

## Struktur und Eigenschaften von Vanadium-Phosphatgläsern

Von Jan Wasylak; Jan Koprowski; Elżbieta Czerwosz, Warschau (Polen),  
und Ewa Serwicka, Krakau (Polen)

(Mitteilung aus dem Forschungs- und Entwicklungszentrum von Flächenbildröhren, Warschau (Polen), und dem Institut für Katalyse, Polnische Akademie der Wissenschaft, Krakau (Polen))

(Eingegangen am 4. Januar 1983)

Vanadium-Phosphatgläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  wurden in bezug auf ihre Struktur und einige ihrer Eigenschaften untersucht. Man konnte zeigen, daß bei diesen Gläsern die Viskosität und die Verarbeitungszeit mit steigendem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt abnehmen. Ein zunehmender  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -Gehalt der Gläser stabilisiert den Glaszustand und verbessert die chemische Beständigkeit. In den Ramanspektren der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$  wurden Metaphosphatgruppen bei 675 und  $1146\text{ cm}^{-1}$  und Orthophosphatgruppen zwischen 965 und  $975\text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen 1045 und  $1095\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. In gleicher Weise wurde ein Glas des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ag}_2\text{O}$  untersucht; das Ramanspektrum zeigte eine typische Metaphosphatstruktur. Die

in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersuchten Glaseigenschaften Dichte, Wärmeausdehnungskoeffizient und Transformationstemperatur ergaben unterschiedliche Werte, die in direktem Zusammenhang mit den Strukturänderungen stehen. Die Messungen der elektrischen Eigenschaften weisen darauf hin, daß im untersuchten Temperaturbereich zwischen 20 und  $300\text{ °C}$  der Halbleitercharakter auf dem Hoppingmechanismus der kleinen Polaronen zwischen den Vanadiumionen der Vanadium-Phosphatgläser beruht. Die ESR-Spektren bestätigen die Ergebnisse der Halbleiteruntersuchungen. Alle untersuchten Gläser zeigten ein ESR-Signal, das auf eine Lokalisierung der d-Elektronen der Vanadiumionen als Polaronen hinweist.

### Structure and properties of vanadium phosphate glasses

The relations between structure and properties of glasses in the system  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  were investigated. It can be shown that the viscosity and working range of these glasses decrease with increasing  $\text{V}_2\text{O}_5$  content but increasing  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  improves stability of the glass and also chemical durability. The Raman spectra of glasses in the  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$  system show bands due to metaphosphate groups at 675 and  $1146\text{ cm}^{-1}$ , orthophosphate between 965 and  $975\text{ cm}^{-1}$  as well as between 1045 and  $1095\text{ cm}^{-1}$ . A glass in the system  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ag}_2\text{O}$  was also investigated and its Raman spectrum showed a typical metaphosphate structure. The dependence of density, thermal expansion

and transformation temperature on glass composition showed different values which were directly related to the changes in structure. Measurements of the electrical properties between 20 and  $300\text{ °C}$  showed that the semi-conducting character of the glasses can be attributed to the hopping mechanism of small polarones between the vanadium ions in these phosphate glasses. Electron spin resonance results confirm the results of the semi-conductor measurements. In all glasses investigated the ESR signal could be attributed to localisation of the d-electrons of the vanadium ions as polarones.

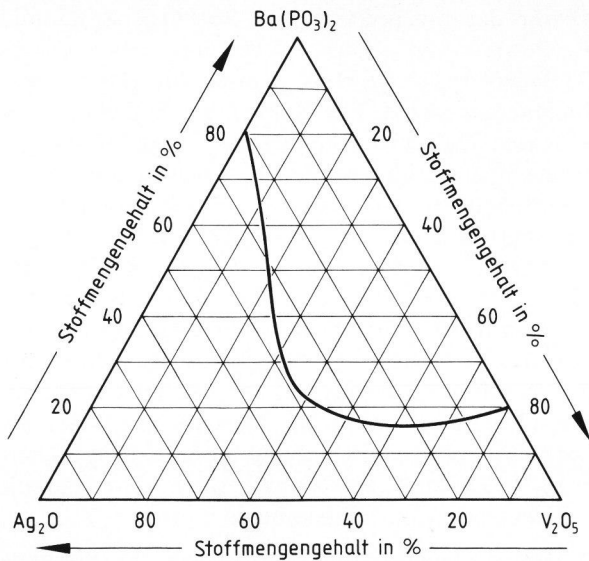
### Structure et propriétés des verres de phosphate de vanadium

On étudie la structure et quelques unes des propriétés des verres du système  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$ . On montre que leur viscosité et leur palier de travail décroissent lorsque la teneur en  $\text{V}_2\text{O}_5$  augmente. Une teneur croissante en  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  stabilise le verre et améliore sa durabilité chimique. Dans les spectres Raman des verres du système  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , on observe des groupements de métaphosphate à 675 et  $1146\text{ cm}^{-1}$  et d'orthophosphate entre 965 et  $975\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'entre 1045 et  $1095\text{ cm}^{-1}$ . On étudie de la même manière un verre du système  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ag}_2\text{O}$ ; le spectre Raman de ce dernier révèle une structure typique de métaphosphate. Les propriétés étudiées en fonction de la com-

position, à savoir la masse volumique, le coefficient de dilatation et la température de transition vitreuse indiquent des valeurs différentes qui sont directement liées aux modifications structurales. Les mesures des propriétés électriques montrent que dans le domaine de température étudié, c'est-à-dire entre 20 et  $300\text{ °C}$ , les caractéristiques de semiconducteur sont liées à un mécanisme de sauts des petits polarones entre les ions vanadium des verres de phosphate de vanadium. Les spectres RPE confirment les résultats des études sur les semiconducteurs. Tous les verres étudiés présentent le signal RPE qui indique la localisation des électrons d des ions vanadium comme des polarones.

Die Eigenschaft, in Verbindung mit anderen Oxiden leicht in den Glaszustand überzugehen, ist das dominierende Merkmal von  $\text{V}_2\text{O}_5$  unter den Oxiden der Übergangsmetalle. Die Gläser des Systems  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  zeigen eine geringe strukturelle und chemische Stabilität und damit zusammenhängend, d. h. in Abhängigkeit von den Schmelz- und Abkühlungsbedingungen sowie von dem Einfluß des umgebenden Mediums, Veränderungen der elektrischen Eigenschaften. Dadurch werden die Anwen-

dungsmöglichkeiten dieser Halbleitertgläser in der Elektronik, z. B. in der Dickschichttechnologie, wesentlich eingeschränkt [1]. Die Anwesenheit von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen in der Vanadium-Phosphatglasmatrix erhöht den mittleren Abstand zwischen den Vanadiumionen und verringert auf diese Weise die Effektivität des Elektronenübergangs zwischen den  $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ -Ionenpaaren. Andererseits polarisieren die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen deutlich die Ionen in ihrer unmittelbaren Umgebung [2]. Auf Grund dieser Polarisierung

Bild 1. Glasbildungsbereich im System  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$ .

verringert sich die potentielle Energie des Polarons beim  $\text{V}^{4+}$ , was bei diesem Kation eine Verringerung der Aktivierungsenergie des lokalisierten  $3d^1$ -Elektrons zur Folge hat.

Ziel dieser Arbeit ist, durch Zusatz entsprechender Komponenten die Vanadium-Phosphatglasstruktur zu stabilisieren und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit der Gläser nicht zu vermindern, und damit die Untersuchung möglicher neuer Gläser für den Einsatz in der Mikroelektronik.

### 1. Experimentelles

Als Ausgangssubstanzen wurden für die Gläser  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  mit einem Reinheitsgrad „rein“ bzw. „rein zur Analyse“ verwendet. Die Gläser – etwa 40 bis 50 g pro Probe – wurden in einem mit Silitstäben beheizten Elektroofen in unglasierten Porzellantiegeln geschmolzen. Die Schmelztemperatur betrug – je nach Zusammensetzung – 900 bis 1100 °C, die Schmelzzeit 30 min.

Die Ramanspektren der Gläser wurden bei Raumtemperatur mit einem Ternärmonochromator Cary-82 aufgenommen. Dieser war mit einem Argonlaser ausgestattet, der bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 514,5$  nm arbeitete. Die Glasproben wurden in Form massiver Plättchen eingesetzt.

Die ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom SE/X-Typ, das im X-Band arbeitete, zwischen 77 und 293 K aufgenommen. Die Spinkonzentration bestimmte man mit einer  $\text{VOSO}_4$ -Eichprobe. Die DPHH-Probe ( $g = 2,0036$ ) diente zur Ermittlung des  $g$ -Faktors.

Die Messung der Dichte und des Wärmeausdehnungskoeffizienten erfolgte nach dem in [3] angegebenen Verfahren.

Für die Widerstandsmessungen an den Gläsern verwendete man das Digitalmultimeter V 543 und die

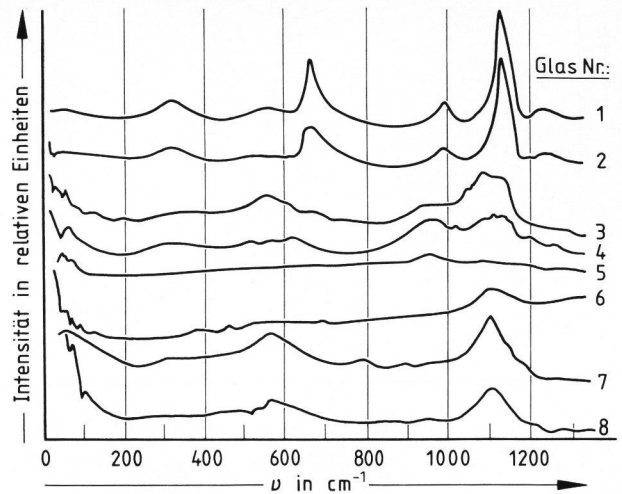


Bild 2. Ramanspektren der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$ . Glas Nr.: 1 –  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ; 2 –  $90 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 3 –  $90 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 4 –  $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 5 –  $70 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 30 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 6 –  $40 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 60 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 7 –  $30 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 70 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 8 –  $20 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 80 \text{ V}_2\text{O}_5$ .

(Angaben der Zusammensetzung als Stoffmengengehalt in %.)

kleine Universalbrücke RLC, Typ E-316, im Bereich von 10 M $\Omega$  bis 10 G $\Omega$ . Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und der dielektrische Verlustwinkel  $\text{tg } \delta$  wurden bei einer Frequenz von 1 kHz mit einer halbautomatischen Kapazitätsmeßbrücke, Typ E-312, gemessen.

Die Messungen der elektrischen Eigenschaften wurden an runden 3 mm dicken Glasscheiben durchgeführt, auf die die Elektroden mit einer leitfähigen Paste (Silber-Blei-Indium) aufgedruckt und bei 350 °C eingebrannt worden waren.

### 2. Versuchsergebnisse

Die Untersuchung im System  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  (Bild 1) ergab für den Glasbildungsbereich folgende Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %): 20 bis 100  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ; 0 bis 80  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 0 bis 20  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Eine der Eigenschaften von  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist, daß man  $\text{V}_2\text{O}_5$  selbst nicht im glasigen Zustand erhalten kann. Mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  und Oxiden wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  werden dagegen sehr wohl Gläser gebildet. Vanadium-Phosphatgläser sind mit zunehmendem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt durch abnehmende Viskosität und verkürzte Verarbeitungszeit gekennzeichnet. Ein zunehmender  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -Gehalt erhöht dagegen die Stabilität des Glaszustandes und die chemische Beständigkeit.

Die geringe Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -Glas weist darauf hin, daß  $\text{Ag}_2\text{O}$  die Rolle eines Keimbildners einnimmt, was schließlich zur Kristallisation des Glases führt.

Der Glasbildungsbereich im betreffenden System wird durch die Kristallisation der Komponenten eingeschränkt. Bild 2 zeigt die Ramanspektren der

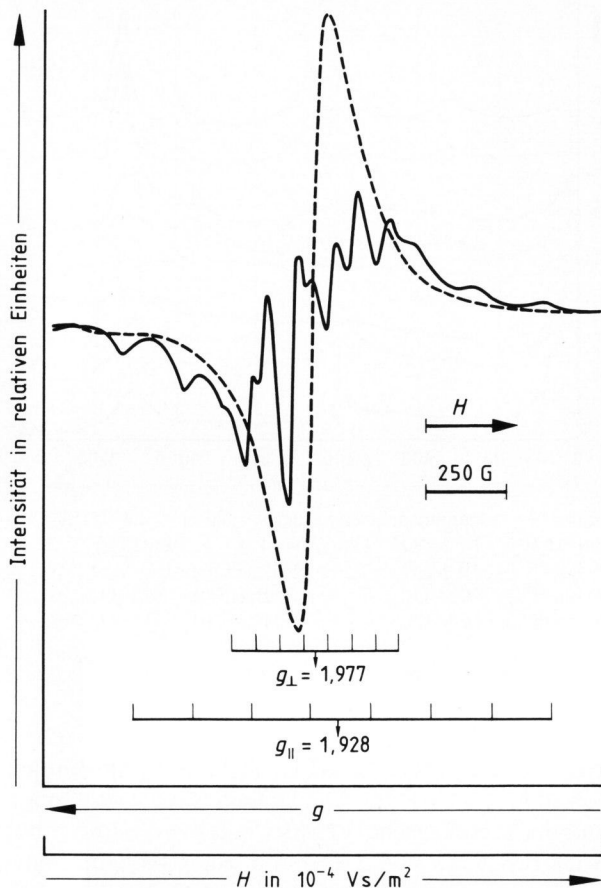


Bild 3. ESR-Spektren von zwei Gläsern des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ . - - : 90  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{V}_2\text{O}_5$ ; — : 60  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 40 \text{V}_2\text{O}_5$ .

(Angaben der Zusammensetzung als Stoffmengenanteil in %.)

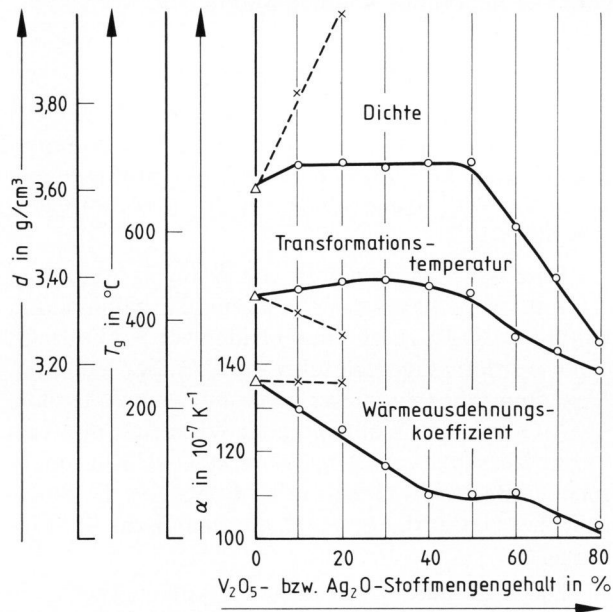


Bild 4. Abhängigkeit der Dichte  $d$ , des Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und der Transformationstemperatur  $T_g$  von der Zusammensetzung der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$ .

$\Delta$ :  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -Glas;

$\times$ : Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ag}_2\text{O}$ ;

$\circ$ : Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ .

Gläser der binären Systeme  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ . Das Spektrum des Glases 90  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{Ag}_2\text{O}$  ist typisch für glasiges Bariummetaphosphat. Die Banden bei 336, 686, 1003, 1154 und  $1243 \text{ cm}^{-1}$  stimmen mit den in [4] angegebenen überein und werden den Schwingungen der nachstehenden Gruppen der Metaphosphatkette zugeschrieben:  $686 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{sym}}(\text{POP})$ ,  $1003 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{POP})$ ,  $1154 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{sym}}(\text{O}^-\text{PO}^-)$  und  $1243 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{O}^-\text{PO}^-)$ . Die Übereinstimmung des Spektrums des reinen  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -Glases mit dem des Glases 90  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{Ag}_2\text{O}$  weist auf einen nur geringen Einfluß des  $\text{Ag}^+$ -Kations in der Glasmatrix hin. Die Spektren von Gläsern des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Stoffmengenanteilen  $> 10\%$  konnten auf Grund ihrer sehr starken Fluoreszenz nicht aufgenommen werden.

Die Ramanspektren der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengenanteilen von 10 und 20 % zeigten die für ein Metaphosphatglas ( $675$  und  $1146 \text{ cm}^{-1}$ ) und ein Orthophosphatglas ( $965$  bis  $975$ ,  $1045$  bis  $1095 \text{ cm}^{-1}$ ) typischen Banden. Wahrscheinlich wechselt ein Sauerstoffatom von den  $\text{VO}_5$ - zu den  $\text{PO}_3$ -Gruppen, so daß  $\text{PO}_4$ -Tetraeder entstehen. Nach [5] treten in vielen Vanadium-Phosphatgläsern  $\text{VO}_5$ - und  $\text{PO}_4$ -Gruppen auf. Von den Gläsern mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengenanteilen zwischen 30 und 50 % konnten auf Grund einer starken Fluoreszenz keine Ramanspektren aufgenommen werden. Die Ramanspektren der Gläser mit einem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengenanteil  $> 60\%$  zeigen eine typische Orthophosphatstruktur. Die in den Spektren auftretenden Banden bei 56 und  $78 \text{ cm}^{-1}$  kann man den Schwingungen des kristallinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Netzes oder dessen Fragmenten [6] zuschreiben.

Die ESR-Spektren ergaben für die untersuchten Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ein ESR-Signal mit einem  $g$ -Faktor von  $g_{\text{mittl.}} = 1,957$ , der für  $\text{V}^{4+}$ -Ionen der  $3d^1$ -Konfiguration charakteristisch ist. Im Fall einer magnetisch stark verdünnten Glasprobe fällt die aufgelöste Hyperfeinstruktur mit acht Linien auf (Bild 3, ausgezogene Kurve), die auf der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Spin des Vanadiumkerns ( $I = 7/2$ ) beruht. Die Vertikal- und Parallelkomponenten des  $g$ -Faktors sind deutlich aufgelöst, was auf die Axialsymmetrie der näheren Umgebung des magnetischen Ions hinweist. Die Parameter des Signals sind:  $g_{\parallel} = 1,928$ ;  $g_{\perp} = 1,977$ ;  $A_{\parallel} = 197,4 \cdot 10^{-4} \text{ V s/m}^2$ ;  $A_{\perp} = 80,8 \cdot 10^{-4} \text{ V s/m}^2$ . Dieses Signal ist charakteristisch für  $\text{V}^{4+}$ -Ionen in Vanadylkomplexen, bei denen eine der V-O-Bindungen den Charakter einer Doppelbindung hat und das Koordinationspolyeder annähernd einer Pyramide [7] mit quadratischer Grundfläche entspricht.

Bei Konzentrationen des  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengenanteiles  $> 20\%$  verschwindet auf Grund einer Zunahme der gegenseitigen Dipolbeeinflussung die Hyperfeinstruktur, und das ESR-Signal geht fast in eine

symmetrische Linie mit einer Breite von  $\Delta H_{p-p} = 160 \cdot 10^{-4} \text{ V s/m}^2$  (Bild 3, gestrichelte Kurve) über. An Hand der Ergebnisse kann man die untersuchten Gläser in zwei Gruppen einteilen:

- a) Gläser mit Stoffmengenanteilen bis zu 30 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Vanadium wird in der Hauptsache als  $\text{V}^{4+}$  eingebaut);
- b) Gläser mit Stoffmengenanteilen  $> 40$  %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (nur ein Teil des dem glasigen  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  zugeführten  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist als  $\text{V}^{4+}$  identifizierbar).

Sehr wahrscheinlich liegt bei höheren  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen ein Teil des Vanadiums im fünfwertigen Oxidationszustand vor, der mit ESR nicht nachweisbar ist. Der zweite Grund für eine Intensitätserniedrigung des ESR-Signals bei steigendem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt könnte eine zunehmende, gegenseitige Beeinflussung der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen sein, die zur Dipolaufweitung des ESR-Spektrums führt.

Die Strukturanalyse der Gläser dieses Systems bestätigt die festgestellte Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Konzentration der eingeführten Komponenten (Bild 4). Die Einführung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in das Ausgangsglas  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  verursacht eine Zunahme der Dichte  $d$  proportional zur  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Konzentration. Bei den Gläsern des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$  nimmt die Dichte mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengenanteilen  $> 40$  bis 50 % linear ab, was mit dem niedrigeren Molekulargewicht von  $\text{V}_2\text{O}_5$  und der lockeren Packung der Struktureinheiten im Glas zusammenhängt. Ähnliche Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Konzentration beobachtet man auch bei der Transformationstemperatur  $T_g$  und beim Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (Bild 4). Die Bindungsfestigkeit zwischen den Phosphatpolyedern nimmt mit zunehmenden  $\text{V}_2\text{O}_5$ - bzw.  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Gehalten zu, dadurch wird die Struktur stabiler, was zu einer Erniedrigung von  $\alpha$  führt. Die Transformationstemperatur erniedrigt sich mit steigenden  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengenanteilen ab 40 bis 50 %; dies hängt eng mit dem Aufbau der Elektronenhülle des eingeführten Kations und seinen Koordinationsänderungen zusammen.

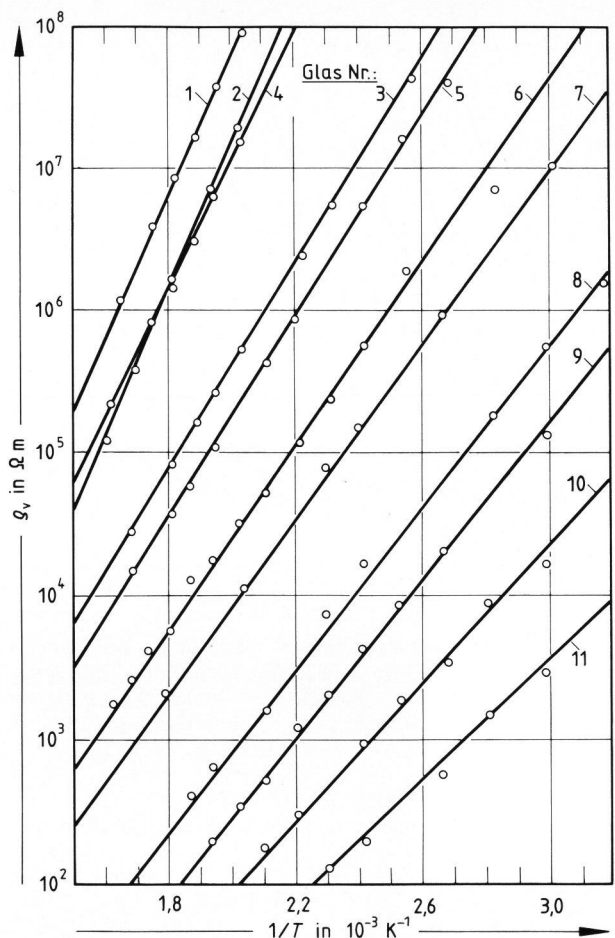


Bild 5. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$ . Glas Nr.: 1 –  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ; 2 – 90  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 3 – 80  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 4 – 90  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 5 – 80  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 6 – 70  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 30 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 7 – 60  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 40 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 8 – 50  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 50 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 9 – 40  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 60 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 10 – 30  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 70 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 11 – 20  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 80 \text{ V}_2\text{O}_5$ . (Angaben der Zusammensetzung als Stoffmengenanteil in %.)

Die Messung des spezifischen Widerstandes im Temperaturbereich zwischen 573 und 293 K ergab bei diesen Gläsern eine lineare Abhängigkeit:  $\log \rho_v \sim 1/T$  (Bild 5). Auf Grund der festgestellten

Tabelle 1. Elektrische Eigenschaften der untersuchten Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$

Glas Nr.	Glaszusammensetzung	$E_A$ in eV	$\sigma_0$ in S/m	$T_{k,100}$ in K	$\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{tot}}$ nach der ESR
1	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	1,033	324,4	611,6	—
2	0,9 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,1 \text{ Ag}_2\text{O}$	0,976	452,6	568,2	—
3	0,8 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,2 \text{ Ag}_2\text{O}$	0,722	45,1	475,0	—
4	0,9 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,1 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,923	153,5	568,0	0,94
5	0,8 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,2 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,699	59,0	453,5	0,96
6	0,7 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,3 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,628	87,7	398,4	0,91
7	0,6 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,4 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,604	44,1	372,4	0,61
8	0,5 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,555	473,6	322,6	0,54
9	0,4 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,6 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,544	968,9	304,9	0,35
10	0,3 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,7 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,465	637,9	266,2	0,30
11	0,2 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 0,8 \text{ V}_2\text{O}_5$	0,389	232,8	234,1	0,20

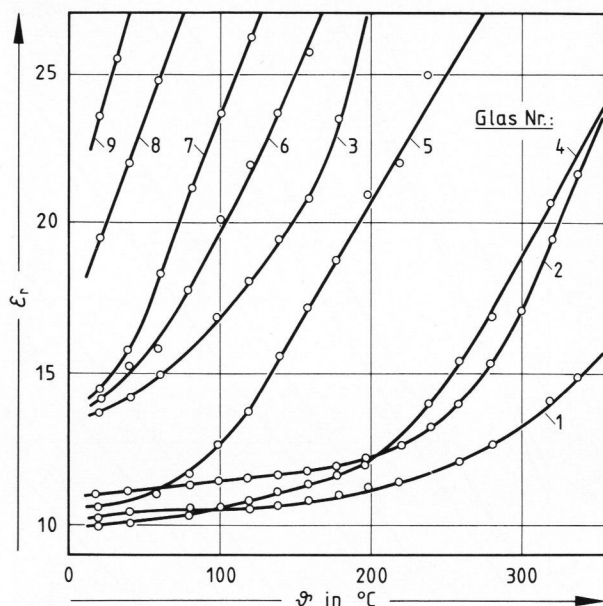


Bild 6. Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Temperatur ( $f = 1 \text{ kHz}$ ). Glas Nr.: 1 –  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ; 2 –  $90 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 3 –  $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 4 –  $90 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 5 –  $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 6 –  $70 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 30 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 7 –  $60 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 40 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 8 –  $50 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 50 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 9 –  $40 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 60 \text{ V}_2\text{O}_5$ .

(Angaben der Zusammensetzung als Stoffmengengehalt in %.)

Abhängigkeit wurden noch folgende Stoffkonstanten bestimmt: die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit  $E_A$  und  $\sigma_0$  in der allgemeinen Abhängigkeit  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$  sowie  $T_{k,100}$  (das ist die Temperatur, bei der der spezifische Widerstand des Glases  $10^6 \Omega \text{ m}$  (Tabelle 1) beträgt). Die Meßergebnisse der dielektrischen Parameter dieser Gläser zeigen die Bilder 6 und 7. Diese Ergebnisse deuten auf einen Halbleitercharakter der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  hin, der im untersuchten Temperaturbereich auf den Hoppingmechanismus kleiner Polaronen zwischen den Übergangsmetallionen, besonders zwischen den Vanadiumionen, in den Vanadium-Phosphatgläsern zurückgeführt werden kann. Bei den silberhaltigen Gläsern zeigt sich, daß schon bei einem  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Stoffmengengehalt von 20 % metallisches Silber in der Glasmatrix entsteht,  $\sigma_0$  gegenüber dem Glas mit einem Stoffmengengehalt von 10 %  $\text{Ag}_2\text{O}$  um eine Größenordnung kleiner wird und der dielektrische Verlustwinkel  $\text{tg } \delta_x$  bei Temperaturen  $< 110^\circ \text{C}$  ansteigt. Die Gläser der Vanadiumreihe zeigen dagegen für  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalte über 50 % einen Anstieg des Wertes für  $\sigma_0$ , was auf eine zunehmende Bildung von Vanadium-Ionenpaaren  $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$  in der Glasstruktur hinweist, die die elektrische Leitfähigkeit erleichtern.

Auch die ESR-Untersuchungen der Gläser bestätigen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen. Aus dem ESR-Signal kann man schließen, daß das

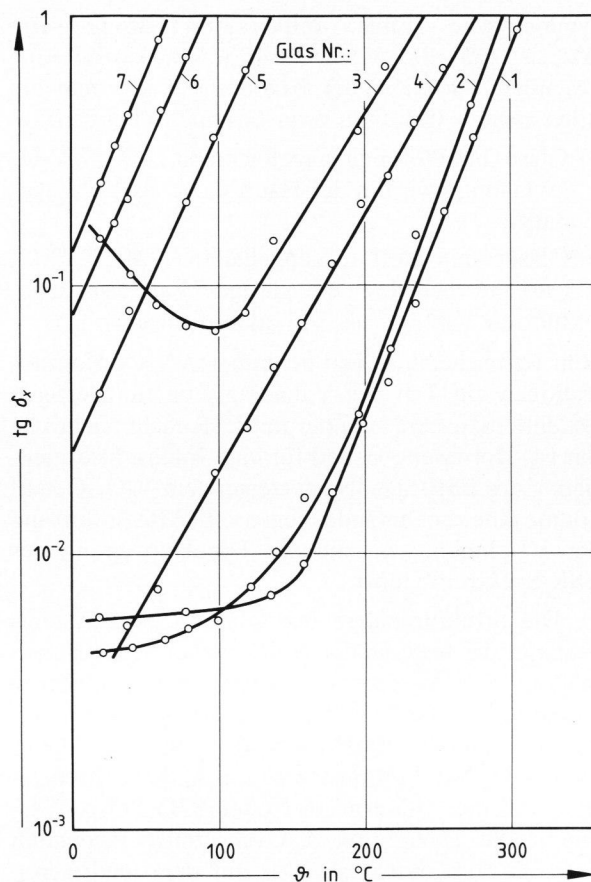


Bild 7. Dielektrischer Verlustwinkel der Gläser des Systems  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Temperatur ( $f = 1 \text{ kHz}$ ). Glas Nr.: 1 –  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ; 2 –  $90 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 3 –  $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ Ag}_2\text{O}$ ; 4 –  $90 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 5 –  $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 6 –  $70 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 30 \text{ V}_2\text{O}_5$ ; 7 –  $60 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 40 \text{ V}_2\text{O}_5$ .

(Angaben der Zusammensetzung als Stoffmengengehalt in %.)

d-Elektron des Vanadiumions als Polaron lokalisiert ist. Die Leitfähigkeit nach dem Hoppingmechanismus zwischen kleinen Polaronen fordert die Anwesenheit von Übergangsmetallionen in mindestens zwei Oxidationsstufen ( $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$ ) und ist proportional zu  $C \cdot (C - 1)$ , wobei  $C = \text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{tot}}$  [8] (Tabelle 1) ist. Bei niedrigen Vanadiumgehalten ist dieser Wert sehr klein, da  $\text{V}^{4+} \approx \text{V}_{\text{tot}}$  ist. Erst in den Glasproben mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Stoffmengengehalten  $> 40 \%$  erscheint auch eine erhebliche  $\text{V}^{5+}$ -Ionenmenge, die einen Leitfähigkeitsmechanismus nach dem Hoppingprozeß ermöglicht.

### 3. Schlußfolgerungen

An Hand der Untersuchungen im System  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  wurde festgestellt, daß Gläser auf der Basis der zugeführten Oxide  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  und durch das Zusammenwirken von Metaphosphat- und Orthophosphat-Struktureinheiten erhalten wer-

den. Die Eigenschaften der Gläser ändern sich in Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Komponenten. Die Untersuchungsergebnisse zu den elektrischen Eigenschaften dieser Gläser zeigen

ebenso wie die ESR-Untersuchungen, daß  $V^{4+}$ -O- $V^{5+}$ -Ionenpaare gebildet werden, die die Leitfähigkeit als Hoppingprozeß mit kleinen Polaronen erklären lassen.

#### 4. Literatur

- [1] Higgins, J. K.; Lewis, J. E.; Lowe, M. u. a.: Preparation of vanadate-glass threshold switches. *J. Non-Cryst. Solids* **18** (1975) S. 77–93. [Ref. *Glastech. Ber.* **51** (1978) 78R0576.]
- [2] Chung, C. H. und Mackenzie, J. D.: Electrical properties of binary semiconducting oxide glasses containing 55 mole %  $V_2O_5$ . *J. Non-Cryst. Solids* **42** (1980) S. 357–370.
- [3] Pavlushkin, N. M.; Sentjurin, G. G. und Khodakovskaja, R. J.: *Praktikum der Technologie des Glases und der Kristalle.* (Orig. russ.) Moskau: Verl. Lit. Bauwes. 1970. S. 602.
- [4] Lazarev, A. N.: *Schwingungsspektren und Struktur der Silicate.* (Orig. russ.) Leningrad: Nauka 1968. S. 347.
- [5] Bhargava, R. N. und Condrate, R. A.: The vibrational spectra of  $VPO_5$  crystal phases and related glasses. *Appl. Spectr.* **31** (1977) S. 230–236.
- [6] Gilson, T. R.; Bizri, O. F. und Cheetham, N.: Single-crystal Raman and infrared spectra of vanadium(V) oxide. *J. chem. Soc. Dalton Trans.* **3** (1973) S. 291–294.
- [7] Ballhausen, C. J. und Gray, H. B.: The electronic structure of the vanadyl ion. *Inorg. Chem.* **1** (1962) S. 111–122.
- [8] Owen, A. E.: The electrical properties of glasses. In: *XIth Int. Congress Glass, Prague 1977. Survey Papers. Vol. I.* Prag: ČVTS-Dum tech. 1977. S. 372–423.

84R0010