

致谢 中国科学院物理研究所张友珑研究员为本实验提供了双色片,特此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] A. G. Yodh, H. W. K. Tom, G. D. Aumiller et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **B8**(1991), 1663.
- [2] A. Seilmeier, H. J. Hübner, G. Abstreiter et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987) 1345.
- [3] M. Woerner, T. Elsaesser, W. Kaiser, *Phys. Rev. B*, **41**(1990), 5463.
- [4] 崔大复、张杰, *物理*, **23**(1994) 173.
- [5] T. Elsaesser, A. Seilmeier, W. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 383.
- [6] H. J. Bakker, J. T. M. Kennis, H. J. Kop et al., *Opt. Commun.*, **86**(1991), 58.
- [7] Y. X. Fan, R. C. Eckardt, R. L. Beyer, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 315.
- [8] G. D. Boyd, H. Kasper, J. H. McFee, *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-7**(1971), 563.

热敏半导体陶瓷阻温特性的调整原理及方法研究*

何自由 梁俊文 王恩光

(华中理工大学固体电子学系, 武汉 430074)

摘 要 如何有效地调整热敏半导体陶瓷的阻温特性, 是实际工作中的一大难题. 文章从固体材料结构缺陷理论的角度讨论了热敏半导体陶瓷的调阻原理及方法. 实践表明, 这些理论及方法是行之有效的.

关键词 热敏半导体陶瓷, 阻温特性, 调阻原理

1 前言

使用具有负温度系数(NTC)热敏电阻的一类汽车感温塞, 由于不同车型的仪表设计参数的差异, 虽然都有负指数变化的温度关系, 但是不具通用性. 在引进汽车感温塞国产化系列研究中, 如何有效地调整阻温特性, 确实是一大难题. 因为它不仅要求合适的室温阻值, 更要求在规定的温度范围内具有合适的阻温特性. 与阻温特性相联系的电导率 $\sigma = ne\mu = \sigma_0 e^{-B/T}$ 是具有负温度系数的指数曲线(式中 n , e , μ 分别代表载流子浓度、电荷及迁移率, σ_0 为与载流子浓度有关的常数, B 为材料常数, T 为绝对温度). 按照固体材料理论, 氧化物半导体陶瓷是通过控制化学计量比偏离的程度来控制其半导体性能的. 例如, 在烧结时, 如果氧过剩, 很大可能引起金属离子的空位. 因为金属离子带正电

荷, 氧离子带负电荷, 所以金属离子缺位时, 空格点周围氧离子的负电荷得不到抵消, 将形成负电中心. 为了满足电中性的要求, 导致近邻氧离子变价而产生空穴被负电中心所束缚. 可以想象, 在空穴附近的价带电子只要获得很小的能量就可以填充到这些空穴中去, 使 O^- 氧离子重新变为 O^{2-} 氧离子. 这就是说, 当出现金属空格点时, 将在靠近价带顶上边形成受主能级. 如果氧不足, 可能产生氧离子空格点或金属填隙离子. 这两种可能情况都会在这些缺陷周围产生过剩电子, 它被其正电中心所束缚, 即在导带下面形成施主能级. 一般来说, 这些受主能级和施主能级的电离能都很小, 往往在室温范围就已基本上全部电离, 即载流子浓度 n 对温度的依赖性不大. 很明显, 上述电导率的指数关系不是来自载流子浓度 n 随温度指数变化, 而是来自载流子的迁移率 μ 随温度的指数变化. 这一

* 1995年1月9日收到初稿, 1995年3月13日收到修改稿.

点可以从著名的爱因斯坦关系 $\frac{\mu}{D} = \frac{q^*}{k_B T}$ 看得很清楚(式中扩散系数 D 是随温度指数变化的, q^* 为载流子电荷量, k_B 为玻耳兹曼常数)。然而, 在热敏半导体陶瓷中, 载流子受电离杂质、晶格振动、晶粒边界等散射中心强烈的散射, 实际的迁移率很小。因此, NTC 热敏电阻的阻温特性的调整比想象中的困难得多。虽然也有一些资料^[1-3]涉及到了调阻问题, 但都讲得相当简略, 而阻温特性如何调整则未见报道。本文从固体材料结构缺陷理论的角度, 讨论了 NTC 热敏电阻阻温特性的调整原理及方法。实践表明, 这些原理及方法是行之有效的。

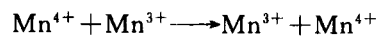
2 调阻原理及方法分析

NTC 热敏半导体陶瓷的电阻率 $\rho = \rho_0 e^{B/T}$ 。不难看出, 材料常数 B 决定着 $\ln \rho - 1/T$ 关系中直线的斜率; 而纵轴上的截距 $\ln \rho_0$ 与载流子浓度有关, 对阻温特性的升降有明显的影响。由于载流子浓度并非与温度完全无关, 因而它或多或少地影响着材料的热敏性能。

NTC 热敏半导体陶瓷属于含一种或多种过渡族元素的尖晶石型 ($A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$) 氧化物。(这里 A^{2+} , B^{3+} 代表两种不同化合价的金属离子)。根据前人的经验, 只有反尖晶石 [$B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O_4^{2-}$] 和半反尖晶石 [$(A_r^{2+}B_r^{3+})(A_r^{2+}B_r^{3+})O_4^{2-}$] 型是良好的半导体, 而正尖晶石型 [$A^{2+}(B^{3+}B^{3+})O_4^{2-}$] 是绝缘体。根据微观分析知道, 不同的金属离子有不同的占位趋势。例如, 在含 Mn 的三元系化合物中, Mn^{3+} 离子优先占据氧八面体 B 位; Co^{2+} 主要占据氧四面体 A 位; Cu^{2+} 虽然主要占 A 位, 但也有一定几率占据 B 位, Cu^{2+} 在占据 B 位的同时, 往往造成 Mn^{3+} 的缺位; Ni^{2+} 主要占据 B 位, 它还能将 Mn^{3+} 离子从 B 位驱赶到 A 位。由化学分析知道, Mn 离子最易变价, 而 Cu, Co, Ni 离子不易变价, 一般保持二价阳离子的形式。因此, 利用阳离子的占位优势和它的变价特

性, 控制半反尖晶石中的反向比 χ , 就能达到调整室温阻值的目的。

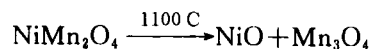
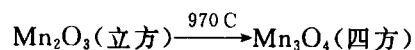
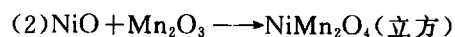
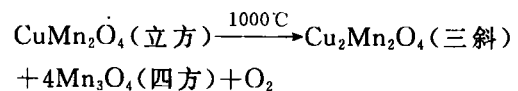
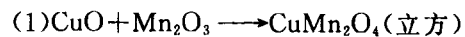
材料常数 B 主要由载流子运动的激活能 $\Delta E = k_B T$ 决定, 其中 k_B 为玻耳兹曼常数, ΔE 主要取决于载流子在良导电相中运动的难易程度以及良导电相和非良导电相之间的相界势垒。按照 NTC 半导体陶瓷目前公认的导电机理, 载流子在良导电相中的运动主要取决于



这类价键交换的过程。实现这种价键交换, 一是必须有可以变价的异价离子, 二是两种异价的阳离子必须同时存在于 B 位。这是因为 B—B 距离为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ (a 为晶格常数), 比 A—A 距离

$\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 短, 最易实现电子交换。最有力的证据是, 正尖晶石中 B 位全是三价离子, 无法进行电子交换, 因而是绝缘体。半反尖晶石中 B 位异价离子数目不等, 因而电导率比全反尖晶石低。

良导电相与非良导电相之间的相界势垒是客观存在的, 它与某些可逆的化学反应和晶型转变有密切的关系。例如,



因此, 实验中很难获得单一的良好导电相, 而多数情况下都是良导电相与非良导电相的固溶体。即使像 $CuMn_2O_4$ ($a = 8.28 \text{ \AA}$) 和 $MnCo_2O_4$ ($a = 8.268 \text{ \AA}$) 这样的良导电相能够很好地固溶在一起, 但由于它们的电阻率不等, 它们之间仍然存在着一定的相界势垒。我们利用某些可逆的化学反应和晶型转变, 仔细控制烧结过程, 并在合适的条件下进行热处理, 改善材料的微观结构, 改变相的比例及相界状况, 就可以达到调整

阻温特性的目的。

3 实验结果

3.1 材料组成对电参数的影响

我们在综合考虑上述原则的基础上进行配方设计,采用常规的陶瓷工艺对含 Mn 三元系进行了大量的实验研究。我们把样品作成直径为 5 mm 的片状,在恒温油槽中测出 25 °C 和 85 °C 时的电阻值 R_{25} 和 R_{85} ,再换算成相应的

电参数,典型的结果如表 1 所示。

由表 1 可见,在三种不同的材料系列中,以 Mn-Co-Cu 系的电参数随成分变化最为明显,即实现调阻较为容易。

大量实验还表明,在 Mn-Co-Cu 系材料的一个特定配方中,适当增加 Cu 的含量,阻值将下降;适当增加 Co 的含量或掺少量 Al 离子等,则阻值明显上升;如果外加 1% 的 Ni_2O_3 , B 值将下降 100 左右。

表 1 典型实验数据表

		MnNiCo 系		MnCoCu 系					MnNiCu 系	
原子 百分比 (at%)	Mn	58.4	65.5	56.4	57.9	58.6	58.9	63.1	82.5	84.4
	Ni	29.1	24.0	—	—	—	—	—	16.5	15.0
	Co	12.5	10.5	40.6	39.1	40.8	40.8	31.2	—	—
	Cu	—	—	3.0	3.0	0.6	0.3	5.7	1.0	0.6
阻值比 $r = \frac{R_{25}}{R_{85}}$		7.5	7.1	8.8	10.4	10.1	12.6	8.8	9.3	9.8
$B(K)$		3585	3484	3872	4162	4105	4500	3830	3961	4061
$\sigma \times 10^{-3} (\Omega \cdot cm^{-1})$		0.94	1.1	1.6	0.35	1.9	0.93	0.37	0.3	0.28
σ_0		165	127	682	407	1796	3352	1421	180	235
$\Delta E(eV)$		0.31	0.31	0.33	0.36	0.35	0.39	0.33	0.34	0.35

3.2 热处理对阻温特性的影响

我们将 Mn-Co-Cu 系一个配方制成的直径为 7 mm 的样品 40 只分为 8 组,每组 5 只,在不同温度下保温 5 min,进行空气淬火,然后在室温(14 °C)下测出淬火前后各组阻值的平均值 \bar{R}_i ,得到图 1 所示的结果。由图 1 可见,电阻

值随淬火温度的变化较敏感,而且几乎是连续可调的。

我们再将上述 8 组样品置于恒温油槽中,在 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C 下测出各组阻值的平均值 \bar{R}_i ,得到不同淬火温度下的平均阻温特性如图 2 所示。

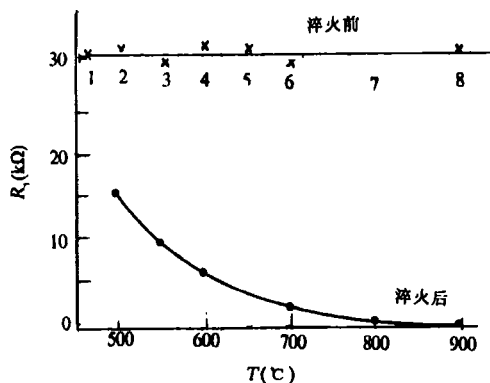


图 1 淬火前后样品组平均阻值的比较

由图 2 可见,在这单对数温度曲线 $\ln \bar{R}_i - \frac{1}{T}$ 上,几乎都为平行的直线。淬火温度越低,直线性越好。随着淬火温度的升高,阻值分散性变大,阻温特性的高温端逐渐偏离直线越远,斜率略微变大。

我们对 Mn-Co-Cu 系另一配方制成的直径为 4.2 mm 的一批样品(室温阻值 12 kΩ 左右, $B \approx 4100$),在 800 °C 下保温 5 min 淬火,结果阻值普遍低于 2 kΩ, B 值降为 3700 左右。然后在 700 °C 下保温 1 h,再随炉冷却,结果阻值及 B 值基本上全部复原,可见这种热处理具有可物理

逆性质.

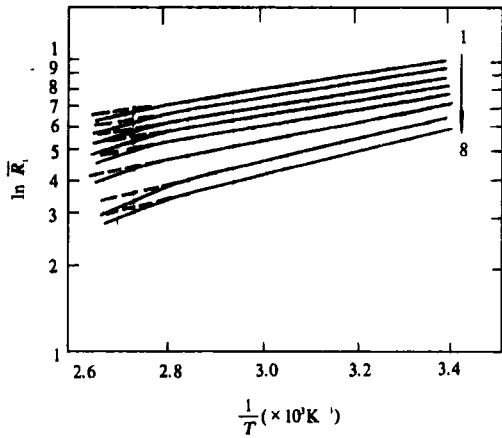


图 2 不同淬火温度下的平均阻温特性的比较

4 分析讨论

NTC 热敏电阻的电导率与成分比例、烧制温度、保温时间、烧制气氛、降温速度及热处理工艺都有密切的关系. NTC 热敏电阻的导电机制是不同价态的阳离子共存于尖晶石 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ 结构的 B 位. 利用阳离子的占位优势和它的变价特性, 改变尖晶石相中离子的分布, 或者利用某些可逆的化学反应和晶型转变, 进行热处理, 改善材料的微观结构, 这些方法确实可以获得不同电阻率和不同电阻温度系数的 NTC 热敏电阻, 达到调整阻温特性的目的.

Mn-Co-Cu 系易于调阻的可能原因是: 首先, 从样品材料的组成来看, $MnCo_2O_4$ ($a = 8.268 \text{ \AA}$, $\sigma_{25} = 10^{-3} - 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 $CuMn_2O_4$ ($a = 8.28 \text{ \AA}$, $\sigma_{25} = 10^{-1} - 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 晶格常数相近, 能够很好地固溶在一起. 然而 σ_{25} 相差 2—3 个量级, 前者的 ΔE 又比后者大, 导致电参数变化大. 根据许多实验资料, 对 Cu-Mn 二元系, 当 Mn 含量 $> 50 \text{ at}\%$ 时, 即开始生成 Mn_3O_4 (四方) 与 $CuMn_2O_4$ (立方) 的固溶体; 对 Co-Mn 二元系, 当 Mn 含量 $> 45 \text{ at}\%$ 时, 即开始生成 $MnCo_2O_4$ (立方) 与 $CoMn_2O_4$ (四方) 的固溶体, Mn $> 60 \text{ at}\%$ 后,

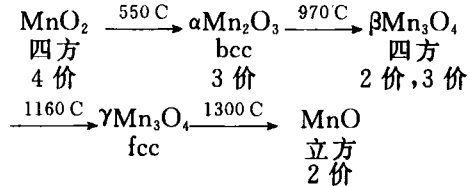
25 卷(1996)第 3 期

在四方尖晶石中又固溶 Mn_3O_4 , 导致相界状况变化大.

其次, Cu 离子的引入, 在尖晶石结构的 B 位中同时存在 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} , 由于不存在 Cu^{3+} , 因此 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} 之间难以进行电子交换. 目前公认的看法是, 其中可能存在 Mn^{3+} 缺位, 一个 Mn^{3+} 缺位就可使三个 $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$, 这就意味着缺陷浓度增加, 电子交换过程加强, 因而电参数变化显著.

从微观上看, Mn-Co-Cu 系阻值随热处理条件比较敏感的可能原因是:

(1) 来自 Mn 离子的易变价特性. 众所周知,



显而易见, 在 $550^\circ C$ 左右淬火, 最易实现 $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ 的价键交换, 使结构中的离子反向比例得到改变. 到 $970^\circ C$ 左右, 虽然离子反向比例继续发生变化, 但结构形态也随之变化, 导致载流子的散射状况变化, 因而使阻温特性的高温端的斜率受到影响.

(2) 来自 Mn ($3d^5 4s^2$), Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$), Cu ($3d^{10} 4s^1$) 这种特殊的电子组态及其能带结构. 这些元素由于外层电子数不同, 作为载流子散射中心引起的散射几率将有很大差异. 这些元素的 s 能带很宽, 上带边很高, 能级密度小, 可容电子少; d 带则较 s 带低, 能级密度大, 可容电子多. Cu 原子比 Co, Ni 原子电子数多, 而 s 层电子半满, d 层电子全满, 所以电子被散射到 d 带的可能性就比 Co, Ni 小得多, 因而这些元素组成不同的材料系, 载流子的散射情况不一样, 因而电阻率及其阻温特性的可调性不一样.

一般说来, 高温烧成的 NTC 热敏半导体陶瓷材料常具有尖晶石结构和变价金属氧化物所形成的固溶体. 这种组织结构在一定的热处理条件下有明显的可逆特性. 当从高温快速淬火时, 可以基本保持高温相. 这时, 导电良好的尖

晶石相如 CuMn_2O_4 ($\sigma_{20} \approx 1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), MnCo_2O_4 ($\sigma_{20} \approx 1.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 CoMn_2O_4 ($\sigma_{20} \approx 3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 等及其固溶体是主要晶相, 阻值较低. 如果从高温缓慢冷却, 则固溶体可能分解成多种氧化物, 这些导电不良的氧化物对尖晶石相起着包围和分隔的作用, 使阻值增高. 应当指出, 当热处理温度不太高时, 往往只能改变材料表层附近晶界氧的吸附或吸收情况, 并不改变其原来的结构. 但经过时间较长时, 氧也可能与某些晶粒表层作用, 形成相当薄的氧吸附层. 由于它们的电阻率跟晶

粒不同, 因而也可起到调阻的作用. 虽然对调阻的微观过程认识还很不充分, 但通过不同温度和不同冷却速度来改变固溶体中尖晶石和变价金属氧化物之间的比例和分布状况, 确实是实现阻温特性调整的有效方法.

参 考 文 献

- [1] J. M. Zurbuchen and D. A. Case, *Temperature*, 5 (1982), 889.
- [2] 孙鸿涛、武明堂, 传感技术学报, No. 1(1990), 41.
- [3] 莫以豪、李标荣、周国良, 半导体陶瓷及其敏感元件, 上海科学技术出版社, (1983), 177-252.

晶体中杂质—配体距离的谱学研究*

郑文琛

(四川联合大学材料科学系, 成都 610064)

摘 要 评述了测定掺杂晶体中杂质-配体距离的几种谱学方法, 重点介绍了其中的光谱学和磁共振方法.

关键词 杂质-配体距离, 光谱, 电子顺磁共振谱, 电子-核双共振谱

晶体材料中的杂质离子对材料的性能有很大的影响, 例如激光晶体、发光晶体和光折变晶体等功能材料的重要性能就与掺入这些晶体的过渡金属或稀土金属离子杂质密切相关. 为了深入研究杂质离子对材料性能的影响, 我们需要了解这些杂质离子在晶体中的占位情况、价态、配位数、局部对称性以及杂质与周围离子的距离(即杂质-配体距 R_I). 在上述这些微观信息中, 相对而言, 杂质-配体距离的测定要更困难一些. 人们早就认识到, 杂质-配体距离不能靠简单地将杂质离子半径和配体离子半径相加来得到, 因为同样的杂质-配体组合在不同的基质晶体会使晶体具有不同的性能. 典型的例子是红宝石和祖母绿宝石, 尽管它们都具有相同的杂质-配体基团 (CrO_6)⁹⁻, 但它们的颜色却很不相同. 这是由于杂质-配体距离在两种基

质晶体中并不一样, 造成 Cr^{3+} 离子杂质受到的晶体场强度也不相同所致. 鉴于杂质离子的离子半径和电荷等性质常常不同于它所替代的晶体离子, 当杂质离子进入晶体后, 在杂质离子附近会出现局部的晶格弛豫, 因此, 杂质-配体距离也不会等于纯晶体中的阳离子-配体距离. 作为一种近似, 在有的文献中, 人们将杂质-配体距离写作

$$R_I = R_H + \frac{1}{2}(r_I - r_H), \quad (1)$$

这里, R_H 是基质晶体的阳离子-配体距离, r_I 和 r_H 分别是杂质和晶体中阳离子的离子半径. 显然, 这是一种既考虑了杂质离子性质, 又考虑了基质晶体影响的公式, 其可靠性还有待于实验

* 1994 年 11 月 21 日收到初稿, 1995 年 2 月 2 日收到修改稿.