

材料科学丛书

半导体陶瓷及其敏感元件

莫以豪 李标荣 周国良 编著 上海科学技术出版社

4.82



封面设计 卜允台

半导体陶瓷及其敏感元件

莫以豪 李标荣 周国良 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 11.25 字数 293,000

1983 年 10 月第 1 版 1983 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—8,000

统一书号: 15119 2284 定价: (科四)1.65 元

内 容 简 介

本书较全面地介绍了半导体陶瓷及其有关敏感元件的基本知识。从陶瓷中发生的各种电子过程出发,论述了陶瓷的半导化过程及其敏感机理。着重论述了压敏、负特性及正特性热敏、气敏、湿敏及光敏六种半导瓷及其应用。对每一类敏感半导瓷,又分别从成分、结构、工艺、敏感机理、适用场合及电路举例等方面进行了介绍,为敏感陶瓷及其元件的制造、改性及应用提供了必要的理论基础。

本书可供从事材料科学、电工、电子、仪表、自动化等方面工作的中、高级科技人员参考,也可供高等院校《电子材料及元件》等专业高年级学生参考。

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

主任委员 周志宏

无机非金属材料方面

主任委员 严东生

高分子材料方面

主任委员 钱宝钧

委 员(以姓氏笔划为序)

委 员(以姓氏笔划为序)

委 员(以姓氏笔划为序)

马龙翔 王之玺
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
孙德和 许顺生
李 薰 李恒德
汪 显 沈华生
吴自良 杨尚灼
陈新民 杜鹤桂
张文奇 张沛霖
邹元炳 邵象华
周行健 周宗祥
周惠久 郁国城
林栋梁 柯 俊
胡为柏 钱临照
徐采栋 徐祖耀
郭可信 顾翼东
黄培云 傅元庆
蒋导江 童光照
葛庭燧 谭庆麟
魏寿昆

丁子上
干福熹
江作昭
苏 锵
吴中伟
张绶庆
袁润章
盛绪敏
黄蕴元
程继健

于 翹
王孟钟
方柏容
孙书棋
吴人洁
吴祥龙
李世璠
范 棠
张承琦
姚锡福
徐 僖
钱人元
郭钟福
姜书城

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面,还是在人民生活方面,材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入,以及与材料有关的基础学科的日益发展,对材料的内在规律有了进一步了解,对各类材料的共性初步得到了科学的抽象,从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律,它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学,与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础,而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看,材料科学的发展大致有下列几方面的趋势:

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良,在结构材料中所占的位置日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用,集成电路的发展,红外、激光和超导材料的发现和应用,使功能材料犹如异军突起,建立奇功。

(3) 在新能源材料方面,随着太阳能的利用,磁流体发电等的进展,出现了各种换能和储能材料,并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求,包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、韧化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用,使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能,例如玻璃态金属、超低温下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺,提高质量,改进设计,更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面,非晶态,原子象,固态中的杂质与缺陷,一维与二维结构,非平衡态,相变的微观机制,变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域,探索性研究正日益活跃。

人们期望,对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在1978~1985年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论,总结研究成果并扩大其工程应用,以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平,我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会,由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面,选题包括材料科学的基础理论,研究方法和测试技术,研究成果,以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者,共同策进本丛书的编辑、出版工作,努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

前 言

半导体陶瓷是近二十年来发展起来的新型电子陶瓷,就其成分、原料及工艺而论,和常规电子陶瓷并无根本差别。运用近代半导体理论将陶瓷加以彻底改性后,可获得一系列具有敏感性能的特种陶瓷,在理论上也形成了一门崭新的富有生命力的科学分支,已受到国防、科技、工农业、特别是材料科学等有关部门的极大重视。

本书介绍各类敏感陶瓷的半导化过程,陶瓷结构中的各种杂质、缺陷对电子电导过程及敏感机理的作用。力图说明各类敏感陶瓷的微观结构与宏观特性之间的关系,为读者在敏感陶瓷及其元件的制造、改性及应用方面打下必要基础。

本书由莫以豪主编并编写第一、四、五、七章,周国良编写第二、三章,李标荣编写第六章并负责审阅全书。

将各种半导体陶瓷及其敏感元件归纳到同一系统中加以叙述是一种新的尝试,缺点错误及其它不妥之处,恳请广大读者指正。

编 者

1982年10月

目 录

《材料科学丛书》编辑委员会

《材料科学丛书》序

前言

第一章 半导瓷及其物理基础

- § 1-1 什么是半导体陶瓷 1
- § 1-2 半导瓷的半导化过程——化学计量比偏离和杂质缺陷 5
- § 1-3 点缺陷理论 11
- § 1-4 半导瓷的晶粒间界 32

第二章 含钛半导瓷及其应用

- § 2-1 钛酸钡的铁电性 41
- § 2-2 钛酸钡中的缺陷模型 44
- § 2-3 钛酸钡半导瓷烧结过程对电性能的影响 58
- § 2-4 钛酸钡陶瓷 PTC 热敏电阻器 67
- § 2-5 钛酸钡陶瓷 PTC 效应的理论解释 78
- § 2-6 钛酸钡陶瓷 PTC 热敏电阻器的应用 91
- § 2-7 含钛半导瓷边界层电容器 101

第三章 氧化锌半导瓷及其应用

- § 3-1 氧化锌半导瓷的电导率 120
- § 3-2 氧化锌压敏电阻器 133
- § 3-3 非欧姆氧化锌半导瓷的显微结构和导电机理 149
- § 3-4 $I-V$ 特性曲线的蜕变 158

§ 3-5	氧化锌压敏电阻器的应用	165
-------	-------------------	-----

第四章 负温度系数(NTC)热敏半导瓷及其应用

§ 4-1	NTC 热敏半导瓷概述	177
§ 4-2	NTC 热敏半导瓷的导电机理	179
§ 4-3	各种 NTC 热敏半导瓷材料	189
§ 4-4	NTC 热敏电阻的制造工艺	230
§ 4-5	NTC 热敏电阻的基本特性	238
§ 4-6	NTC 热敏电阻的应用	252

第五章 气敏半导瓷及其应用

§ 5-1	气敏半导体概述	261
§ 5-2	气敏半导体材料的能带结构及导电机理	265
§ 5-3	气敏半导瓷材料的吸附机理与催化机理	269
§ 5-4	几种常见的气敏半导瓷材料	273
§ 5-5	气敏元件的应用与发展前景	277

第六章 湿敏半导瓷及其应用

§ 6-1	湿度及其感测	283
§ 6-2	湿敏电阻的主要功能与特性指标	284
§ 6-3	湿敏半导瓷的典型特性	286
§ 6-4	湿敏半导瓷的电子过程与湿敏机理	289
§ 6-5	典型陶瓷湿敏元件	300
§ 6-6	半导瓷湿敏元件之应用	313

第七章 光敏半导瓷及其应用

§ 7-1	光电效应的一般概念	322
§ 7-2	半导瓷光电导器件——光敏电阻器	324
§ 7-3	半导瓷光生伏特器件——陶瓷太阳能电池	341

第一章 半导瓷及其物理基础

§ 1-1 什么是半导体陶瓷

半导体陶瓷,简称半导瓷,就是使用陶瓷工艺制成的具有半导体特性的材料。有一种传统的观点,认为半导体材料大半是单晶材料,只有“复杂”的单晶工艺才能保证半导体材料的优越性能;而“简易”的陶瓷工艺对材料的半导体特性是不易保证的。还有另一种传统观点,认为作为电子材料的陶瓷,其优越性能之一就是具有优良的绝缘性。不管装置瓷也好,电容瓷也好,都要求有高的绝缘性。因此在生产中防止材料的半导体化,往往成为提高电子陶瓷质量的一项重要技术措施。所以把陶瓷工艺和半导体特性结合起来,使陶瓷半导体化,似乎是难以理解的。但是,正是由于陶瓷工艺与半导体特性这种奇妙的结合,才促成了半导瓷材料近年来的蓬勃发展,成为电子陶瓷材料中一个富有生命力的新分支。

半导体材料的导电性能介乎金属与绝缘体之间,其电导率约在 $10^{-10} \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 之间,而且其电导率受外界条件如温度、光照、电场、气氛、湿度等影响可能发生显著的变化。由于半导体材料这种特性,使得它可以把外界物理量的变化转变为便于处理的电信号,从而制成各种用途的传感器件。这种半导体传感器比其它材料制成的同样器件要灵敏得多。举例来说,用铂丝或其它金属丝制成的热敏电阻其电阻温度系数在 $0.4\%/^{\circ}\text{C}$ 以下;而使用氧化物半导体陶瓷制成的 NTC 热敏电阻,其电阻温度系数高达 $-2 \sim -6\%/^{\circ}\text{C}$ 或更高。因此,使用半导瓷材料制成的敏感元件所具有的灵敏度高、结构简单、使用方便、价格便宜等优点远非其它材料所能及。当然,半导体单晶也有这种对外界物理变化的某些敏感性,但单晶产品的制备要比陶瓷困难和复杂得多,特别是大块单

晶的制备更为困难。因此单晶材料无论在品种上或几何尺寸上都要受到很大的限制,远不如陶瓷材料的品种繁多,方便易得;同时单晶材料价格昂贵,又限制了它的使用范围。因此,到目前为止大部分的半导体敏感元件都是采用半导体陶瓷材料制成的,只有在那些要求比较特殊,陶瓷材料暂时还不能取代单晶材料的领域中才不得不继续使用单晶材料。例如力敏元件和磁敏元件就是如此。但是,随着半导瓷技术的发展,它的性能在不断地提高,用途也在不断地扩大。由于半导体陶瓷多晶结构的固有特点,在某些方面它还具有单晶材料所不可能具有的独特性能。例如 ZnO 半导瓷制成的压敏电阻器,用作高压稳压或浪涌吸收器时,可以用于很高的电压,且工作电压可通过元件尺寸来调整,这是单晶材料难以做到的。又例如 BaTiO₃ 半导瓷用作正温度系数热敏电阻器,在 20~30°C 的狭窄温区内,电阻率变化可达六、七个数量级之多。这种电阻率异常的特性来源于晶界层的作用,因此也是 BaTiO₃ 单晶所不可能具有的。由此可见,在半导体敏感元件的领域中,陶瓷材料和单晶材料是各有特长,互为补充的。由于半导瓷材料工艺简单、制作方便,因此用途更广、产量更多、价格更低、实用价值更大。

从敏感元件这一应用领域来看,半导体陶瓷有下面五方面的用途:

一、热敏元件

当外界温度变化时,半导瓷热敏元件的电阻呈现各种方式的变化,可以用作各式各样的热敏元件。图 1-1-1 表示热敏半导瓷的各种阻温特性^[1],还示出金属(铂电阻)的阻温特性以示比较。

在图 1-1-1 中,1 为铂电阻。2 为 NTC 电阻,即普通的负温度系数热敏电阻,它的材料主要是一些过渡金属氧化物半导瓷。3 为 C.T.R. 电阻,即具有临界温度的负温度系数热敏电阻,它的主要材料是 VO₂ 并添加一些其它的金属氧化物。4A 和 4B 为 PTC 电阻,即具有正温度系数的热敏电阻,它的主要材料是掺杂的

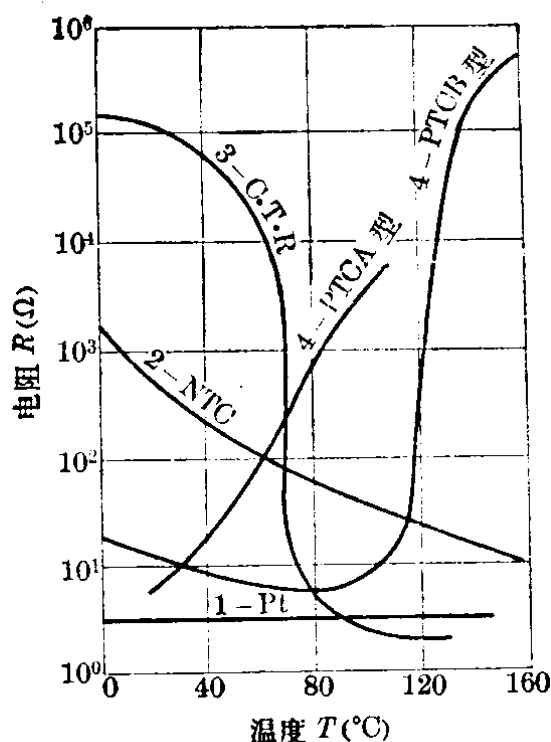


图 1-1-1 四种不同类型热敏电阻器的阻温特性曲线

BaTiO₃ 半导瓷。由图可见，对不同的半导瓷材料，其阻温特性也有很大的不同。

二、压敏元件

当加在半导瓷压敏元件两端的电压变化时，其电流也会相应变化，这就是元件的伏安特性。如果外加电压低于某一临界值，则

压敏元件呈高阻态且其伏安特性是线性的；但当外加电压超过某一临界值时，其伏安特性就转变为非线性，电压稍有增加，电流就陡然增加达几个数量级之多。这种特性，称为压敏特性，它可用公式表示如下：

$$I = (V/C)^\alpha \quad (1-1-1)$$

式中， I 为电流， V 为电压， C 为常数， α 称为非线性系数。由式可见， α 越大，非线性越显

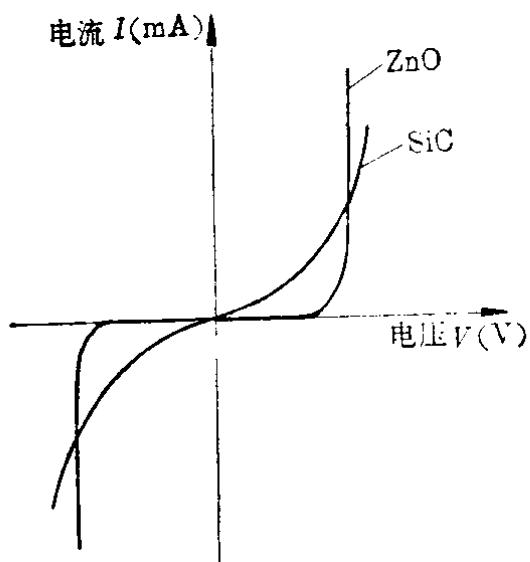


图 1-1-2 ZnO 和 SiC 压敏电阻器伏安特性曲线比较图

著，压敏特性越好。ZnO 半导瓷有优异的压敏特性，其 α 值可高达 50 以上，比传统的 SiC 半导瓷压敏电阻 ($\alpha \approx 2 \sim 8$) 更高。在图 1-1-2 中，对 ZnO 和 SiC 压敏电阻器的伏安特性曲线作了比较。

由图可见，ZnO 压敏电阻器的伏安特性曲线要比 SiC 的陡峭得多，这种优越的压敏特性使得 ZnO 压敏电阻器在浪涌吸收、高压稳压、超导移能、无间隙避雷器等方面获得了广泛的应用。

三、光敏元件

当光照照射到半导瓷光敏元件表面时，由于产生光激发载流子，使元件的电导增加，称为光电导效应。利用光电导效应可制成光敏电阻器。由典型的半导瓷光敏材料多晶 CdS 制成的两种型号的光敏电阻器的光谱特性示于图 1-1-3。

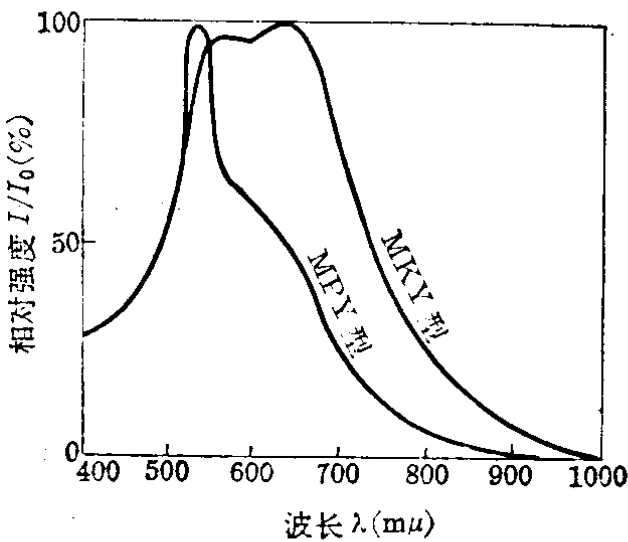


图 1-1-3 大功率 (MPY 型) 和高灵敏度 (MKY 型) CdS 光敏电阻器的光谱特性

由图可见，CdS 光敏电阻器对可见光有良好的光谱响应，使得这种光敏元件能广泛用在自动控制装置中作光开关之用。

由图可见，CdS 光敏电阻器对可见光有良好的光谱响应，使得这种光敏元件能广泛用在自动控制装置中作光开关之用。

四、气敏元件

在半导瓷气敏元件所处的环境气氛中通入被检测的气体，当其浓度达到一定值时，由于表面的气体吸附，引起其电导率的变化，利用这种电信号，可以对不同气体进行检漏、防灾报警及测量。

半导瓷气敏材料多数是氧化物材料，种类很多，常用的有 SnO_2 、ZnO 等。

五、湿敏元件

半导瓷湿敏元件的作用机理与气敏元件相似，也是利用表面吸附所引起的电导率变化来获得有用信号的。但半导瓷湿敏元件对水气特别敏感，因此适于用作湿度的测量和控制。

半导瓷湿敏材料品种也很多，大多数也是氧化物材料。如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Si}-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2-\text{MgCrO}_3$ 等。

半导瓷材料除了敏感元件这一主要应用领域以外，还有一些其它用途：例如 BaTiO_3 系半导瓷除可制造 PTC 电阻器以外，还可以制造边界层电容器；又如 CdS 半导瓷除可用来制造光敏电阻器以外，还可以制造太阳能电池。有关这些用途本书将在后面的具体章节中适当介绍。

半导瓷的用途和它的物理性质有着密切的关系，本书先介绍半导瓷材料的有关物理基础知识；然后对各种半导瓷材料的性能和用途进行介绍；由于 BaTiO_3 等含钛半导瓷与一般的半导瓷热敏材料在结构、性能、用途等方面都有其独特之处，故另辟一章介绍。

陶瓷材料具有多晶结构的特点，这就使得半导瓷的性能受到各种各样因素的影响。例如：主晶相的成分和结构、化学计量比偏离的程度、杂质的作用、晶界层的影响等都会对其性能产生重大的影响。本章将首先介绍半导瓷半导化的两个主要因素——化学计量比偏离和杂质缺陷；然后介绍研究其导电性能的半定量理论——点缺陷理论；最后介绍晶粒间界及其对电性能的影响。

§ 1-2 半导瓷的半导化过程——化学 计量比偏离和杂质缺陷

半导瓷绝大部分是由各种氧化物组成的，本章将以氧化物半导瓷来说明其半导化过程。由于这些氧化物多数具有比较宽的禁

带宽度(通常 $E_g \geq 3\text{eV}$), 在常温下它们都是绝缘体, 要使它们形成半导体就得有一个半导化的过程。所谓半导化, 是指在禁带中形成施主能级或受主能级。一般说来, 这些施主能级多数是靠近导带底的, 而受主能级多数是靠近价带顶的。换句话说就是它们的电离能一般比较小, 在室温下就可以受到热激发产生导电载流子, 从而形成半导体。附加能级的产生主要有两个途径: 不含杂的氧化物主要通过化学计量比偏离来形成; 而含杂的氧化物附加能级的形成还与杂质缺陷有关^[2]。

一、化学计量比偏离

半导瓷的制备通常都要经过高温烧结的阶段, 在高温条件下如果烧结气氛中含氧量较高, 则在氧分压超过某一临界值时气相中的氧将向瓷体内部扩散, 在达到气-固平衡时就会在晶体中产生超过化学计量比的氧过剩。在晶格中这种氧过剩将通过金属离子空格点或形成填隙氧离子表现出来。使用统计热力学的方法可以证明: 在不同温度下热平衡的缺陷浓度是不同的。因此在降温时部分过量氧可能从晶粒内部通过扩散作用回到气相中去。但事实上降温后建立热平衡的时间要比高温时长得多, 因此在高温热平衡态所产生的氧过剩可能在降温时大部分被保留下来, 从而使最终产品显著地偏离严格的化学计量比。以 MO 型氧化物为例, 其分子式将由 MO 转变为 MO_{1+x} , 式中下标 x 表示化学计量比偏离的程度。

同理, 如果烧结气氛中的氧分压低于某一临界值, 则晶粒内部的氧将向外界扩散而产生氧不足, 而在冷却过程中在高温热平衡状态下产生的氧不足也会保留下来, 这样所造成的化学计量比偏离将使氧化物 MO 的分子式变为 MO_{1-x} 。

当氧化物存在化学计量比偏离时, 晶体内部将形成空格点或填隙原子, 这种缺陷称为固有原子缺陷, 由此将产生相应的能带畸变。下面以 MO 型氧化物为例示意说明由于氧过剩及氧不足所引起的一维原子缺陷及其能带畸变^[3]。

1.1 由于氧过剩而产生的固有原子缺陷

假定在氧化物晶体中，金属原子和氧原子是以离子状态相结合的。对于 MO 型氧化物，金属离子的晶格位置数目与氧离子的晶格位置数目是相等的。因此，当氧化物 MO_{1+x} 中金属离子和氧离子分别填充到各自的晶格位置中时，会产生氧晶格位置不足。这时将出现两种可能：一种可能是多余的氧离子填充到晶格的间隙位置中去，形成填隙氧离子；另一种可能是氧离子仍然填充到氧晶格位置中去，于是就出现了金属晶格位置的相对过剩，形成金属离子空格点。因为氧离子半径一般比金属离子半径大，形成填隙氧离子所需要的能量要比形成金属离子空格点所需要的能量大得多，因而出现填隙氧离子的几率很小，可以忽略不计，而只考虑金属空格点的情况。

现在来讨论形成金属离子空格点时能带的畸变。在理想的无缺陷氧化物晶体中，价带是全满的而导带是全空的，中间隔着一定宽度的禁带。由于晶体势场是严格地周期性的，因而晶体中的电子势能也是周期性地改变的，图 1-2-1 表示氧化物晶体的能带图及晶体中电子势能的周期性改变。

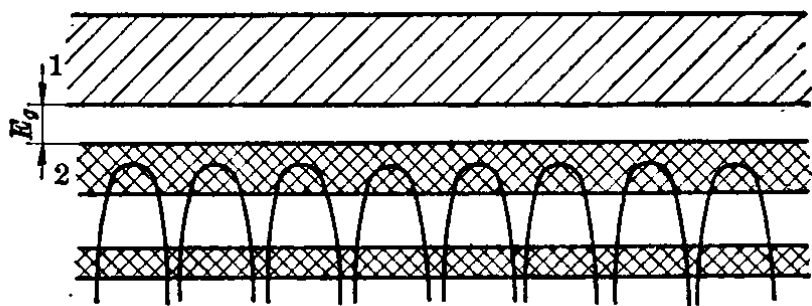


图 1-2-1 在晶体中的周期势能和能带模型

1—导带，2—价带， E_g —禁带

在氧化物晶体 MO 中，金属离子带正电荷，氧离子带负电荷，金属离子位于氧离子多面体的中心，正负电荷正好互相抵消。因此，当移走一个金属离子时，在空格点周围氧离子的负电荷得不到抵消，就形成了负电中心。为了满足电中性的要求，导致了近邻两个 O^{2-} 离子转变为 O^- 离子而产生两个空穴，这两个空穴被负电

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空穴中去，使 O^- 离子重新变为 O^{2-} 离子。这就说明了空穴的能级位于禁带中略高于价带顶的位置；也就是说，当出现金属离子空格点时，在禁带附近出现了附加能级，它的位置靠近价带顶上边，可以接受电子，称为受主能级。在绝对零度时，所有价电子全部填充到下面的价带，受主能级是空着的。在较高的温度下，由于热激发，价带的电子可以跃迁到受主能级去，这种跃迁使价带产生空穴。在电场作用下，价带中的空穴可以在晶

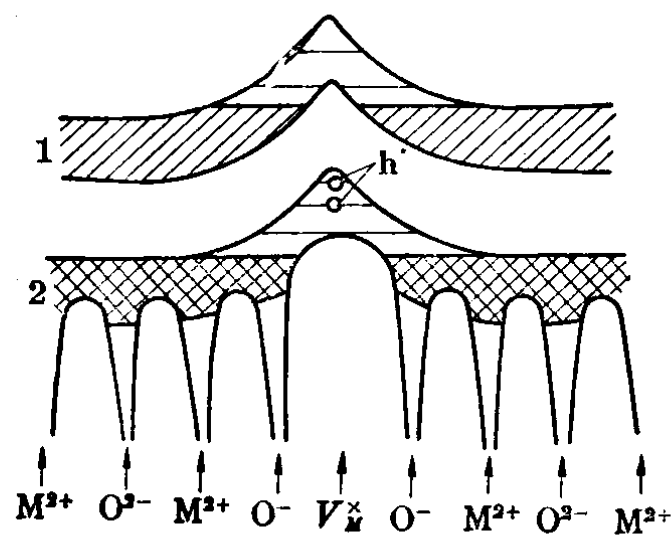


图 1-2-2 在晶体 MO 中金属离子空格点邻近的周期势能和能带的畸变
1—导带，2—价带， h^+ —位于受主能级的空穴， $V_M^{\times}$ —金属离子空格点

体内沿电场方向作漂移运动，产生漂移电流，对电导作出贡献。金属离子空格点产生的能带畸变模型示于图 1-2-2。

1.2 由于氧不足而产生的固有原子缺陷

如果 MO 型氧化物因为氧不足而生成 MO_{1-x} 时，则由于氧晶格位置过剩而出现两种可能性：一种是产生氧离子空格点，另一种是产生填隙金属离子。这两种可能情况都会在晶格周围中产生过剩的电子。这些过剩的电子为氧空格点或填隙金属离子形成的正电中心所束缚，处于一种弱束缚状态，在导带下面形成了施主能级。在通常状态下施主能级到导带底的距离是比较小的，即使在常温下也可能把施主能级的大部分电子激发到导带去参加导电，称为施主电离。图 1-2-3 和图 1-2-4 分别示出了填隙一价金属离子和氧空格点存在时能带畸变的情况。

在氧化物半导瓷的制备过程中，通过控制化学计量比偏离的程度来控制其半导化以获得所需的电性能是可能的。例如在氧气中烧结可以造成氧过剩，在氮气或氢气中烧结可以产生氧不足。