

К. ф.-м. н. В. Р. КОЛБУНОВ, д. ф.-м. н. О. С. ТОНКОШКУР, к. т. н. О. В. ВАШЕРУК

Україна, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

E-mail: kolbunov_vadim@i.ua

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТЕРМОЧУТЛИВОЇ СКЛОКЕРАМІКИ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО ДІОКСИДУ ВАНАДІЮ

Наведено результати дослідження електропровідності та мікроструктури термочутливої склокераміки, яку було синтезовано на основі дрібнокристалічного діоксиду ванадію (VO_2) з розмірами кристалів 5–10 мкм та на основі нанокристалічного VO_2 з кристалами 70–100 нм. Температурні залежності питомого опору для обох типів склокераміки мають різкий стрибок питомого опору на півтори-дві декади в районі температури 70°C, що характерно для фазового переходу «метал — напівпровідник» у діоксиді ванадію. Для обох типів склокераміки було проведено порівняльне дослідження питомого опору в процесі термоцикування в температурному діапазоні, який містить температуру фазового переходу в VO_2 . Склокерамічні зразки, синтезовані на основі нанокристалічного VO_2 , показали значно стабільнішу поведінку. Це вказує на можливість створення стійкого склокерамічного матеріалу для терморезисторів з критичною температурою біля 70°C.

Ключові слова: склокераміка, діоксид ванадію, електропровідність, мікроструктура.

Як відомо, фазовий перехід «метал — напівпровідник» (ФПМН) у діоксиді ванадію супроводжується стрибкоподібною зміною низки фізичних параметрів цієї сполуки, зокрема питомого електричного опору [1]. Явище ФПМН привертає увагу дослідників з позицій загальнотеоретичного опису та практичного застосування. Найбільш вивченими є плівкові та композитні матеріали на основі VO_2 [2–5]. Загалом потенційних областей застосування пристроїв на основі діоксиду ванадію достатньо багато, зокрема, це перемикачі, пам'ять, фотодетектори, приводи, розумні вікна, камуфляжі, пасивні випромінювачі, резонатори, датчики [6–8]. У [9] запропоновано перспективне використання шарів з таких матеріалів для електротеплового захисту фотоелектричних елементів сонячних батарей.

Значний інтерес для досліджень становлять склокерамічні матеріали, синтезовані на основі діоксиду ванадію та ванадієво-фосфатного скла (ВФС) системи $V_2O_5 - P_2O_5$. Електронні пристрої на основі таких матеріалів можуть працювати при великих електричних струмах. Це дозволяє створювати елементи, відомі як порогові перемикачі та критичні терморезистори. Критичні терморезистори, що поєднують властивості термічного реле та терморезистора з від'ємним температурним коефіцієнтом опору, можуть, зокрема, використовуватися для ефективного захисту мікропроцесорів від перегрівів [10].

Істотним недоліком об'ємних кристалічних, полікристалічних та керамічних матеріалів на основі VO_2 є невисока стабільність електричних параметрів в процесі термоцикування в температурному

діапазоні, що містить температуру ФПМН T_f , яка дорівнює приблизно 70°C [11]. Дослідження показали, що зменшення розмірів кристалітів VO_2 у керамічних матеріалах на основі діоксиду ванадію та введення домішок міді, закису міді Cu_2O та діоксиду олова до склокераміки системи $VO_2 - V_2O_5 - P_2O_5$ значно покращує стабільність електричних параметрів при термоцикуванні включно з температурою T_f [12]. Ці результати вказують на те, що проблему стабілізації електричних параметрів склокерамічних матеріалів на основі VO_2 можна розв'язати. Це вимагає як пошуку нових стабільних складів склокераміки, так і з'ясування фізичних причин, що забезпечують стабілізацію її властивостей, пов'язаних із фазовим переходом «метал — напівпровідник» у діоксиді ванадію.

У представлений роботі досліджуються можливості підвищення стабільності електричних параметрів термочутливої склокераміки системи $VO_2 - V_2O_5 - P_2O_5 - SnO_2 - Cu_2O$ завдяки використанню у її складі нанокристалічного VO_2 .

Зразки та методика дослідження

Базовими компонентами для синтезу склокераміки були дрібнокристалічний діоксид ванадію з розмірами кристалітів в межах 5–10 мкм (далі — VO_2), нанокристалічний діоксид ванадію з кристалітами 70–100 нм (далі — $nanoVO_2$) та ванадієво-фосфатне скло складу (мол. %) $80V_2O_5 - 20P_2O_5$. Дрібнокристалічний діоксид ванадію отримували шляхом відновлення V_2O_5 вуглецем у нейтральній газовій атмосфері. Для отримання $nanoVO_2$ використовували метод золь-гель [13]. На основі діоксиду

ванадію обох типів за методикою, описаною в [12], було синтезовано склокераміку складу (ваг. %) $40\text{VO}_2 - 37\text{SnO}_2 - 15\text{ВФС} - 8\text{Cu}_2\text{O}$. Зразки для дослідження електропровідності мали форму циліндра з висотою 1—2 мм та діаметром основи 10 мм. На основи наносили електроди діаметром 5 мм з In–Ga-евтектики.

Дані про мікроструктуру поверхні зразків склокераміки отримували на растрових електронних мікроскопах JСХА-733 (JEOL, Японія) та REM-1061 (SELM, Україна).

Температурну залежність опору досліджуваних зразків реєстрували в процесі нагрівання зі швидкістю не більш ніж $1^\circ\text{C}/\text{хв}$. Опір вимірювали із відносною похибкою $\pm 0,1\%$. Абсолютна помилка реєстрації температури не перевищувала $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Термоцикування здійснювали шляхом розігріву зразків склокераміки електричним струмом. Для цього на зразок подавали напругу, величина якої була достатня для його розігріву до температури ФПМН VO_2 ($T_f = 68^\circ\text{C}$). Зразок перемикався у стан із низьким опором, після чого протягом 30 с через нього протікав електричний струм 0,5 А, а його середня температура становила близько 85°C . Потім знімали напругу, і зразок охолоджувався протягом 90 с. Цей

процес повторювався циклічно. Після заданої кількості циклів вимірювали опір зразка R_S за температури 25°C , яка відповідає напівпровідниковому стану VO_2 , і опір R_M за температури 100°C , яка відповідає металевому стану VO_2 .

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені зображення мікроструктури поверхні зразків склокераміки, виготовлених з VO_2 та nanoVO_2 . В цілому вони є типовими для цих матеріалів і містять у своєму складі кристаліти діоксиду ванадію, включення ванадієво-фосфатного скла та інших компонентів склокераміки. Також у мікроструктурі зразків присутні пори. Слід зазначити, що середній розмір кристалітів діоксиду ванадію в склокераміці помітно вищий, ніж у порошках, з яких вони виготовлені. Це пов'язано з тим, що ВФС під час спікання зразків знаходиться в рідкій фазі та є чудовим середовищем для зростання кристалітів діоксиду ванадію [14].

Температурні залежності питомого електричного опору ρ для зразків склокераміки, синтезованої на основі дрібнокристалічного та нанокристалічного діоксиду ванадію, представлені на рис. 2. Характерною особливістю цих залежностей є різка,

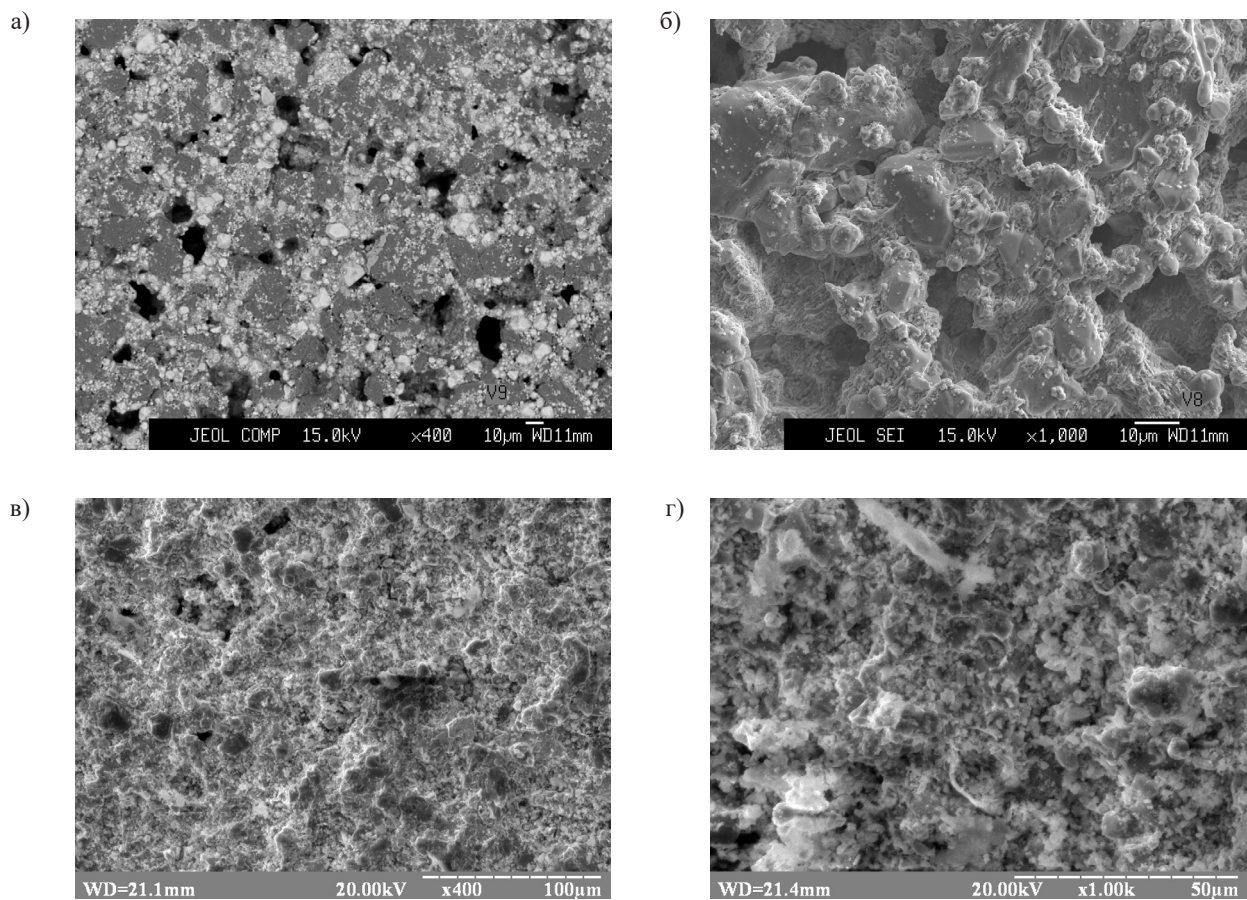


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні зразків склокераміки на основі VO_2 (а, б) та nanoVO_2 (в, г) при різному збільшенні

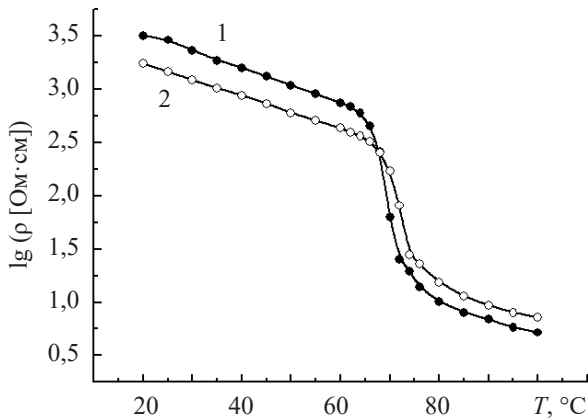


Рис. 2. Температурні залежності питомого електричного опору склокераміки $40\text{VO}_2 - 37\text{SnO}_2 - 15\text{ВФС} - 8\text{Cu}_2\text{O}$, синтезованої на основі VO_2 (1) та наноVO_2 (2)

на півтора-два порядки, зміна величини ρ в області температури 70°C . Цей стрибок опору пов'язаний з ФПМН у VO_2 .

Як показали дані рентгенофазового аналізу [15] та мікроструктурні дослідження (рис. 1), склокераміка на основі VO_2 та ВФС — це гетерогенний матеріал. Ванадієво-фосфатне скло, питомий електричний опір якого на три-чотири порядки вищий, ніж діоксиду ванадію в напівпровідниковому стані, утворює прошарки між кристалітами VO_2 , ізолюючи їх один від одного. Тому якщо через сітку кристалітів VO_2 мікроструктури склокераміки протікає електричний струм, на температурній залежності ρ спостерігатиметься стрибок, пов'язаний з ФПМН у діоксиді ванадію. Такий струм може виникнути, якщо між кристалітами VO_2 є прямі електричні контакти або такі контакти формуються диспергованими у ВФС компонентами з високою електропровідністю, яка значно перевищує електропровідність VO_2 у напівпровідниковій фазі. Дослідження фазового складу та мікроструктури показали, що такими компонентами у склокераміці на основі VO_2 є субмікронні кристаліти SnO_2 та фази Магнелі $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ з низькою температурою фазового переходу «метал — діелектрик». Фази Магнелі утворюються в процесі синтезу склокераміки в результаті окисно-відновлювальних реакцій між VO_2 та Cu_2O , розчиненими в рідкій фазі [15]. Тобто наявність стрибка на отриманих температурних залежностях ρ підтверджує протікання струму через кристаліти VO_2 , завдяки чому внесок діоксиду ванадію у електропровідність склокераміки є основним.

Залежність відносної зміни опору зразків склокераміки на основі VO_2 та наноVO_2 від кількості термоциклів наведено на **рис. 3**. Як видно, у процесі термоцикування опір зразків склокераміки, синтезованих на основі наноVO_2 , є стабільнішим, ніж опір зразків, синтезованих на основі дрібнокристалічного VO_2 .

Незворотні зміни електричних параметрів напівпровідникової склокераміки на основі VO_2 в процесі термоцикування обумовлені тим, що фазовий перехід першого роду у VO_2 супроводжується зміною об'єму [1]. Наслідком ФПМН, що відбувається у кристалітах VO_2 , є виникнення сильної механічної напруги, що призводить до утворення мікротріщин. Мікротріщини розривають електричні зв'язки між кристалітами VO_2 , що призводить до збільшення питомого електричного опору склокераміки при зростанні кількості термоциклів (рис. 2). У разі достатньо великої кількості термоциклів сітка кристалітів VO_2 , якою протікає електричний струм, може зруйнуватися, перетворившись на окремі ізольовані кластери, і склокераміка втрапить електричні властивості, пов'язані з ФПМН в діоксиді ванадію. У [15] показано, що для збереження при термоцикуванні протікання струму через сітку кристалітів VO_2 і, отже, забезпечення стабільності електричних властивостей склокераміки, пов'язаних з ФПМН, необхідно забезпечити виконання умови

$$\frac{E\delta^2 x_v l_c}{4\alpha} \ll 1,$$

де E — модуль Юнга діоксиду ванадію;

δ — відносна деформація VO_2 при ФПМН;

x_v — об'ємна частка VO_2 у склокераміці;

l_c — середній розмір кристалітів VO_2 ;

α — коефіцієнт поверхневого натягу склокераміки.

З цієї умови, зокрема, випливає, що для її виконання необхідно зменшувати значення середнього розміру l_c кристалітів VO_2 та об'ємну частку x_v діоксиду ванадію. У склокераміці системи

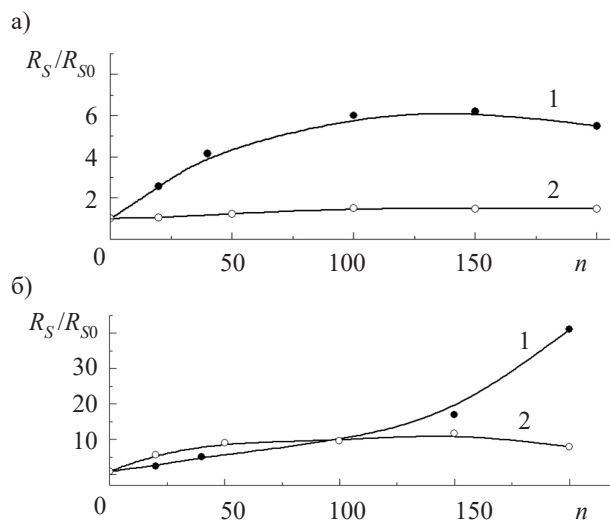


Рис. 3. Залежності відносної зміни електричного опору R_S/R_{S0} склокераміки $40\text{VO}_2 - 37\text{SnO}_2 - 15\text{ВФС} - 8\text{Cu}_2\text{O}$, синтезованої на основі VO_2 (1) та наноVO_2 (2), від кількості термоциклів n , отримані за різної температури:

a — 25°C ; b — 100°C

$\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2 - \text{Cu}_2\text{O}$ при фіксованому вмісті ВФС зменшення об'ємної частки VO_2 здійснюється через збільшення вмісту добавки SnO_2 , яка в процесі синтезу поводить нейтрально щодо VO_2 та ВФС. Крім того, дисперговані у склі дрібні кристали SnO_2 з високою електропровідністю створюють додаткові електричні зв'язки між кристалітами VO_2 , що робить їх сітку перколяційною, більш густою, а отже, більш стійкою до термоцикування. Це пояснює суттєве підвищення стабільності склокераміки системи $\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2$ у порівнянні зі склокерамікою базової системи $\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$.

Наведена вище умова вказує на те, що радикальним способом стабілізації електричних параметрів склокераміки на основі діоксиду ванадію є перехід до нанорозмірів її кристалічних компонентів, в першу чергу — до кристалітів VO_2 , що підтверджують дані на рис. 3.

Висновки

Використання нанокристалічного діоксиду ванадію в шихті для синтезу склокераміки на його основі забезпечує підвищення стабільності її електричних параметрів, пов'язаних із фазовим переходом «метал — напівпровідник» у VO_2 . Це вказує на те, що використання нанотехнології для синтезу склокераміки системи $\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2 - \text{Cu}_2\text{O}$ може дозволити створити стабільний матеріал, придатний для виготовлення критичних терморезисторів та порогових перемикачів з великим терміном експлуатації.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. *Фазовый переход металл — полупроводник и его применение*. Ленинград, Наука, 1979, 116 с. (Rus)
2. Ren H., Li B., X. Zhou et al. Wafer-size VO_2 film prepared by water-vapor oxidant. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 525, 146642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146642>
3. Wu C., Wang Y., Ma G. Microfabrication of VO_2 thin films via a photosensitive sol-gel method. *Coatings*, 2021, vol. 11, iss. 10, 1264. <https://doi.org/10.3390/coatings11101264>
4. Li G., Zhou Q., Ge L. et al. Influence of micro-structure on modulation properties in VO_2 composite terahertz memory

metamaterials. *Optics Express*, 2020, vol. 28, iss. 21, 31436. <https://doi.org/10.1364/OE.404082>

5. Petukhova Y.V., Kudinova A.A., Bobrysheva N.P. et al. Polymer composites containing dispersed VO_2 of various polymorphs: Effects of polymer matrix on functional properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 235, 121752. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121752>

6. Ke Y., Wang S., Liu G. et al. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications. *Nano-Micro Small*, 2018, vol. 14, iss. 39, 1802025. <https://doi.org/10.1002/sml.201802025>

7. Kim H.-N., Yang S. Responsive smart windows from nanoparticle – polymer composites. *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 30, iss. 2, 1902597. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902597>

8. John J., Gutierrez Y., Zhang Zh. Et al. Multipolar resonances with designer tunability using VO_2 phase-change materials. *Physical Review Applied*, 2020, vol. 13, iss. 4, 044053. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.044053>

9. Тонкошкур О.С., Іванченко О.В. Застосування шару на основі матеріалів з фазовим переходом «метал — напівпровідник» для електротеплового захисту сонячних елементів. *Технологія і конструювання в електронній апаратурі*, 2021, № 3–4, с. 57–64. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2021.3-4.57>

10. Ивон А.И., Кузьменко Е.Н. Использование критических терморезисторов для защиты процессора от перегрева. *Системные технологии*, 2007, т. 2, № 49, с. 25–32.

11. Li D.X., Huang W.X., Song L.W., Shi Q.W. The Stability Study on Vanadium Dioxide. *Advanced Materials Research*, 2015, vol. 1120–1121, pp.158–167. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1120-1121.158>

12. Ivon A.I., Kolbunov V.R., Chernenko I.M. Conductivity stabilization by metal and oxide additives in ceramics on the basis of VO_2 and glass $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005, vol. 351, iss. 46–48, pp. 3649–3654. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.035>

13. Черненко І.М., Івон О.І., Колбунов В.Р., Олійник О.Ю. *Спосіб отримання нанодисперсного діоксиду ванадію*. Пат. 100940 Україна, 2013, бюл. № 3.

14. Василенко В.Я., Івон А.И., Черненко И.М. Электросинтез монокристаллов VO_2 в оксидных ванадиево-фосфатных расплавах. *Кристаллография*, 1983. т. 28, № 4, 830 с.

15. Kolbunov V.R., Ivon A.I., Kunitskiy Y.A., Chernenko I.M. The influence of microstructure and phase composition of glass-ceramics in the $\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Cu}_2\text{O} - \text{SnO}_2$ system on the electrical properties related to the metal-semiconductor phase transition. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, iss. 4, p. 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.189>

Дата надходження рукопису
до редакції 17.02 2022 р.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THERMOSENSITIVE GLASS-CERAMICS
BASED ON NANOSIZED VANADIUM DIOXIDE

The metal-semiconductor phase transition (MSPT) in vanadium dioxide is accompanied by an abrupt change in a number of physical parameters of this compound, in particular the resistivity. Of great interest are glass-ceramic materials, which are synthesized on the basis of vanadium dioxide and glass of the $V_2O_5 - P_2O_5$ system. Electronic devices based on such materials can operate at high electric currents. This allows you to create elements known as threshold switches and critical thermistors. This paper presents the results of the study of electrical conductivity and microstructure of thermosensitive glass-ceramics synthesized on the basis of fine crystalline VO_2 with crystal sizes of 5–10 μm and on the basis of nanocrystalline VO_2 (crystal size 70–100 nm). In general, microstructures are typical for such materials and contain crystals of vanadium dioxide, inclusions of vanadium phosphate glass and other components of glass ceramics. There are also pores in the microstructure of the samples. The temperature dependences of the resistivity for both types of glass-ceramics have a sharp change in the resistivity by 1.5–2 decades in the region of 70°C, which is characteristic of the MSPT in vanadium dioxide. For both types of glass-ceramics, a comparative study of the resistivity during cycling through the phase transition temperature in VO_2 was performed. Glass-ceramic samples synthesized on the basis of nanocrystalline VO_2 showed much more stable behavior. This allows creating a stable glass-ceramic material for thermistors with a critical temperature of about 70°C.

Keywords: glass-ceramics, vanadium dioxide, electrical conductivity, microstructure

REFERENCES

1. Bugayev A.A., Zakharchenya B.P., Chudnovskiy F.A. *Fazovyy perekhod metall — poluprovodnik i yego primeneniye* [Metal-semiconductor phase transition and its application]. Leningrad, Nauka, 1979, 116 p. (Rus)
2. Ren H., Li B., X. Zhou et al. Wafer-size VO_2 film prepared by water-vapor oxidant. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 525, p. 146642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146642>
3. Wu C., Wang Y., Ma G. Microfabrication of VO_2 thin films via a photosensitive sol-gel method. *Coatings*, 2021, vol. 11, iss. 10, pp. 1264. <https://doi.org/10.3390/coatings11101264>
4. Li G., Zhou Q., Ge L. et al. Influence of micro-structure on modulation properties in VO_2 composite terahertz memory metamaterials. *Optics Express*, 2020, vol. 28, iss. 21, pp. 31436. <https://doi.org/10.1364/OE.404082>
5. Petukhova Y.V., Kudina A.A., Bobrysheva N.P. et al. Polymer composites containing dispersed VO_2 of various polymorphs: Effects of polymer matrix on functional properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 235, pp. 121752. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121752>
6. Ke Y., Wang S., Liu G. et al. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications. *Nano-Micro Small*, 2018, vol. 14, iss. 39, pp. 1802025. <https://doi.org/10.1002/smll.201802025>
7. Kim H.-N., Yang S. Responsive smart windows from nanoparticle – polymer composites. *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 30, iss. 2, pp. 1902597. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902597>
8. John J., Gutierrez Y., Zhang Zh. Et al. Multipolar resonances with designer tunability using VO_2 phase-change materials. *Physical*

Review Applied, 2020, vol. 13, iss. 4, pp. 044053. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.044053>

9. Tonkoshkur A. S., Ivanchenko A. V. Using a layer based on materials with a metal to semiconductor phase transition for electrothermal protection of solar cells. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2021, no. 3–4, pp. 57–64. (Ukr) <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2021.3-4.57>

10. Ivon A.I., Kuz'menko Ye.N. [Using critical thermistors to protect the processor from overheating]. *System technologies*, 2007, vol. 2, no 49, pp. 25 – 32. (Rus)

11. Li D.X., Huang W.X., Song L.W., Shi Q.W. The Stability Study on Vanadium Dioxide. *Advanced Materials Research*, 2015, vol. 1120–1121, pp.158–167. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1120-1121.158>

12. Ivon A.I., Kolbunov V.R., Chernenko I.M. Conductivity stabilization by metal and oxide additives in ceramics on the basis of VO_2 and glass $V_2O_5-P_2O_5$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005, vol. 351, iss. 46–48, pp. 3649–3654. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.035>

13. Chernenko I.M., Ivon O.I., Kolbunov V.R., Oliynyk O.Yu. [Method of producing nanodispersed vanadium dioxide]. Pat. UA no. 100940, 2013, bull. 3. (Ukr)

14. Vasylenko V.Ya., Yvon A.Y., Chernenko Y.M. [Electrosynthesis of single crystals of VO_2 in oxide vanadium-phosphate melts]. *Crystallografija*, 1983, vol. 28, no 4, 830 p. (Rus)

15. Kolbunov V.R., Ivon A.I., Kunitskiy Y.A., Chernenko I.M. The influence of microstructure and phase composition of glass-ceramics in the $VO_2 - V_2O_5 - P_2O_5 - Cu_2O - SnO_2$ system on the electrical properties related to the metal-semiconductor phase transition. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, iss. 4, pp. 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.189>

Опис статті для цитування:

Колбунов В. Р., Тонкошкур О. С., Вашерук О. В. Електропровідність термочутливої склокераміки на основі нанорозмірного діоксиду ванадію. *Технологія та конструювання в електронній апаратурі*, 2022, № 1–3, с. 39–43. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.1-3.39>

Cite the article as:

Kolbunov V. R., Tonkoshkur O. S., Vasheruk O.V. Electrical conductivity of thermosensitive glass-ceramics based on nanosized vanadium dioxide. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2022, no. 1–3, pp. 39–43. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.1-3.39>