

ENCYCLOPAEDIA CINEMATOGRAPHICA

Editor: G. WOLF

E 1728/1972

**Kristallumwandlung
Temperaturgesteuerte Strukturveränderung
in Vanadiumdioxid-Einkristallen**

Mit 5 Abbildungen

GÖTTINGEN 1973

INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM

Kristallumwandlung Temperaturgesteuerte Strukturveränderung in Vanadiumdioxid-Einkristallen

M. GUNTERS DORFER, München

Allgemeine Vorbemerkungen¹

Einige Oxide der Übergangsmetalle Vanadium und Titan zeigen beim Überschreiten einer kritischen Temperatur T_k eine Umwandlung von halbleitendem zu quasi-metallischem Leitungscharakter. Solche Effekte lassen sich technisch ausnützen zum Bau von ultragenauen Thermostaten sehr kleiner geometrischer Abmessungen, wie man sie z.B. zur Stabilisierung von integrierten Schaltungen braucht. Andererseits kann man damit auch Temperaturfühler bauen, die auf eine ganz bestimmte kritische Temperatur ansprechen.

Der Mechanismus einer solchen Umwandlung wurde am Beispiel von VO_2 näher untersucht und modellmäßig erklärt (GUNTERS DORFER [3], HEYWANG und GUNTERS DORFER [4]). Es ergab sich, daß die Leitfähigkeitsänderung von einer Kristallumwandlung hervorgerufen wird. Oberhalb der kritischen Temperatur von $T_k = 65,5^\circ C$ kristallisiert VO_2 in tetragonaler Rutilstruktur (WESTMAN [8]) und zeigt metallische Leitung. Beim Unterschreiten von T_k verzerrt sich die Struktur derart, daß die Vanadiumatome in tetragonaler c-Richtung paarweise zusammenrücken (ANDERSSON [1], MAGNELI und ANDERSSON [7]), wodurch sich eine Überstruktur ergibt, die eine Bandaufspaltung zur Folge hat. Das Leitungsband der metallischen Hochtemperaturphase (HTP) wird beim Übergang zur Tieftemperaturphase (TTP) an der oberen Besetzungsgrenze in zwei Teilbänder aufgespalten, von denen das untere mit Elektronen voll besetzt und das obere leer ist. Die Leitfähigkeit verringert sich da-

¹ Angaben zum Film und kurzgefaßter Filminhalt (deutsch, englisch, französisch) s. S. 11 u. 12.

durch um fast fünf Zehnerpotenzen und nimmt halbleitenden Charakter an (Abb. 1). Außer dieser drastischen Änderung der elektrischen Eigenschaften wird durch die Erniedrigung der Gittersymmetrie auch eine Änderung der optischen Brechung hervorgerufen. Die HTP zeigt isotropen Brechungskoeffizienten, wogegen die TTP doppelbrechend ist. Diese unterschiedlichen Eigenschaften wurden ausgenutzt, um die ver-

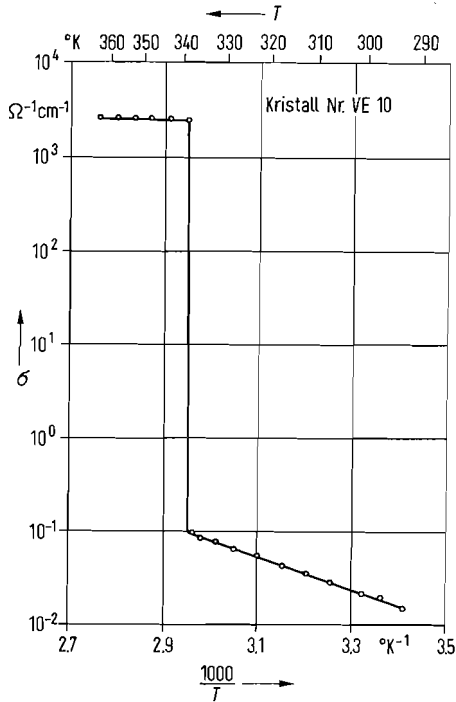


Abb. 1. Temperaturgang der spezifischen Leitfähigkeit eines VO₂-Einkristalls

schiedenen Phasen sichtbar zu machen. In Abb. 2 sind die optischen Eigenschaften näher erläutert. Man beobachtet auf einem Kristall drei verschiedene Domänenarten, die HTP und zwei unterschiedliche Arten der TTP. In den beiden TTP-Bereichen ergeben sich, hervorgerufen durch die Doppelbrechung, unterschiedliche Reflexionskoeffizienten für zwei bestimmte aufeinander senkrecht stehende Polarisationsrichtungen. Einfallendes polarisiertes Licht E wird nach Abb. 3 in die Komponenten E_1 und E_2 zerlegt, die parallel zu den beiden ausgezeichneten Richtungen

R_1 und R_2 liegen. Die Komponenten E_1 und E_2 werden in unterschiedlicher Intensität zu den Komponenten A_1 und A_2 reflektiert. Die Polarisations-

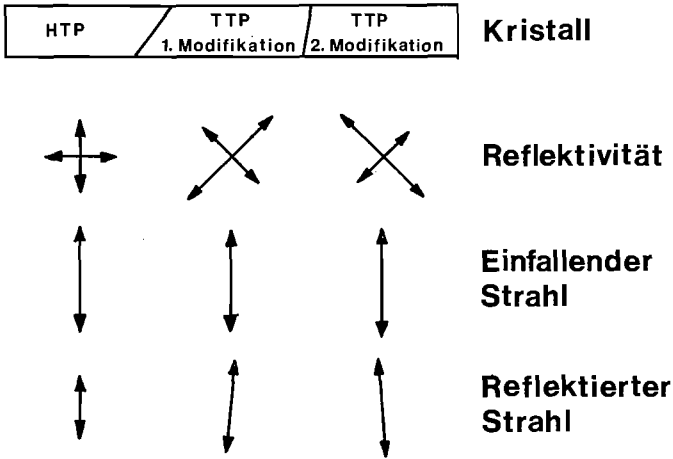


Abb. 2. Erläuterung zur unterschiedlichen Drehung der Polarisationssebene bei der Reflexion von Licht an verschiedenen Phasen eines VO_2 -Kristalls

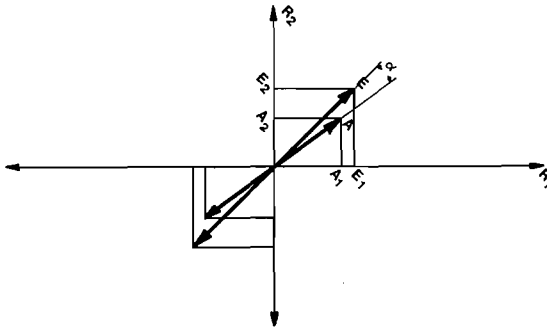


Abb. 3. Konstruktion zur Drehung der Polarisationssebene bei der Lichtreflexion an der Tieftemperaturphase eines VO_2 -Kristalls

tionsebene des resultierenden reflektierten Strahles A wird also gegenüber dem einfallenden Strahl um den Winkel α gedreht. Diese Verdrehung ist in der ersten Modifikation nach links, in der zweiten Modifikation

nach rechts gerichtet. Das von der HTP reflektierte Licht wird schwächer reflektiert, bleibt dagegen in seiner Polarisationssebene unverändert. Man kann somit bei geeigneter Einstellung des Analysators Kontrast zwischen den drei Bereichen erhalten.

FILLINGHAM [2] untersuchte nach dieser Methode die TTP und fand, daß in dieser Phase vier verschiedene, jeweils um 90° gegeneinander gedrehte Kristallorientierungen auftreten. Je zwei dieser Orientierungen erzeugen nahezu dieselbe Drehung oder Polarisationssebene und können daher nicht ohne weiteres unterschieden werden. Auf diese Weise lassen sich die im Film auftretenden unterschiedlichen Erscheinungsformen von TTP-Domänen gleicher Helligkeit erklären. Weiter soll auf diese Aufspaltung in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden.

Zur Entstehung des Films

Aufnahmeobjekte: Die Filmaufnahmen wurden an VO_2 -Einkristallnadeln gemacht, die im Prinzip nach der von KITAHIRO [5] vorgeschlagenen Methode hergestellt wurden:

V_2O_5 -Pulver wird in eine Quarzampulle gefüllt, die über ein kurzes Rohr mit einer mit V_2O_3 -Pulver gefüllten zweiten Ampulle verbunden ist. Beide Ampullen werden ca. eine Woche lang auf 1000°C gehalten, wobei in der ersteren durch langsame Reduktion des V_2O_5 -Dampfes VO_2 -Nadeln von den Wänden aus nach innen wachsen. Abb. 4 zeigt einige solche bläulich-schwarz glänzende undurchsichtige Kristalle.

Aufnahmetechnik: Wie in Abb. 2 erläutert, können durch Ausnützung der optischen Doppelbrechung die HTP sowie auch die beiden Arten der TTP voneinander unterschieden werden. In Abb. 5 ist die Aufnahmeapparatur schematisch dargestellt. Es wurde ein Polarisationsmikroskop von Leitz mit abgenommenem Okular verwendet. Eine Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO 100 W/2) beleuchtet durch einen Polarisator-Kristall über einen halbdurchlässigen Spiegel den VO_2 -Kristall, der auf einem thermostatisierten Kupfertisch liegt. Der Kristall wird über das Mikroskop-Objektiv und den Analysator auf den Film abgebildet. Die Grundeinstellung der Polarisatoren ist in Abb. 2 eingezeichnet. Der Analysator wurde außerdem je nach Art des gewünschten Kontrastes um kleine Winkel verdreht. Um trotz nahezu gekreuzter Polarisatoren ausreichende Helligkeit auf dem Film zu bekommen, wurde der Kristall so justiert, daß er mit einer seiner glatten und spiegelnden Seitenflächen genau dem Objektiv zugewandt ist.

Die Aufnahmen wurden mit einer 16-mm-Schmalfilmkamera von Zeiss-Ikon (Movikon 16) durchgeführt, bei der zur Beobachtung über einen Spiegel und eine Lupe von hinten auf den Film gesehen werden kann. Als Aufnahmematerial diente Kodak Ektachrome EF Type 7242.

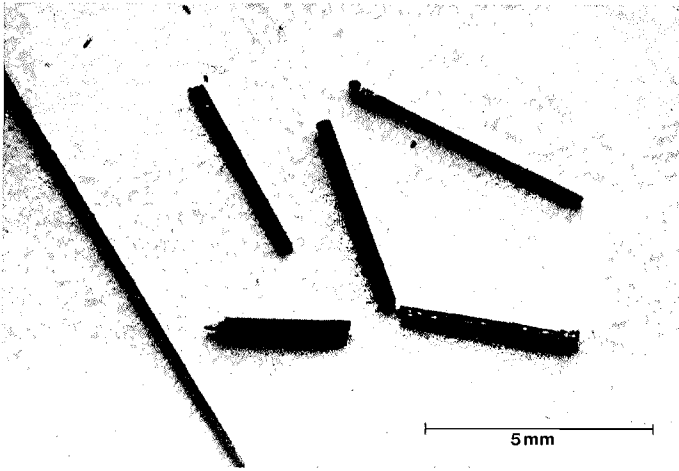


Abb. 4. VO₂-Kristalle

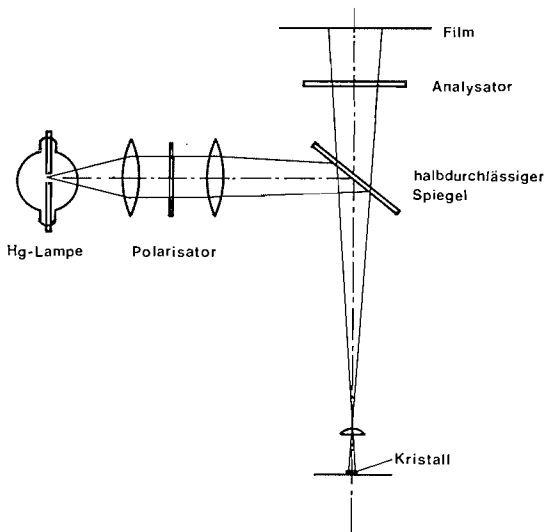


Abb. 5. Apparatur zur Filmaufnahme

Filmbeschreibung¹

(110)-Fläche des Kristalls

Breite 100 μm

[001]-Achse in Längsrichtung

Erwärmung von rechts auf etwa 70° C und Abkühlung

(mehrfach wiederholt)

Umwandlungspunkt 65,5° C

16 B/s

Bei dieser Einstellung erkennt man in Bildmitte den VO_2 -Kristall als einen durchgehenden horizontalen Streifen, der etwa $\frac{1}{4}$ der gesamten Bildhöhe einnimmt. Die Feineinstellung des Analysators wurde für die ersten 4 Einstellungen so gewählt, daß die HTP dunkel und die TTP hell erscheint. Außerdem besteht ein Helligkeitsunterschied zwischen den beiden Modifikationen der TTP. Der Kristall liegt zunächst auf Raumtemperatur und wird mehrmals hintereinander von rechts mit einem in die Nähe gebrachten heißen LötKolben erwärmt. Vor dem Erwärmen ist der Kristall gleichmäßig hell, d. h. er liegt in einer der möglichen TTP-Modifikationen vor. Beim Erwärmen wandelt sich der Kristall von rechts her in die dunkel erscheinende HTP um, wobei bestimmte genau definierte Winkel zwischen Domänenwand und Kristallachse auftreten. Es scheint hier ein Effekt aufzutreten, den man von ferroelektrischen Kristallen (z. B. BaTiO_3) her kennt, nämlich, daß eine verzerrte und eine unverzerrte Phase vorzugsweise unter bestimmten Winkeln, bezogen auf die Kristallachsen, zusammenpassen (LIESK [6]). Außerdem tritt direkt am Übergang $\text{HTP} \rightarrow \text{TTP}$ ein grauer keilförmiger Bereich auf, der der anderen Art der TTP entspricht. Auch der langgestreckte nadelförmige waagrechte Bereich, der während der Domänenbewegung im oberen TTP-Bereich zu erkennen ist, gehört zu dieser Modifikation. Nach dem Abkühlen kehrt der Kristall wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Erwärmung durch elektrischen Strom wechselnder Stromstärke

In der 2. Einstellung ist ein Ausschnitt desselben Kristalls in stärkerer Vergrößerung zu sehen. Die Erwärmung erfolgt über Stromdurchgang. Dazu wurde der Kristall an seinen Enden mit Leitsilber kontaktiert und über einen Vorwiderstand von ca. 30 k Ω an eine variable Spannungsquelle angeschlossen. Der Strom wurde zweimal hintereinander langsam von 0 bis etwa 3 mA hinauf und wieder heruntergeregelt. Aus der

¹ Die *Kursiv*-Überschriften entsprechen den Zwischentiteln im Film.

Theorie des thermischen Durchbruchs würde man erwarten, daß sich ein waagrecht verlaufender Kanal der HTP etwa in Kristallmitte ausbildet. Man beobachtet jedoch, daß sich bei Stromfluß dunkle Bereiche ausbilden, die mehr in senkrechter als in waagrechter Richtung verlaufen und die sich bei weiterer Stromerhöhung in viele kleine Einzelbereiche aufspalten. Diese Effekte sind charakteristisch für VO_2 und ergeben sich aus dem anomalen elektrischen und mechanischen Verhalten: Bei der Kristallumwandlung erfolgt beim Übergang $\text{TTP} \rightarrow \text{HTP}$ eine etwa 1%ige Kontraktion des Kristalls in tetragonaler c-Richtung (Nadelachse). Bei der Ausbildung eines waagrecht verlaufenden Kanals der HTP müßte sich der Kristall innerhalb dieses Kanals also um 1% gegen das umgebende Material verkürzen. Bei einer Kanallänge von 1 mm würde das zu enormen mechanischen Spannungen führen. Deshalb wird die Ausbildung eines solchen Kanals verhindert, und es bilden sich schräg verlaufende Streifen der HTP. Da der Widerstand der HTP gegenüber dem der TTP klein ist, wird bei der verwendeten Stromeinprägung in den umgewandelten Bereichen praktisch keine Wärme erzeugt. Die dunklen Bereiche kühlen daher im Inneren aus, wenn sie über eine bestimmte kritische Größe anwachsen, wodurch die Aufspaltung in kleinere Einzelbereiche zu erklären ist.

Erwärmung bei Stromdurchgang wechselnder Richtung

In der 3. Einstellung wurde die Stromstärke konstant gehalten, jedoch die Stromrichtung mehrmals geändert. Es bildet sich ein ähnliches Domänenmuster wie in der 2. Einstellung. Zusätzlich beobachtet man eine von der Stromrichtung abhängige Wanderungstendenz der Domänen.

Erwärmung bei Stromdurchgang wechselnder Richtung und zusätzlicher Heizung

Bei der 4. Einstellung wurde wieder dieselbe Vergrößerung wie in der 1. Einstellung gewählt. Der Kupfertisch, auf dem das Material liegt, wurde außerdem bis nahe an die Umwandlungstemperatur vorgeheizt. Etwa in der Mitte des Bildfeldes herrscht wegen der zusätzlichen Heizung durch die Beleuchtung die höchste Temperatur, so daß sich der Kristall bei Stromdurchgang an dieser Stelle zuerst umwandelt. Durch die erhöhte Umgebungstemperatur wird die Wärmeableitung vom Kristall stark herabgesetzt, so daß die kritische Größe der HTP anwächst. Man sieht deshalb bei Stromdurchgang einen einzelnen, jedoch wesentlich größeren Bereich der HTP als in den vorangegangenen Aufnahmen. Bei Änderung der Stromrichtung wandert der Bereich bis an den Bildrand und kommt dort zum Stillstand, weil durch die Beleuchtung die Tendenz besteht, den Bereich in Bildmitte zu halten.

Erwärmung bei Stromdurchgang wechselnder Richtung

Für die 5. Einstellung wurde ein kleinerer, besonders fehlerfreier Kristall verwendet, um die stromgesteuerte Domänenwanderung besser zu zeigen. Der Kristall liegt bei Raumtemperatur auf einer Glasplatte. Er ist durch Leitsilber an beiden Enden kontaktiert und wird von einem Strom durchflossen, der eine teilweise Umwandlung des Kristalls in die HTP erzeugt. Polarisator und Analysator sind so eingestellt, daß die HTP schwarz und die beiden TTP-Modifikationen blau und grün erscheinen¹. Um guten Kontrast zur Umgebung zu bekommen, wurde roter Hintergrund gewählt.

Bei Stromdurchgang laufen die Domänen mit Geschwindigkeiten bis zu einigen mm/s in Richtung des positiven Stromes, also entgegen der Elektronenbewegung. Diese Erscheinung der stromgesteuerten Domänenwanderung ist auf den Peltiereffekt zurückzuführen. Aus elektrischen Untersuchungen (GUNTERSDOERFER [3]) kann man schließen, daß die Widerstandsänderung in VO_2 hauptsächlich auf einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration beruht. Außerdem folgt aus Messungen der Thermospannung (HEYWANG und GUNTERSDOERFER [4]), daß n-Leitung überwiegt, d. h. also, daß der Strom im wesentlichen von Elektronen getragen wird. Aufgrund des Peltiereffektes wird bei Stromdurchgang durch einen Leiter mit inhomogener Ladungsträgerdichte Wärme erzeugt bzw. verbraucht, je nach dem, ob ein Anstieg oder ein Gefälle der Konzentration vorliegt. Diese Erscheinung läßt sich anschaulich verstehen, wenn man bedenkt, daß in einem Bereich niedriger Konzentration die Ladungsträger schneller laufen müssen, um eine bestimmte Stromdichte zu erzeugen, als in einem Bereich hoher Konzentration. Die Ladungsträger geben also kinetische Energie ab, wenn sie aus dem Bereich kleiner Konzentration in den Bereich großer Konzentration übergehen und nehmen beim umgekehrten Übergang Energie auf. Aus diesem Effekt ist zu verstehen, daß auf der dem negativen Pol zugewandten Seite eines Hochtemperaturbereiches zusätzliche Wärme anfällt, wogegen auf der anderen Seite Wärme verbraucht wird. Die Domänen bewegen sich deshalb bei Stromdurchgang gegen die Richtung des Elektronenstromes.

Literatur

- [1] ANDERSSON, G.: Studies on Vanadium Oxids, II. The Crystal Structure of Vanadium Dioxide. Acta Chem. Scand. **10** (1956), 623—628.
- [2] FILLINGHAM, P. J.: Domain Structure and Twinning in Crystals of Vanadium Dioxide. J. Appl. Phys. **38** (1967), 4823—4829.

¹ Diese Farbeffekte sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Reflexion von Licht verschiedener Wellenlängen zurückzuführen.

- [3] GUNTERS DORFER, M.: Die Leitfähigkeitsanomalie in Vanadiumdioxid. *Solid-State Electronics* **13** (1969), 355—367.
- [4] HEYWANG, W., und M. GUNTERS DORFER: Zum Widerstandssprung bei der Phasenumwandlung in VO_2 . *Helv. Phys. Acta* **41** (1968), 908—913.
- [5] KITAHIRO, J.: Growth of Vanadium Dioxide Whisker. *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966), 196.
- [6] LIESKE, W.: Ferroelektrizität dünner Bariumtitanat-Einkristallschichten untersucht mit dem Elektronenmikroskop. *Z. angew. Phys.* **21**, 3 (1966), 205—215.
- [7] MAGNELI, A., und G. ANDERSSON: On the MoO_2 structure Type. *Acta Chem. Scand.* **9**, 1 B (1955), 1378—1381.
- [8] WESTMAN, S.: Note on a Phase Transition in VO_2 . *Acta Chem. Scand.* **15**, 1 (1961), 217.

Angaben zum Film

Das Filmdokument wurde 1972 zur Auswertung in Forschung und Hochschulunterricht veröffentlicht. Stummfilm, 16 mm, farbig, 44 m, 4 min (Vorführgeschw. 24 B/s).

Die Aufnahmen entstanden im Jahre 1968 in den Forschungslaboratorien, Zentrale Forschung und Entwicklung, der Siemens AG, München, Dr. M. GUNTERS DORFER. Bearbeitet und veröffentlicht durch das Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Ing. G. HUMMEL.

Inhalt des Films

VO_2 -Kristalle zeigen bei einer kritischen Temperatur von $65,5^\circ\text{C}$ eine Strukturumwandlung, die mit einem Halbleiter-Metall-Übergang verbunden ist. Die doppelbrechende Tieftemperaturphase ist in verschieden orientierte Bereiche aufgespalten, die man im Polarisationsmikroskop sichtbar machen kann. Der Film zeigt mikroskopische Aufnahmen der Übergänge zwischen halbleitender und metallischer Phase an VO_2 -Einkristallnadeln. Die Umwandlungen werden durch Erwärmung von außen oder durch Stromfluß erzeugt. Es ergeben sich definierte Winkel zwischen den Domänenwänden und den Kristallachsen. Außerdem treten aufgrund des Peltiereffektes bei Stromdurchgang Domänenwanderungen auf, die von der Richtung des Stromflusses abhängen.

Summary of the Film

At a critical temperature of $65,5^\circ\text{C}$, vanadium oxide crystals exhibit a structural transformation which is associated with a semiconductor-to-metal transition. The double-refractive, low-temperature phase is split up into differently oriented domains which can be rendered visible under a polarization microscope. Filmed through such a microscope, the film shows the transitions between semiconducting and metallic phases of vanadium oxide

monocrystal needles. The transformations are caused by the external application of heat or by current flow with defined angles resulting between the domain walls and the crystal axes. In the case of current passing through the crystals there are, in addition, domain migrations which are due to the Peltier Effect and depend upon the direction of the current flow.

Résumé du Film

Des cristaux de VO_2 présentent, à une température critique de $65,5^\circ \text{C}$, une modification de leur structure, qui est liée à un passage de semi-conducteur à métal. La phase à basse température biréfringente est divisée en secteurs orientés différemment, que l'on peut rendre visibles au microscope polarisant. Le film montre des prises de vues effectuées au microscope des transitions entre la phase semi-conductrice et la phase métallique d'aiguilles monocristallines de VO_2 . Ces transformations sont produites par un échauffement provenant de l'extérieur ou par du courant. Il s'ensuit des angles bien définis entre les parois des secteurs et les axes des cristaux. Il se produit en outre, en raison du phénomène Peltier lors du passage du courant, des translations des domaines qui dépendent de la direction du courant.