

文章编号: CN31-1363(2000)01-0093-04

# 热分解氧化反应对 $\text{TiO}_2$ 电容压敏电阻器性能的影响

罗建军, 方湘怡, 武明堂

(西安交通大学电信学院, 西安 710049)

**摘 要:** 研究了具有热分解氧化反应的  $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  等的一类氧化物对  $\text{TiO}_2$  压敏电阻器性能的影响, 采用  $C-V$  分析、 $I-V$  测量和介电测量等实验手段, 分析了它们的作用机理。结果发现, 在晶界处发生的热分解氧化反应能增加界面态密度, 提高晶界势垒高度, 从而改善  $\text{TiO}_2$  电容压敏电阻器的非线性性能。

**关 键 词:**  $\text{TiO}_2$  电容压敏电阻器;  $\text{CuO}$ ;  $\text{MnO}_2$ ; 晶界势垒

**中图分类号:** T 722 **文献标识码:** A

## 1 引言

$\text{TiO}_2$  电容压敏电阻材料具有较低的压敏电压和较高的介电常数, 在中低压电子设备的过电压保护、消噪、耐浪涌等多方面有着广泛的用途。它在低压范围内可以起到  $\text{ZnO}$  压敏电阻所不能的双重作用, 同时它的生产工艺简单, 成本低, 性能上完全可以替代  $\text{SrTiO}_3$  系压敏电阻, 故而在近年来成为一种很有发展前景的复合功能材料。

本文在实验研究的基础上, 着重讨论了能在烧结过程中发生热分解氧化反应的氧化物添加剂 (如  $\text{CuO}$  及  $\text{MnO}_2$ ) 对  $\text{TiO}_2$  电容压敏复合功能材料的影响, 并从理论上对它们的作用机理进行了分析。

## 2 实验

实验样品的原料采用分析纯的氧化物, 其配比为:  $\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3=97.8:0.7:1:0.5$  (mol%), 再分别加入适量的  $\text{CuO}$  或  $\text{MnO}_2$ , 采取典型的陶瓷工艺来烧制试样, 其烧结温度选择为  $1300^\circ\text{C}$ ; 保温时间为 2h。样品的压敏电压测试采用 HY2732B 型压敏电阻器直流参数测试仪; 电容量的测量采用 LCR 测试仪, 工作频率为 1kHz;  $C-V$  特性采用 HP4192A 低频阻抗分析仪进行测试, 工作频率为 5Hz~13MHz。

## 3 结果和讨论

压敏电阻所利用的是电子陶瓷的晶界效应, 依据双肖特基势垒模型, 晶粒之间存在晶界势垒。由文献<sup>[1]</sup>可知:

$$\alpha = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{m\epsilon_0\epsilon}}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{N_d}} \frac{U}{(1+U/\phi)^{3/2}} \quad (1)$$

收稿日期: 1999-03-01, 收到修改稿日期: 1999-04-23

基金项目: 国家自然科学基金 (59672019) 资助项目

作者简介: 罗建军, 男, 1970 年生, 博士研究生, 讲师

$$C = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon N_d}{2\phi}} \quad (2)$$

其中  $\alpha$  是材料的非线性系数,  $\phi$  是晶界势垒,  $N_d$  是晶粒中的施主浓度,  $\epsilon$  是材料的介电常数,  $U$  是元件两端外加电压,  $C$  是元件的电容.

所以要获得较好的非线性特性, 就要设法获得具有良好压敏电阻特性的晶界. 最普遍的方法是采用添加半径较大的低价粒子 (如  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  等) 使之偏析于晶界形成受主型绝缘层<sup>[2,3]</sup>, 另外是基于晶界的扩散率较之晶粒的大得多的实验现象, 采用退火等工艺, 使空气中的氧气沿晶界扩散, 形成一个薄氧化层或氧气吸附层, 达到增强界面态密度、提高势垒高度的目的.

在实验中还发现存在一类氧化物 (如  $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  等), 它们可在烧结过程中发生化学反应, 释放出  $\text{O}_2$ , 从而使界面态密度得以增加, 达到提高晶界势垒高度的目的.

### 3.1 CuO

当压敏电阻器两端施加电压时, 其电容与电压的关系式<sup>[4]</sup>

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon N_d}(\phi + V) \quad (3)$$

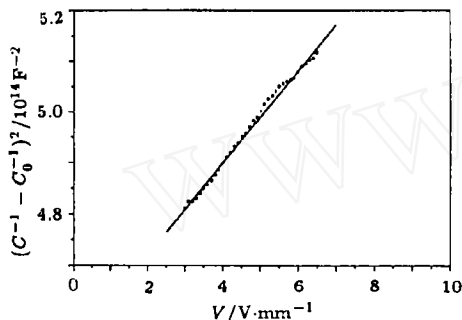


图 1 掺杂 CuO 0.15% 的样品的  $C-V$  特性曲线

Fig. 1  $C-V$  characteristics of 0.15mol% CuO-doped samples

其中  $C_0$  和  $C$  是当外加电压为 0 和  $V$  时, 材料中每个晶粒晶界单元所存在的电容值,  $\epsilon$  是材料的介电常数,  $\phi$  是晶界势垒,  $N_d$  是晶粒中的施主浓度.

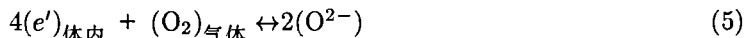
图 1 是掺 CuO 0.15% 的样品的  $C-V$  特性曲线, 其中的直线部分是计算机采用最小二乘法拟合出来的. 结合图 1, 由 (3) 式可相应求出其  $\phi=0.52\text{eV}$ ,  $N_d=3.72\times 10^{25}/\text{m}^3$ , 与未掺杂 CuO ( $\phi=0.23\text{eV}$ )<sup>[5]</sup> 的相比, 可见晶界势垒显著提高.

由此可见, 掺杂 CuO 确能使晶界势垒提高, 究其原因是, 由于在晶界处发生了热分解氧化反应而使界面态密度增大.

$\text{CuO}$  是一种黑色单斜晶体, 在高温下烧结时会分解, 生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 有



反应所生成的  $\text{Cu}^+$  具有较大的半径, 它避免了与  $\text{TiO}_2$  的固溶, 从而不会造成受主掺杂; 同时反应所产生的氧气是一种电负型很强的气体, 它能在  $\text{TiO}_2$  晶粒表面产生化学吸附而从晶粒中获得电子形成界面态, 其过程如下<sup>[6]</sup>



这将使界面态密度大大增加, 最终导致了势垒高度的提高.

图 2 是掺 CuO 后, 压敏电压、非线性系数及表观介电常数的变化规律, 可以看到非线性系数、压敏电压随 CuO 含量的增加都在不断增大, 特别是在超过 0.1mol% 的掺杂量后,

压敏电压开始大幅度的提高。

压敏电压增大的原因可以从两方面来解释, 这一方面是由于势垒升高的结果, 另一方面则是由于掺杂可引起材料的晶粒大小发生变化, 对于 CuO 和 MnO<sub>2</sub> 而言, 随着掺杂量的增大, 其总的趋势是使晶粒不断变小<sup>[7]</sup>, 从而使元件内单位厚度的晶界数增多, 造成总的电阻增大; 同时掺杂过量所形成的 Cu<sub>2</sub>O 也会固溶到晶粒中使半导化有所损失, 不过因为 Cu<sup>+</sup> 半径较大, 对于低掺杂, 该因素并不很显著。

势垒与晶粒大小亦造成了表观介电常数的迅速下降。

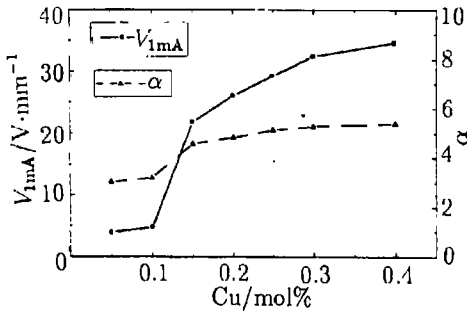


图 2(a) CuO 含量对  $\alpha$  和  $V_{1mA}$  的影响

Fig. 2(a)  $\alpha$  and  $V_{1mA}$  vs the content of CuO dopant

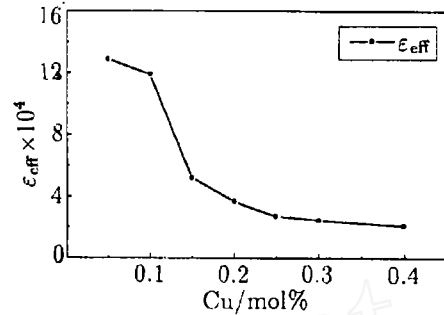


图 2(b) CuO 含量对示在介电常数的影响

Fig. 2(b)  $\epsilon_{eff}$  vs the content of CuO dopant

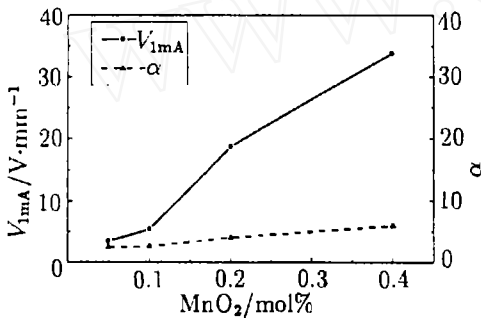


图 3(a) MnO<sub>2</sub> 含量对  $\alpha$  和  $V_{1mA}$  的影响

Fig. 3(a)  $\alpha$  and  $V_{1mA}$  vs the content of MnO<sub>2</sub> dopant

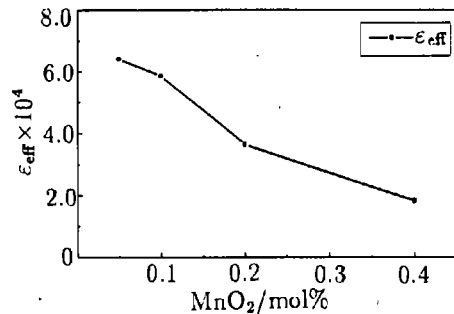
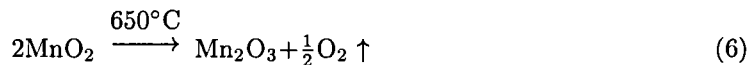


图 3(b) MnO<sub>2</sub> 含量对示在介电常数的影响

Fig. 3(b)  $\epsilon_{eff}$  vs the content of MnO<sub>2</sub> dopant

### 3.2 MnO<sub>2</sub>

MnO<sub>2</sub> 具有与 CuO 相类似的性质, 它在高温下烧结时, 也会发生分解反应, 产生氧气, 有



同时, 偏析在晶界的 Mn<sup>4+</sup>、Mn<sup>3+</sup> 还容易从晶粒中得到电子。



对势垒高度的提高也有好处,但特别要指出的是,图3掺 $\text{MnO}_2$ 的实验结果,随着 $\text{MnO}_2$ 含量的增加,压敏电压和非线性系数都增加,这和上面的理论分析结果是一致的.由于 $\text{MnO}_2$ 同 $\text{TiO}_2$ 一样都具有金红石结构,且 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 与 $\text{Ti}^{4+}$ 的离子半径比较相近,所以 $\text{MnO}_2$ 很容易固溶到 $\text{TiO}_2$ 中,而且在晶粒中 $\text{MnO}_2$ 发生分解反应,生成 $\text{O}_2$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{O}_2$ 会在材料晶粒中产生次晶界, $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 则替代 $\text{Ti}^{4+}$ 离子形成受主替代,破坏了晶粒的半导化,使材料的综合电性能变坏,如图3就反映了掺 $\text{MnO}_2$ 的结果.所以要制造掺 $\text{MnO}_2$ 的压敏器件,就需要采用添加剂预烧、溶液浸渍等特殊的工艺,尽量避免 $\text{MnO}_2$ 在晶粒中的固溶.

## 4 结论

$\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 等可以发生热分解氧化反应,作为添加剂,在烧结过程中会释放出电负型很强的 $\text{O}_2$ ,它能在 $\text{TiO}_2$ 晶粒表面产生化学吸附,使界面态密度得到增加,从而造成晶界势垒的升高.

## 参考文献:

- [1] 邱碧秀. 电子陶瓷材料. 中国台湾:世界图书出版社, 1990. 209-213.
- [2] Yan M F, Rhodes W W. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40** (6): 536-537.
- [3] 罗建军等. 西安交通大学学报, 1997, **31** (9) 62-66.
- [4] MuKae K, Tsuda K, Nagasawa I. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50** (6): 4475-4476.
- [5] 张 卫.  $\text{TiO}_2$  电容压敏复合功能材料的研究. 西安交通大学硕士论文. 西安交通大学电气工程系, 1993.
- [6] 莫以豪等. 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海:科技出版社, 1983, 126.
- [7] 罗建军.  $\text{TiO}_2$  电容-压敏复合功能材料研究, 西安交通大学硕士论文. 西安交通大学电子系, 1997.

## Effect of Thermal Decomposition Accompanying With Oxidation on $\text{TiO}_2$ Capacitor-varistor Ceramics

LUO Jian-Jun, FANG Xiang-Yi, WU Ming-Tang

(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The influence of oxide such as  $\text{CuO}$  and  $\text{MnO}_2$  which have the character of decomposition accompanying with oxidation on the  $\text{TiO}_2$  capacitor-varistor ceramics was studied. Based on the results of  $C-V$  analysis,  $I-V$  analysis and dielectric measurements, their working mechanism was analyzed. The results show that the decomposition accompanying with oxidation is useful for increasing the surface state density and the height of grain-boundary barrier, and therefore improves the nonlinear property of  $\text{TiO}_2$  capacitor-varistor ceramics.

**Key words**  $\text{TiO}_2$  capacitor-varistor ceramics;  $\text{CuO}$ ;  $\text{MnO}_2$ ; grain-boundary barrier