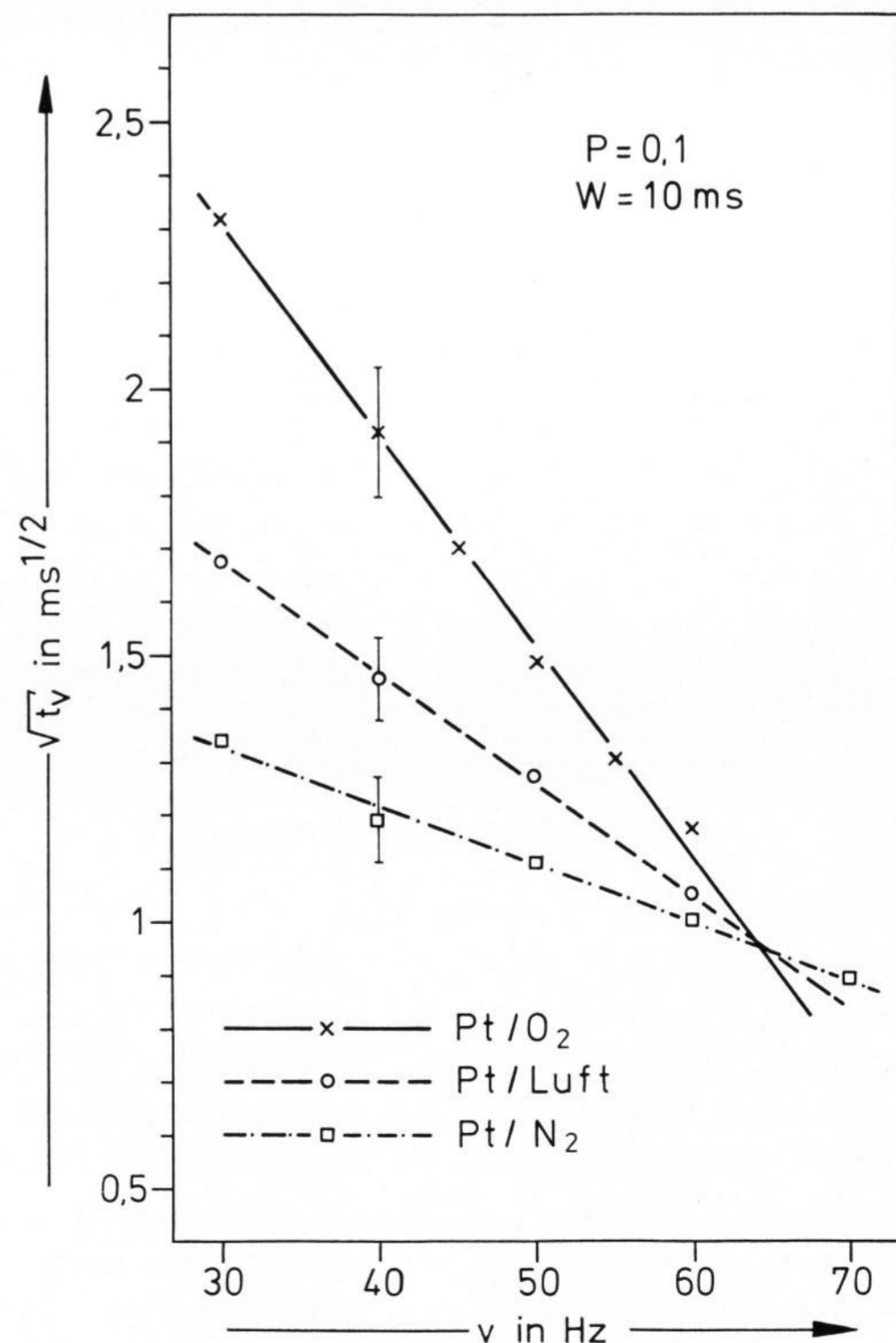
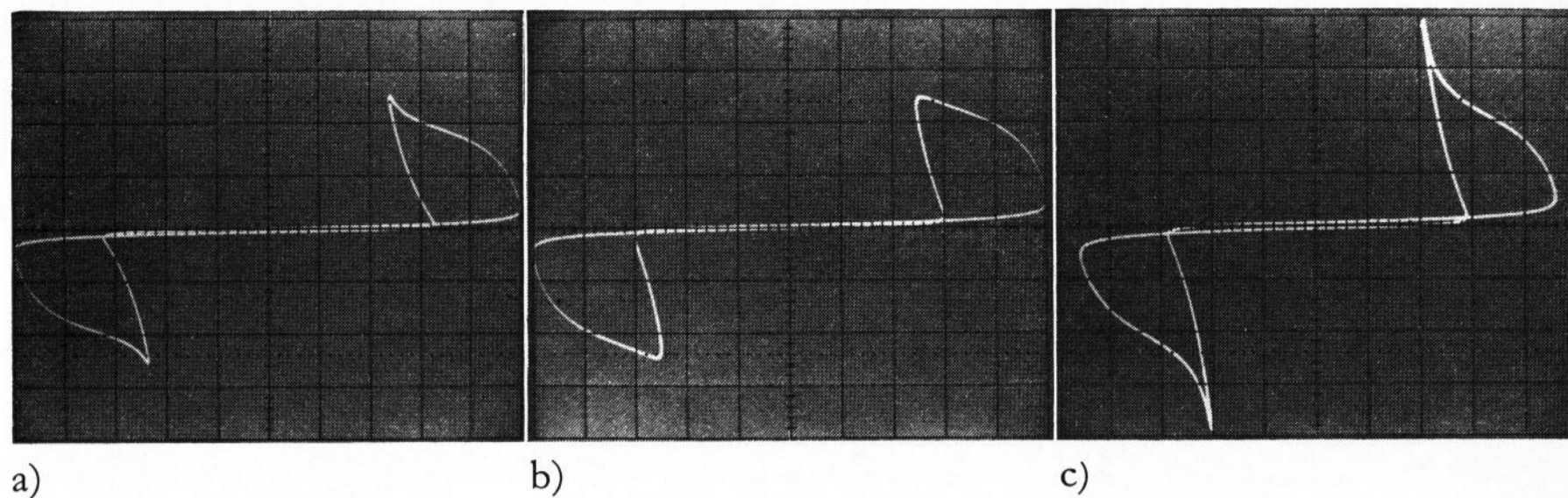


Bild 13. Verzögerungszeit t_v als Funktion der Frequenz ν bei fest eingestellter relativer Pulshöhe P und -weite W der Schwellenwertschaltgläser.

Bilder 14a bis c. Wechselspannungscharakteristiken des Schwellenwertschaltglases Pt/N₂, d = 7,5 μm, Spannungsamplitude in Bild a) und b) Sinus 150 V_{pp}, in Bild c) 200 V_{pp}; x: 10 V/Tstr², y: 0,2 mA/Tstr.; a) ν = 50 Hz, b) ν = 100 Hz, c) ν = 50 Hz.



grafenaufnahme dargestellt ist. Der scharfe Rechteckpuls der angelegten Spannung erfährt an der Probe eine kapazitive Verschmierung. Nach einer Verzögerungszeit t_v , die sich aus einer kapazitiven Anlaufzeit t_1 und einer Haltezeit t_2 zusammensetzt, schaltet die Probe in den niederohmigen Zustand, wobei die Spannung an der Probe zusammenbricht und der Strom durch die Probe sprunghaft ansteigt.

Die Verzögerungszeit t_v nimmt exponentiell mit steigender Pulshöhe und -weite ab und fällt mit dem Quadrat der Pulsfrequenz, wie die Auftragungen in den Bildern 11 bis 13 für das Schwellenwertglas Nr. 1 unter verschiedenen Schmelzbedingungen beweisen. Diese Beobachtung steht qualitativ im Einklang mit Messungen von Regan und Drake [9] an Kupferphosphatgläsern. Die verschiedenen Schmelzbedingungen führen zu einer Abstufung O₂ → Luft → N₂ derart, daß die Verzögerungszeit in dieser Reihenfolge abnimmt und ihre Variation mit der Pulshöhe, -weite und Pulsfrequenz geringer wird.

Der Einfluß von Pulshöhe und -weite auf die Verzögerungszeit t_v läßt sich zu folgender allgemeiner Formel zusammenfassen:

$$t_v = t_1 + A \left[\exp \left(B \frac{U - U_s}{U_s} + C \frac{W - W_s}{W_s} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1)$$

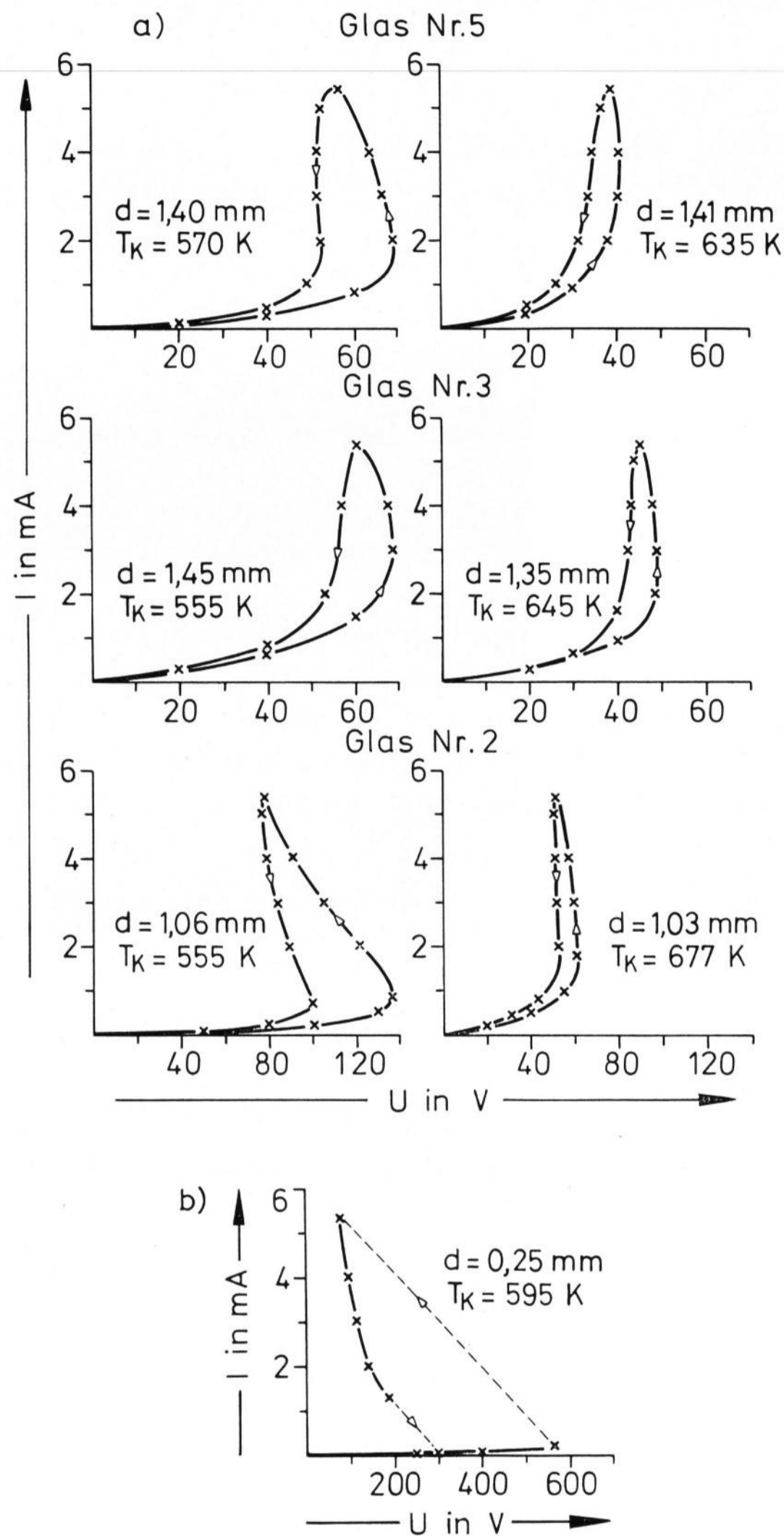
wobei A, B, C: stoffspezifische Konstanten,

U_s, W_s : niedrigste Schaltspannung bzw. Pulsweite, unterhalb derer kein Schalten möglich ist,

t_1 : kapazitive Anlaufzeit.

Die relativ hohen absoluten Fehler (bis zu 30%) machen sich bei den Pulsmessungen nur bei kleinen Überspannungen $(U - U_s)/U_s < 0,2$ bemerkbar. Bei höheren relativen Überspannungen vermindern sich die Schwankungen drastisch, was auch von Lee u. a. [10] beobachtet wurde.

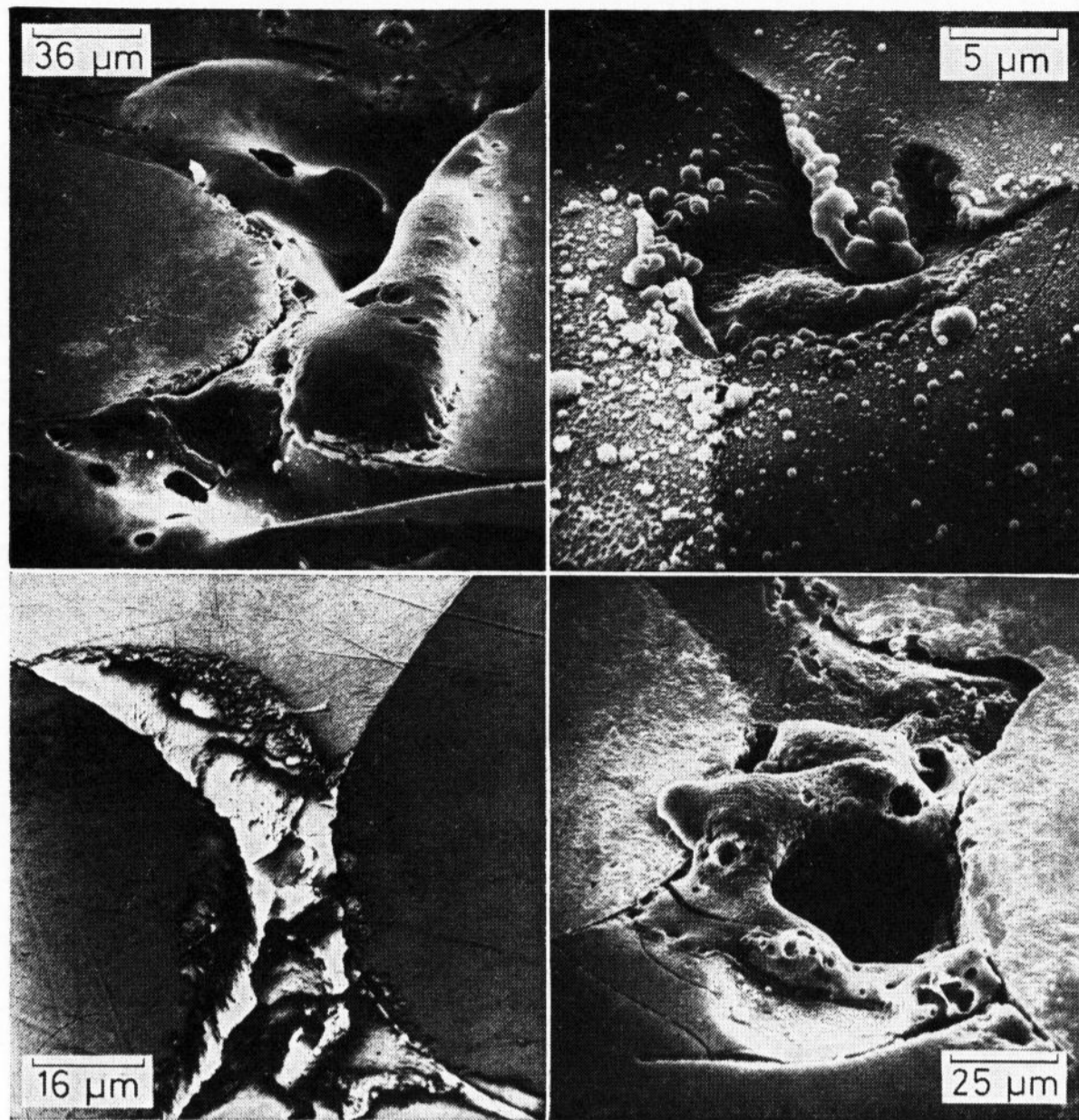
Unter Wechselspannungsbedingungen wird deutlich, daß die Polarität keinen Einfluß auf die Ausbildung der Kennlinien hat. Am Beispiel zweier Proben des Glases Nr. 1 (Pt/N₂) sind in den Bildern 14a bis c Oszillografenaufnahmen von ac-Charakteristiken bei 50 und 100 Hz dargestellt. Man erkennt, daß die Kennlinien absolut symmetrisch verlaufen. Eine Erhöhung der Sinusamplitude (Bild 14c) führt zu einer höheren Strombelastung; eine Frequenzzunahme läßt dem Glaseschalter weniger Zeit zur Erholung. Beides führt zu einer Hysterese, die den on-state zu kleineren Spannungswerten verschiebt. Außerdem nimmt die Schaltspannung unter erhöhter Belastung im Dauerbetrieb geringfügig ab.



Bilder 15a und b. Kennlinien kristallisierter Schaltgläser der Serie Pt/Luft*. T_k : Kristallisationstemperaturen; a) Gedächtnisschaltgläser, b) Schwellenwertschaltgläser.

2.3. Kristallisierte Gläser

Da zu vermuten war, daß beim Schalten Teilkristallisationen zwischen den Elektroden mit im Spiel sind, aber der Nachweis wegen des geringen kristallinen Anteils sehr schwierig ist, wurde der Beweis indirekt geführt. Auf Grund der DTA-Ergebnisse war es möglich, die Gläser einer definierten Temperaturbehandlung bei den beiden Kristallisationstemperaturen zu unterwerfen, um anschließend deren Kennlinien aufzunehmen. Das Ergebnis ist in Bild 15a für drei Gedächtnisschaltgläser und in Bild 15b für das Schwellenwertschaltglas Nr. 1 (Serie Pt/Luft*) zu sehen. Der Kurven-



a) Bilder 16a und b. „Aktive Zone“ zwischen den Platinelektroden; a) Gedächtnisschaltgläser der Serie Pt/Luft*, b) Schwellenwertschaltgläser unterschiedlicher Schmelzvorgeschichte.

verlauf ist — bei vergrößertem Elektrodenabstand (d) — mit dem niederohmigen Zustand der geschalteten Proben vergleichbar. Mit steigender Strombelastung beobachtet man Hystereseeffekte, ähnlich wie sie auch bei den geschalteten Proben auftreten.

Beim Schwellenwertglas Nr. 1 bewirkte die Temperaturbehandlung bei der Kristallisationstemperatur K_1 vor jeglichem Forming-Prozeß, daß das entstandene teilkristalline Glas in der Folge nach Art eines formierten Schwellenwertschalters geschaltet werden konnte. Nach

einer Behandlung bei der Kristallisationstemperatur K_2 war dagegen kein Schwellenwertschaltverhalten mehr feststellbar.

3. Thermisches Verhalten

3.1. REM-Aufnahmen

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen in indirekter Weise, daß die elektrischen Effekte eng mit thermischen Erscheinungen verknüpft sind. Die Probenpräparation erlaubte es, die Veränderungen beim Schalten an der Oberfläche der Glasproben zu beobachten. Mit dem Lichtmikroskop konnte man beim Um- und Rückschalten der Gedächtnisschaltgläser Blitze zwischen den Elektroden erkennen. Bei diesem Schalttyp ist jeder Schaltvorgang praktisch ein Neuschalten. Anders verhalten sich dagegen die Schwellenwertschaltgläser, bei denen nur das Erstschalten (Forming) von Blitzen begleitet wird. Die Untersuchung der aktiven Zone zwischen den Elektroden mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen zeigt größere aufgeschmolzene Durchschlaggebiete, aus denen das Glas teilweise herausgespritzt ist. In Bild 16a sind Beispiele von aktiven Zonen einiger Gedächtnisschaltgläser der Serie Pt/Luft* und in Bild 16b vom Schwellenwertglas Nr. 1 mit unterschiedlichen Schmelzbedingungen zusammengestellt. Gewöhnlich ist die aktive Zone auf den Bereich des kürzesten Elektrodenabstandes begrenzt, doch kann sie sich auch zum Teil um die Elektroden herumziehen. Gelegentliche Risse zeugen von erheblichen Kühlspannungen. So eindrucksvoll die REM-Bilder auch sein mögen, charakteristische Unterschiede zwischen den verschiedenen Glassorten ergeben sich jedoch aus ihnen nicht.

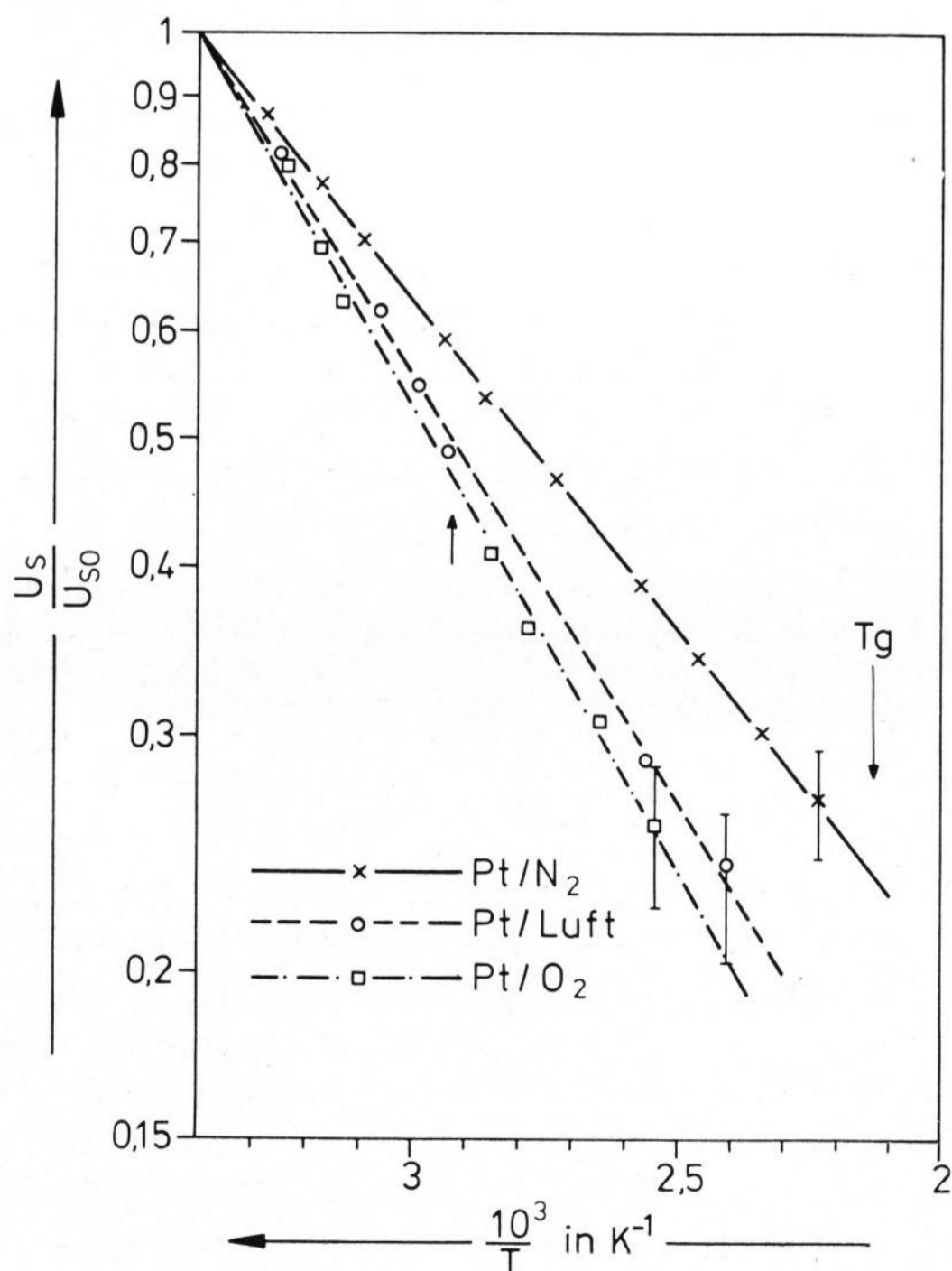


Bild 17. Temperaturabhängigkeit der Schwellenwertspannung U_s (normiert auf R.T.) der Schwellenwertschaltgläser Nr. 1. Pfeil links: $T = 70^\circ\text{C}$, Pfeil rechts: $T_g = 197^\circ\text{C}$.

Tabelle 1. S_1 -Werte für den Temperaturverlauf der Schwellenwertspannung des Schwellenwertschaltglases Nr. 1

Schmelzbedingungen	Pt/O ₂	Pt/Luft	Pt/N ₂
S_1 in K	1597 ± 132	1467 ± 129	1138 ± 68

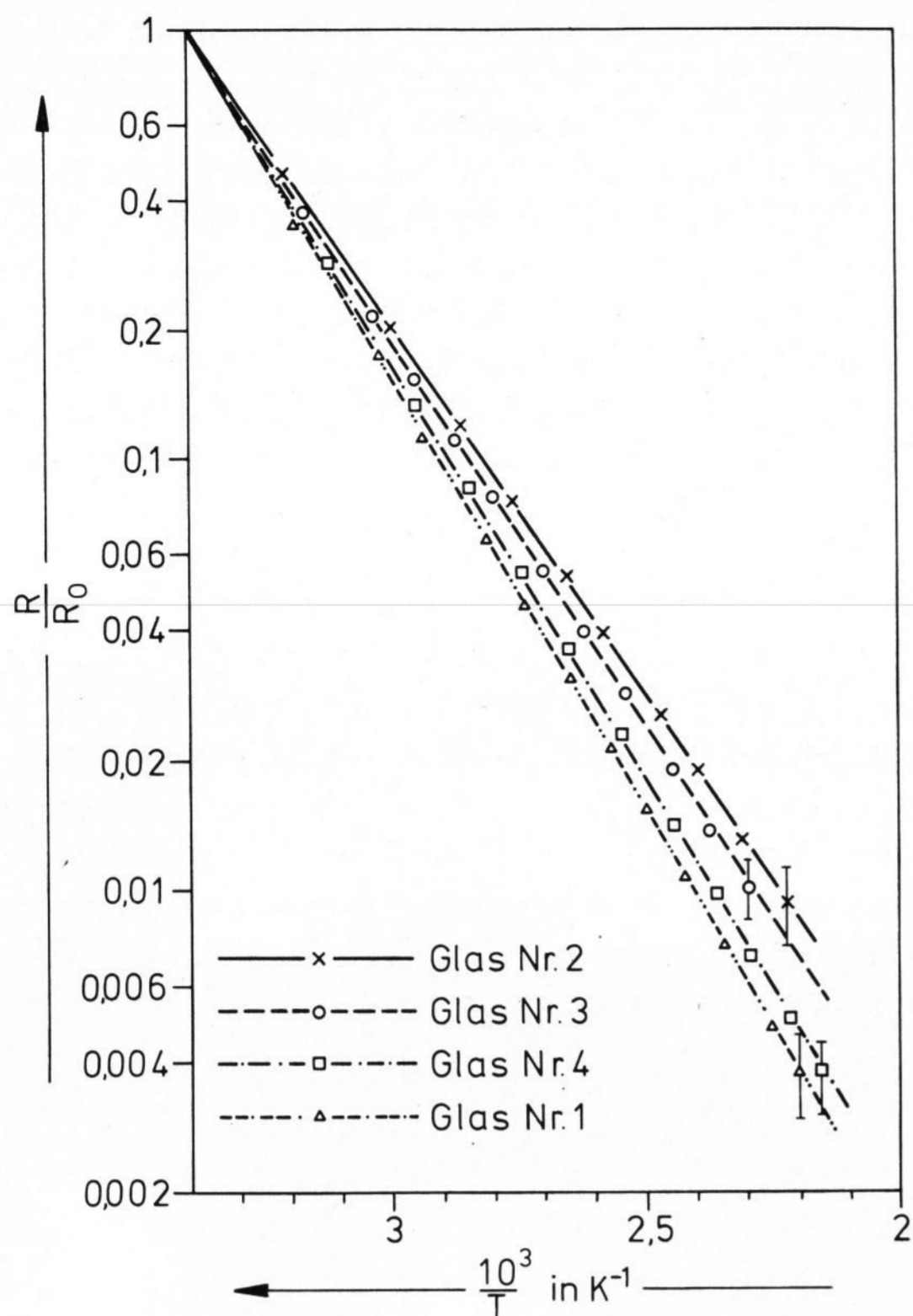


Bild 18. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes (normiert auf R.T.) im hochohmigen Zustand (off-state) von Gläsern der Serie Pt/Luft*.

3.2. Schwellenwertspannung

Zum Verständnis des Schaltverhaltens sollte zunächst der Einfluß der Temperatur auf den Schaltprozeß der Schwellenwertschalter untersucht werden. Die Schwellenwertspannung U_s nimmt mit steigender Temperatur exponentiell ab. Dieser Zusammenhang ist in Bild 17 bis in die Nähe der Einfriertemperatur T_g dargestellt und läßt sich durch die Beziehung beschreiben:

$$U_s = U_{s_0} \exp \left[S_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (2)$$

wobei U_{s_0} die Schwellenwertspannung bei Raumtemperatur T_0 ist.

Für verschiedene Schmelzatmosferaen ergeben sich unterschiedliche Steigungen S_1 (siehe Tabelle 1); am stärksten für das Glas (Nr. 1), das unter Sauerstoff-, am geringsten für das Glas, das unter Stickstoffatmosphäre erschmolzen wurde.

Bemerkenswert ist, daß der eigentliche Umschaltvorgang zwischen t_2 und t_3 in Bild 10a mit steigender

Tabelle 2. Spezifischer elektrischer Widerstand ρ und Aktivierungsenergie Q des elektrischen Widerstandes der Gläser Nr. 1 bis 4 der Serie Pt/Luft*

Glas Nr.	1	2	3	4
$\rho \cdot 10^{-6}$ in $\Omega \text{ cm}$	$29,7 \pm 3,8$	$0,69 \pm 0,17$	$1,39 \pm 0,28$	$62,0 \pm 11,4$
Q in eV	$0,41 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$

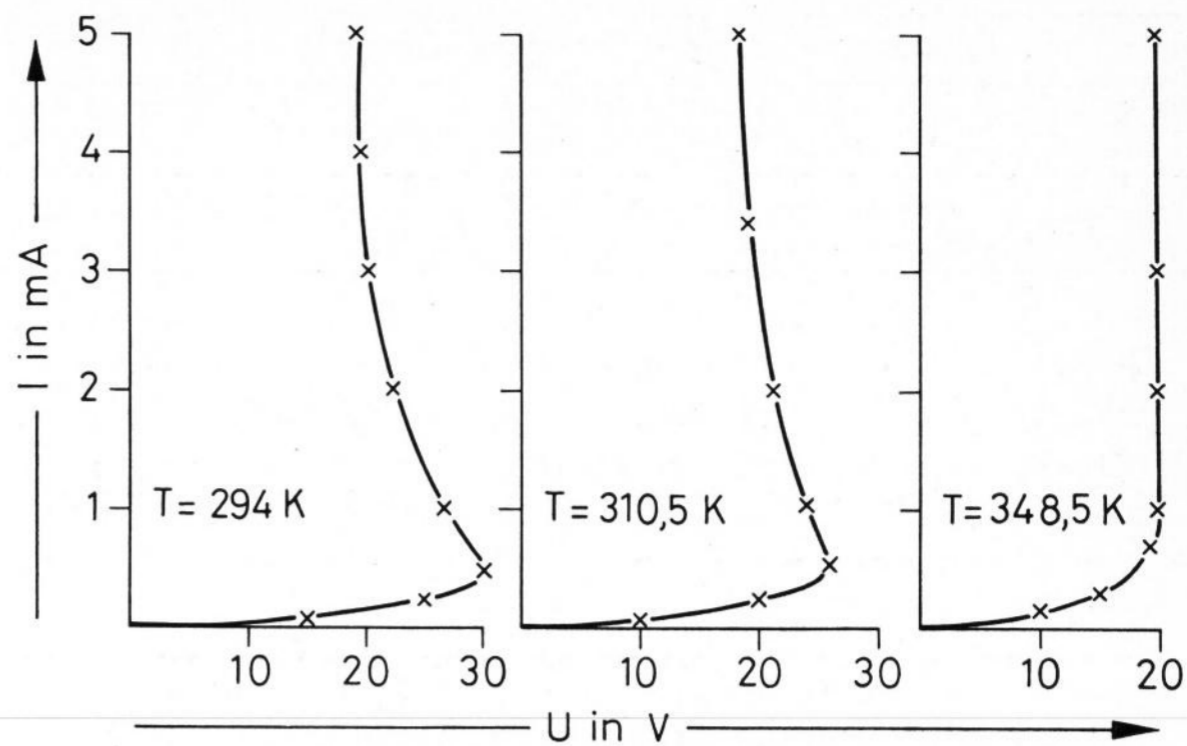


Bild 19. Strom-Spannungsverlauf im niederohmigen Zustand (on-state) von Glas Nr. 2 (Pt/Luft*) bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur immer langsamer abläuft, bis er bei etwa 70°C ganz verschwindet und ohne sprunghafte Strom- bzw. Spannungsänderung in den Bereich mit negativer Widerstandscharakteristik übergeht. Dieser Punkt ist in der Auftragung durch einen aufwärts gerichteten Pfeil gekennzeichnet. Ab hier wurde die Spannung im Maximum der Schaltcharakteristik aufgetragen, solange sie noch eindeutig bestimmt werden konnte.

3.3. Elektrischer Widerstand

Die Änderung des Widerstandes im hoch- und niederohmigen Zustand (off- und on-state) gibt Auskunft über den Mechanismus der Leitfähigkeit und über die beiden Schaltzustände selbst.

Der Widerstand des ursprünglichen (nicht geschalteten) Glases wurde an etwa 0,2 mm dicken Glasscheiben von etwa 1 cm^2 Querschnitt mit aufgedampften Platinelektroden (Durchmesser = 2 mm) bei einer Frequenz von 50 Hz gemessen. Der Widerstand nimmt exponentiell mit steigender Temperatur ab gemäß Bild 18 und

$$R = R_0 \exp \left[\frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (3)$$

wobei R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur T_0 ist. Die Aktivierungsenergie Q nimmt mit steigendem PbO-Gehalt der Gedächtnisschaltgläser (Nr. 2 bis 4) zu. Das Schwellenwertschaltglas (Nr. 1) mit dem PbO-Gehalt Null läßt sich nicht in diese Reihenfolge einordnen (siehe Tabelle 2); Analoges gilt für den spezifischen Widerstand ρ bei Raumtemperatur.

Auch für den niederohmigen Teil der Kennlinien (on-state) nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur ab. Dies wird in Bild 19 am Beispiel des Glases Nr. 2 (Pt/Luft*) deutlich. Da die Kennlinien nicht linear verlaufen, kann nur der Widerstand bei konstanter Spannung $(R)_{U=\text{konst.}}$ und im negativen Widerstandsbereich bei konstanter Stromstärke $(R)_{I=\text{konst.}}$ verglichen werden. Diese Widerstände folgen auch im on-state einem Exponentialgesetz

$$(R)_{U=\text{konst.}} = (R_0)_{U=\text{konst.}} \exp \left[S_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{für } U = 5 \text{ V}_{\text{pp}}; \quad (4)$$

$$(R)_{I=\text{konst.}} = (R_0)_{I=\text{konst.}} \exp \left[S_3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{für } I = 1 \text{ mA}_{\text{eff.}} \quad (5)$$

Tabelle 3. S-Werte für den Temperaturverlauf des Widerstandes der Gedächtnisschaltgläser im on-state und nach Auskristallisation

Glas Nr.	2	3	4	6
S ₂ in K	2748 ± 285	2453 ± 207	2118 ± 217	1718 ± 237
S ₃ in K	527 ± 21	505 ± 22	477 ± 38	386 ± 32
S ₄ in K	1469 ± 86	1351 ± 118	1148 ± 99	693 ± 52

Tabelle 4. S₃'-Werte für den Temperaturverlauf des Widerstandes des Schwellenwertschaltglases im on-state

Schmelzbedingungen	Pt/O ₂	Pt/Luft	Pt/N ₂
S ₃ ' in K	784 ± 73	677 ± 52	477 ± 49

Die Steigungen S₂ und S₃ in einem analog zu Bild 18 normierten Arrhenius-Diagramm sind in Tabelle 3 für die Gedächtnisschaltgläser zusammengestellt. In beiden Fällen ergibt sich im Gegensatz zur Aktivierungsenergie Q (siehe Tabelle 2) im hochohmigen Bereich der Kennlinie (off-state) eine Abnahme der Werte mit zunehmendem PbO-Gehalt.

Die Temperaturvariation des Widerstandes (R)_{I=konst.} der Schwellenwertgläser im on-state ist als Steigung S₃' in Tabelle 4 zusammengestellt. Hieraus folgen analog zu den S₁-Werten für die Temperaturabhängigkeit der Schwellenwertspannung U_s abnehmende Werte in Richtung O₂ → Luft → N₂ für die Schmelzphasen des Glases Nr. 1. Die S₃'-Werte der Schwellenwertgläser liegen in der gleichen Größenordnung wie die S₃-Werte der Gedächtnisschaltgläser. Allerdings hat die Schmelzphase einen größeren Einfluß auf die Steigung des Widerstandsverlaufs als der Austausch von GeO₂ gegen PbO.

Wenn der niederohmige Zustand der Schaltgläser durch eine Kristallisation der Gläser hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 2.3.) so muß der Temperaturverlauf des Widerstandes kristallisierter Gläser mit dem der geschalteten Proben vergleichbar sein. Der Widerstand derjenigen Glasproben der Serie Pt/Luft*, die zur Aufnahme der Kennlinien ohne vorheriges Schalten kristallisiert wurden (Abschnitt 2.3.), wurde auf die gleiche Stromstärke I_{eff} = 1 mA bezogen. Er zeigt die gleiche exponentielle Abnahme mit der Temperatur gemäß Gleichung (5), wobei die Reihenfolge der Steigungen S₄ die gleiche ist wie S₃ der geschalteten Proben (siehe Tabelle 3). Die S₄-Werte liegen zwischen S₂ und S₃. Dies liegt vermutlich daran, daß der Elektrodenabstand der plättchenförmigen kristallisierten Proben größer war und damit auch ihr Widerstand als der der geschalteten, perlenförmigen Proben. Dies erforderte für die Einstellung des gleichen Stromes I_{eff} = 1 mA eine höhere Spannung, womit eine zwar quantitativ, aber nicht qualitativ veränderte Kennlinie zugrundegelegt haben kann.

3.4. Kristalline Phasen

Röntgenbeugungsdiagramme der kristallisierten Gläser gaben Auskunft über einige Kristallarten, die beim Schaltvorgang entstehen und für diesen entscheidend mitverantwortlich sein können. Bei den ternären

Gedächtnisschaltgläsern treten hauptsächlich GeV₂O₇ und Pb_{0,2}V₂O₅ auf; bei Gegenwart von 2% Al₂O₃ auch AlVO₄. Beim binären Glas Nr. 6 (kein GeO₂) findet man V₂O₅, Pb₂V₂O₇ und Pb₂O₃. Beim Schwellenwertschaltglas Nr. 1 (kein PbO) kristallisiert, zumindest für die Schmelzbedingung Pt/N₂ eindeutig nachweisbar, VO₂ neben V₂O₅ aus. Zusätzlich zu diesen kristallinen Hauptkomponenten enthielten die Röntgendiagramme (Pulveraufnahmen) eine Reihe weiterer Beugungsreflexe, die keiner nach der ASTM-Röntgendatenkartei bekannten Kristallart zugeordnet werden konnte.

4. Deutung und Diskussion

Die Form der Kennlinien und die Hystereseeffekte bei wachsender Strombelastung im niederohmigen Zustand erinnern an ein Bauelement, das dieser Strom-Spannungscharakteristik mit negativem Widerstandsbereich entspricht: den Thermistor [11 und 12]. Sein Widerstand ergibt sich aus der Wechselbeziehung von Umgebungstemperatur und innerer Erwärmung infolge steigender Strombelastung gemäß

$$R_i = R_T \exp \left[B \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (6)$$

Dabei sind: R_i = Widerstand bei einer inneren Temperatur T_i, R_T = Widerstand bei der Umgebungstemperatur T, T_i = innere Temperatur des Thermistors und B = Thermistorkonstante.

Es fällt nicht schwer, die Kennlinien der vanadiumhaltigen Gläser als Thermistorkennlinien zu identifizieren. Die exponentiellen Abhängigkeiten der Schaltparameter und des Widerstand-Temperaturverlaufs können als direkte Folge des Thermistoreffekts gedeutet werden; denn der niederohmige Zweig der Schaltcharakteristik entspricht einer typischen Thermistorkennlinie mit einem Spannungsmaximum, anschließend negativem Widerstandsbereich und Hystereseerscheinungen bei wachsender Strombelastung. Die Erwärmung des Thermistors stellt sich als ein komplexer elektrothermischer Vorgang dar, der u. a. von der Wärmekapazität, der Wärmeleitfähigkeit und der Geometrie der Probe abhängt. Die gemessenen S-Werte der Widerstands-Temperaturkurven stehen im Zusammenhang mit der Thermistorkonstante B und der Aktivierungsenergie Q der elektrischen Leitfähigkeit. Da stets T_i ≥ T ist, folgt: S ≤ Q/k. Dies wird bestätigt, wenn man den hoch- und niederohmigen Widerstand (off- und on-state) vergleicht. S ist daher ein Maß für die Selbsterwärmung des Thermistormaterials.

Die genaue Kenntnis der Temperaturverteilung in der Probe erfordert die Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$C_v \frac{dT_i}{dt} = \text{div} (\lambda \text{ grad } T_i) + \sigma E^2, \quad (7)$$

wobei λ und σ die thermische und elektrische Leitfähigkeit sind. Da diese Gleichung nicht geschlossen lösbar ist, wurde sie von einigen Verfassern [13 bis 17] unter vereinfachten Annahmen für den Wärmefluß und die Geometrie Näherungslösungen zugeführt. Die umfassendste Analyse stammt von Kroll [18].

Für eine zylindrische Probe und für den stationären Zustand vereinfacht sich Gleichung (7) zu

$$\frac{d^2T_i}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_i}{dr} + \frac{\sigma E^2}{\kappa} = 0, \quad (8)$$

deren Lösung [15] zu einer einfachen Beschreibung der Strom-Spannungs-Charakteristiken führt:

$$U/U_m = 2 \frac{I/I_m}{1 + (I/I_m)^2}, \quad (9)$$

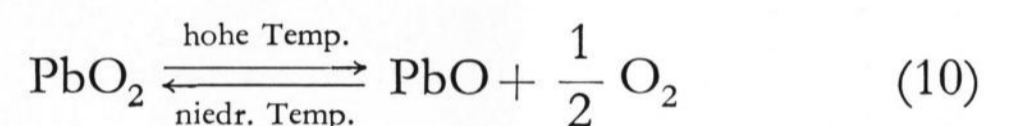
worin U_m und I_m Spannung und Stromstärke im Maximum der Charakteristik bedeuten. Gemäß dieser Gleichung können die unterschiedlichen Neigungen der Widerstands-Temperaturkurven der geschalteten und thermisch behandelten Glasproben (S_3 - und S_4 -Werte) durch die unterschiedliche Geometrie erklärt werden; denn der Widerstand sollte nicht bei gleichem I_{eff} , sondern bei gleichen relativen Stromwerten I/I_m verglichen werden.

Eine Abschätzung der Schaltleistung nach dieser Theorie führt auf einen Wert von $L_s = 0,94 \text{ mW}$ [19], der recht gut mit den vorliegenden Messungen (siehe Bild 7) übereinstimmt. Allerdings sind die Temperaturerhöhungen, die sich daraus ergeben, unzureichend, um die Kristallisation der Gläser am Schalterpunkt beim Formingvorgang (Erstschalten) zu erklären. Nach Kroll [18] schnürt sich der Strom im negativen Bereich des Widerstandes zusammen. Die Abschätzung für eine zylindrische Probe [19] ergibt einen effektiven Radius von etwa 10 \AA für eine Temperaturerhöhung von 500 K (Kristallisationstemperatur der Gläser) und führt ebenfalls zu der richtigen Größenordnung der gemessenen Schaltleistung L_s von etwa 1 mW .

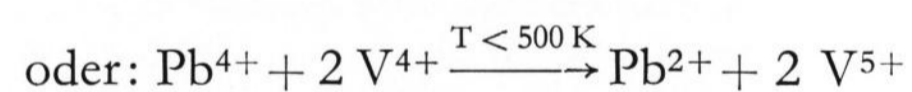
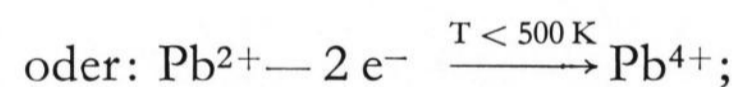
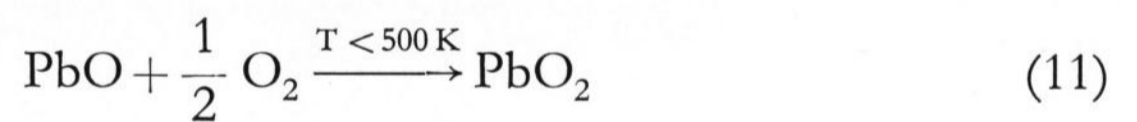
Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß das Schaltverhalten auf eine Teilkristallisation der Gläser zurückzuführen ist. Dies ergibt sich einerseits aus der Ähnlichkeit des Kennlinienverlaufs kristallisierter und geschalteter Gläser, andererseits aus dem vergleichbaren Widerstands-Temperaturverhalten.

Damit erhalten die Schalteffekte folgende Deutung: Während das Gedächtnisschaltverhalten auf der Ausbildung eines kristallinen Pfades hoher Leitfähigkeit und hoher Temperatur zwischen den Elektroden beruht, der durch den Rückschaltimpuls wieder aufgeschmolzen wird und glasig erstarrt, erfordert das Schwellenwertverhalten einen Forming-Prozeß, durch den sich ein kristalliner VO_2 -Pfad bildet. Kristallines reines VO_2 erleidet aber bei $68 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Phasenübergang erster Ordnung [20], verbunden mit einem Leitfähigkeitssprung über mehrere Zehnerpotenzen, der die Ursache für das Schwellenwertverhalten ist. Gemäß der chemischen Analysen und der magnetischen Messungen wird beim Erschmelzen der Gläser ein Teil des V^{5+} zu V^{4+} reduziert, so daß das Auftreten von VO_2 -Beugungsreflexen in den Röntgendiagrammen des Glases Nr. 1 nicht ungewöhnlich ist. Experimentell beobachtet man mit steigender Temperatur eine Abnahme des Umschaltspannungssprunges beim Schwellenwertschaltglas Nr. 1 bis zum völligen Verschwinden bei etwa $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Analog hierzu wird eine Widerstandsänderung des durch Tempern kristallisierten Glases Nr. 1 (Pt/N_2) bei etwa $70 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen, die im wesentlichen auf die Phasenumwandlung des VO_2 zurückzuführen ist. Es ist allerdings durchaus möglich, daß auch noch andere Oxide des Vanadiums beim Schwellenwertschaltprozeß eine Rolle

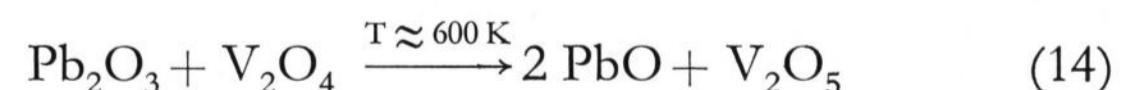
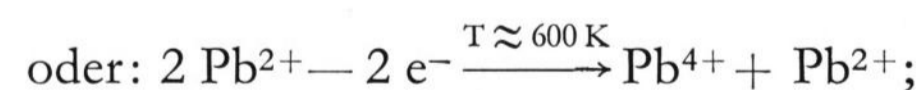
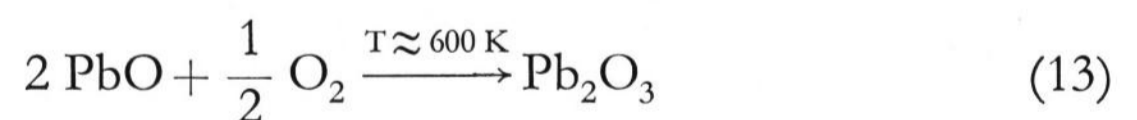
spielen. So findet man in der Literatur zwischen den stöchiometrischen Verbindungen V_2O_5 bis VO_2 Oxidphasen beschrieben, die auf Sauerstoffunterschluß beruhen, der durch reduzierende Atmosphäre entsteht: V_4O_9 [21], V_6O_{13} [22 und 23]. Außerdem wird neben der Rutil- und der üblichen monoklinen Modifikation des VO_2 eine weitere monokline Modifikation VO_2 (B) beschrieben [24]. Noch komplizierter ist das System Pb-O , in dem außer den stöchiometrischen Oxiden PbO und PbO_2 meist monokline Phasen mit O/Pb -Verhältnissen zwischen 1,6 und 1,33 existieren [25 bis 28]. Die Verbindungen Pb_5O_8 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, Pb_7O_{11} , Pb_9O_{14} , Pb_2O_3 , Pb_9O_{13} und $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ stellen sich als Varianten der intermediären Phase PbO_x dar [29]. Die aus den Röntgenbeugungsreflexen der kristallisierten Gläser ermittelten Verbindungen (Abschnitt 3.4.) weisen auf einen gewissen Sauerstoffüber- oder -unterschluß hin. So fällt vor allem bei den beiden Endgliedern der Serie Nr. 1 bis 6 auf, daß das kristallisierte Schwellenwertschaltglas Nr. 1 (kein PbO) VO_2 neben V_2O_5 enthält und daß die ternären Gedächtnisschaltgläser $\text{Pb}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$ und Glas Nr. 6 (kein GeO_2) Pb_2O_3 und $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ enthalten. Da die Entstehung der Varianten der intermediären Phase PbO_x in Luftatmosphäre reversibel mit der Temperatur [29] verläuft



und das Gleichgewicht für Pb_2O_3 bei etwa $330 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, besteht die Möglichkeit, daß bei den Kristallisationstemperaturen der Gläser die folgenden oder ähnliche Reaktionen ablaufen:



beziehungsweise:



bzw. wie bei Gleichung (12).

Diese oder ähnliche Reaktionsmechanismen geben eine Erklärung dafür, warum ohne PbO -Gehalt Schwellenwertschaltverhalten (Glas Nr. 1), mit PbO -Zusatz an Stelle von GeO_2 dagegen Gedächtnisschaltverhalten erhalten wird; denn sobald ein gewisser Anteil an PbO vorliegt, d. h. etwa so viel wie VO_2 oder mehr, werden scheinbar keine nennenswerten bzw. meßbaren Anteile

an VO_2 beim Schaltprozeß und bei der Kristallisation gebildet.

Die untersuchten vanadiumoxidhaltigen Gläser sind nachweislich halbleitend. Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergeben sich Aktivierungsenergien der Größenordnung 0,4 eV, was mit bekannten Leitfähigkeitsdaten anderer halbleitender Gläser übereinstimmt [30]. Da Oxidgläser polare Substanzen sind, läßt sich die Leitfähigkeit als Polaronenleitung [31] zufriedenstellend deuten. Unter Polaronenleitung versteht man entweder einen Tunnelprozeß unter Mitwirkung von Phononen oder ein thermisch aktiviertes Hopping über Potentialbarrieren (Poole-Frenkel-Effekt). Die Leitfähigkeit ergibt sich zu

$$\sigma = c(1-c)\nu \exp\left(-\frac{Q}{kt}\right) \exp(-2\alpha r) \quad (15)$$

mit c = Besetzungswahrscheinlichkeit, ν = optische Phononenfrequenz, α = Tunnelwahrscheinlichkeit und r = Sprungabstand.

Wenn auch experimentell ein Maximum der Leitfähigkeit vanadiumoxidhaltiger Gläser bei einem Verhältnis $c = \text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} = 0,15$ beobachtet wird [32 und 33] — und nicht bei $c = 1/2$, wie es Gleichung (15) fordert —, so wird dennoch die Systematik der Schaltparameter und der anderen elektrischen Eigenschaften mit der Schmelzatmosfera bzw. dem Oxidationsgrad verständlich: Die in Sauerstoff erschmolzenen Gläser besitzen den größten elektrischen Widerstand, die längste Verzögerungszeit und die stärkste Temperaturvariation, während die in Stickstoffatmosphäre erschmolzenen Gläser die kleinsten Werte dieser Eigenschaften aufweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sei auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Desgleichen danken die Autoren Frau S. Lindemann für die Durchführung der Röntgenbeugungsaufnahmen und für die Mithilfe bei der Probenpräparation und Frau U. Niemeyer für die chemischen Analysen.

5. Literatur

- [1] Ovshinsky, S. R.: Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys. Rev. Letters* **21** (1968) S. 1450–1453.
- [2] Henisch, H. K.: Amorphous semiconductor switching. *Sci. American* **221** (1969) Nr. 5, S. 30–41.
- [3] Mott, N. (Hrsg.): Amorphous and liquid semiconductors. *Proc. Internat. Conf.*, 24.–27. 9. 1969 in Cambridge (Großbritannien). *J. Non-Crystalline Solids* **4** (1970).
- [4] Cohen, M. H. und Lucovsky, G. (Hrsg.): Amorphous and liquid semiconductors. *Proc. 4th Internat. Conf.*, 9.–13. 8. 1971 in Ann Arbor (USA). *J. Non-Crystalline Solids* **8–10** (1972). [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) 73R1456.]
- [5] Stuke, J. und Brenig, W. (Hrsg.): Amorphous and liquid semiconductors. *Proc. 5th Internat. Conf.*, 3.–8. 9. 1973 in Garmisch-Partenkirchen. London: Taylor & Francis 1974.
- [6] Kitaigorodskii, I. I. und Frolov, V. K.: Bestimmung von Vanadiumoxiden in Glas durch oximetrische Verfahren. (Orig. russ.) *Zavodskaya Lab.* **26** (1960) S. 418–422.
- [7] Kumar, S.: Magnetic and spectrophotometric studies on glasses containing vanadium. *Physics Chem. Glasses* **5** (1964) S. 107–110. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 377.]
- [8] Austin, I. G. und Sayer, M.: Hopping conduction at high electric fields in transition metal ion glasses. *J. Phys.*, C **7** (1974) S. 905–924.
- [9] Regan, M. und Drake, C. F.: Delay time measurement in transition metal oxide glass devices. *IEEE Trans., Electron. Devices* **20** (1973) S. 144–149.
- [10] Lee, S. H.; Henisch, H. K. und Burgess, W. D.: On the time-delay in chalcogenide glass threshold switches. *J. Non-Crystalline Solids* **8–10** (1972) S. 422–426.
- [11] Sze, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. New York: Wiley 1969.
- [12] Becker, J. A.; Green, C. B. und Pearson, G. L.: Properties and uses of thermistors — thermal sensitive resistors. *Trans. AIEE* **65** (1946) S. 711–718.
- [13] Berglund, C. N.: Thermal filaments in vanadium dioxide. *IEEE Trans., Electron. Devices* **16** (1969) S. 432–437.
- [14] Walden, R. H.: Two switching devices utilising VO_2 . *IEEE Trans., Electron. Devices* **17** (1970) S. 603–612.
- [15] Berglund, C. N. und Klein, N.: Thermal effects on switching of solids from an isolating to a conductive state. *Proc. IEEE* **59** (1971) S. 1099–1100.
- [16] Böer, K. W.: Electro-thermal effects in ovionics. *phys. status solidi (a)* **4** (1971) S. 571–596.
- [17] Altcheh, L.; Klein, N. und Katz, I. N.: Steady state characteristics of a thermally switching cylindrical insulator. *J. appl. Phys.* **43** (1972) S. 3258–3264.
- [18] Kroll, D. M.: Theory of electrical instabilities of mixed electronic and thermal origin. *Phys. Rev.* **B 9** (1974) S. 1669–1706.
- [19] Gahlmann, H.: *Schalteigenschaften oxidischer Gläser*. TU Berlin, Diss. 1975.
- [20] Morin, F. J.: Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel-temperature. *Phys. Rev. Letters* **3** (1959) S. 34–38.
- [21] Théobald, F.; Cabala, R. und Bernard, J.: Action ménagée de certains réducteurs sur V_2O_5 ; mise en évidence de l'oxide V_4O_9 . *C. r. Acad. Sci. (Paris), Sér. C*, **269** (1969) S. 1209–1212.
- [22] Tarama, K.; Teranishi, S. und Miyazaki, T.: Vanadium catalysts I. *Kogyo Kagaku Zasshi* **55** (1952) S. 68–71.
- [23] Pouvaret, D.: Contribution à l'étude de l'oxydation du dihydrate du dioxyde de vanadium. Univ. Besançon, Thèse 1963.
- [24] Théobald, F.; Cabala, R. und Bernard, J.: Essai sur la structure de $\text{VO}_2(\text{B})$. *J. Solid State Chem.* **17** (1976) S. 431–438.
- [25] White, W. B. und Roy, R.: Phase relations in the system lead-oxygen. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 242–249.
- [26] Clark, G. und Rowan, R.: Studies of lead oxide. Further experiments on compounds of the type PbO_n ($n = 1$ to 2). *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) S. 1305–1310.
- [27] Holtermann, C.: Recherches expérimentales sur l'oxydation directe sous pressions élevées. Les oxydes de strontium, baryum, plomb, manganèse et cobalt. *Ann. Chim.* **14** (1940) S. 9–206.
- [28] Otto, E. M.: Equilibrium pressures of oxygen over oxides of lead at various temperatures. *J. electrochem. Soc.* **113** (1966) S. 525–527.
- [29] Abadir, M. F.; Gadalla, A. M. und El-Agamawi, Y. M.: Equilibrium relationship in the system lead-oxygen. *Trans. J. Brit. ceram. Soc.* **75** (1976) Nr. 4, S. 68–70.
- [30] Austin, I. G. und Garbett, E. S.: In: Le Comber, P. G. und Mort, J. (Hrsg.): *Electronic and structural properties of amorphous semiconductors*. New York, London: Acad. Press 1973.
- [31] Owen, A. E.: Semiconducting glasses. *Contemp. Phys.* **11** (1970) S. 227–286.
- [32] Linsley, G. S.; Owen, A. E. und Hayate, F. M.: Electronic conduction in vanadium phosphate glasses. *J. Non-Crystalline Solids* **4** (1970) S. 208–219.
- [33] Bogomolova, L. D.; Dolgolenko, T. F.; Lazukin, V. N. u. a.: Mechanism to the electrical conductivity of vanadium phosphate glasses. *Sov. Phys. Solid State* **16** (1974) S. 954–955.