

# V-P-Fe系 CTR 的导电模型

王 惠<sup>1</sup>, 甘朝钦<sup>2</sup>, 吴宗汉<sup>2</sup>, 张明德<sup>2</sup>

(1 南京师范大学 电气与自动化工程学院, 江苏 南京 210042

2 东南大学 物理系, 江苏 南京 210096)

[摘要] 从微观方面分析 V-P-Fe 系 CTR 组份中  $\text{VO}_2$  与相变的关系、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与杂质缺陷、 $\text{P}_2\text{O}_5$  与晶粒体的形成, 并论述 3 种材料所形成固溶体的导电特性, 即晶粒体的电特性和粒界的电特性. 另一方面, 通过透射电镜晶相图和扫描电镜形貌图的分析, 同样可得出 CTR 半导体是由晶粒体 ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 和粒界 (晶粒间界) 构成, 其导电模型是: 晶粒体-粒界模型. 利用该模型对 V-P-Fe 系 CTR 样品的实测阻温特性曲线进行分析, 晶粒体阻值具有临界特征, 且在高温态呈金属性, 在低温态成为半导体, 而粒界的导电则采取“电势垒模式”.

[关键词] 临界特性, 阻温特性, 晶粒体, 粒界

[中图分类号] O471.4 [文献标识码] A, [文章编号] 1672-1292(2005)04-0001-03

## The Electric Conduction Model of V-P-Fe CTR

WANG Hui<sup>1</sup>, GAN Chaoqin<sup>2</sup>, WU Zonghan<sup>2</sup>, ZHANG Mingde<sup>2</sup>

(1 School of Electrical and Automation Engineering Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210042, China

2 Department of Physics Southeast University, Jiangsu Nanjing 210096, China)

**Abstract** The paper analyzes from a microscopic perspective the relationship between  $\text{VO}_2$  and phase change  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and impurity flaw,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and crystal grain formation in the V-P-Fe CTR composition, elaborates the electricity conductive characteristic of three kinds of materials forming the solid solution. On the other hand, crystal-grain electricity characteristic and grain-boundary of electricity characteristic can also be obtained by means of the transmission electron crystal phase diagram and chart analysis of the scanning electron mirror appearance. The deduction that CTR semiconductor porekin is crystal-grain ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) and grain-boundary composition could be inferred. Its electric conduction model is Crystal-grain-grain-boundary of model. This model is used to analyze the resistance-temperature characteristic curve of the CTR sample. The resistance of the crystal-grain has the critical characteristic, appears to be metal at high temperature and semiconductor at low temperature, while the conducting mechanism of the grain-boundary can be required as “the model of potential barrier”.

**Key words** critical characteristic; the characteristic of resistance-temperature; crystal-grain; grain-boundary

## 0 引言

作者研制<sup>[1]</sup>的 V-P-Fe 系 CTR (Critical Temperature Resistor) 是由 3 种氧化物: 五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、五氧化二磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 和三氧化二铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 按一定比例混合并经高温烧结后制成的、具有临界特性的负电阻温度系数热敏电阻. 其电阻在 (临界) 温度  $t_c$  附近阻值突变, 如图 1 所示.

从材料上看, V-P-Fe 系 CTR 和其它 CTR 类似, 是一种具有临界特性的负电阻温度系数的多晶

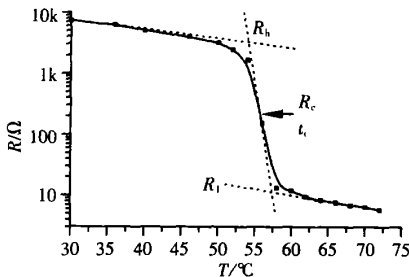


图 1 CTR 阻温特性实测曲线

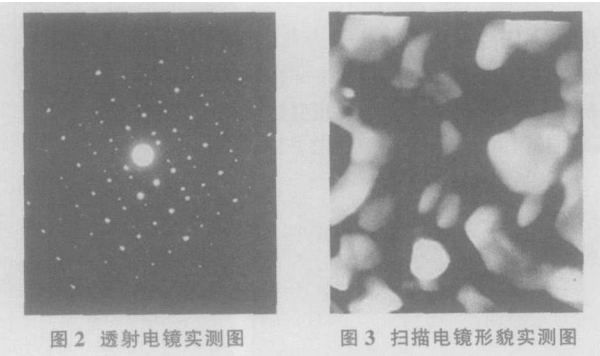
收稿日期: 2005-05-30

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目 (02KJD510011).

作者简介: 王 惠 (1971-), 讲师, 主要从事传感器的研究与开发. E-mail wh@nsgk.net

半导体陶瓷材料.

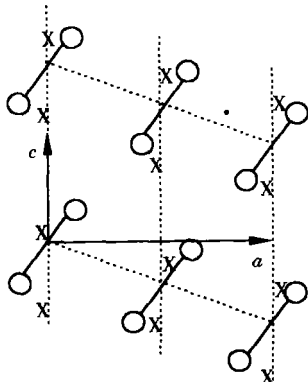
CTR 的晶相属尖晶石类结构和金属氧化物所形成的固溶体. 尖晶石电导率高, 而固溶体电导率低且结构复杂. 通过透射电镜晶相分析 (如图 2 所示) 和扫描电镜形貌分析 (如图 3 所示), 作者认为, CTR 半导体是由晶粒体 ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 和粒界 (晶粒间界) 构成, 其导电模型是: 晶粒体-粒界模型.



# 1 晶粒体各组份微观分析

## 1.1 $\text{VO}_2$ 与相变

在制备 CTR 的烧结过程中,  $\text{V}_2\text{O}_5$  被部分还原为  $\text{VO}_2$  形成  $\text{VO}_2$  微晶. 在不同温度下  $\text{VO}_2$  其晶系是不同的<sup>[2]</sup>, 在 340K 以上时,  $\text{VO}_2$  单晶是规则的四方晶系金红石结构, 当温度降至 340K 以下时,  $\text{VO}_2$  的晶格发生畸变, 转变为单斜结构,  $\text{V}^{4+}$  离子的位置沿直于 C 轴的方向发生偏移, 如图 4 所示.  $\text{V}^{4+}$  离子处在金红石结构中的氧八面体中心, 在晶格场的作用下  $\text{V}^{4+}$  的外层电子在不同方向受到  $\text{O}^{2-}$  离子的静电力不同而产生偏移, 在沿  $\text{V}-\text{O}$  键的轴向上, 电子受到  $\text{O}^{2-}$  离子静电排斥力最大; 在其它方向上所受的静电力就相应小一些.  $\text{V}^{4+}$  产生偏移后由于静电力的改变将促使其 3d 带产生分裂出现新的禁带, 从而导致  $\text{VO}_2$  由导体转变为半导

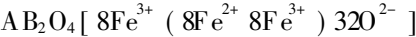


X:高温相, 在 c 轴方向离子间距是相等的;  
O:低温相, 在 c 轴方向上两个离子间距是不等的.  
图 4 金红石结构的  $\text{V}_4$  在  $a, c$  面的投影

体. 即  $\text{VO}_2$  在特定温度 (340K) 附近发生相变, 具有临界特性.

## 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与杂质缺陷

在制造 CTR 的过程中, 经过烧结,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  被还原成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是反尖晶石结构氧化物, 其结构分子式可表示为:



其晶胞中包括 8 个  $\text{Fe}^{2+}$  离子, 16 个  $\text{Fe}^{3+}$  离子和 32 个  $\text{O}^{2-}$  离子. 其结构如图 5 所示.

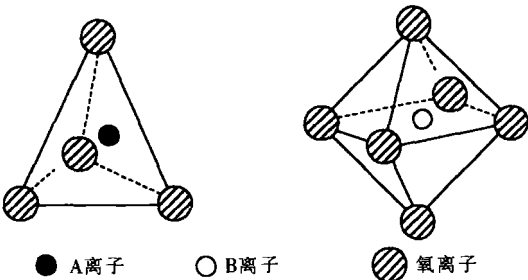


图 5 金属离子在氧离子间隙的位置

由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的反尖晶石结构, 在同样的八面体间隙中同时排列着同一元素的异价阳离子, 在这些离子之间可以进行电子交换. 在电场作用下, 这种统计性的电子交换就获得了方向性, 从而形成电流<sup>[3]</sup>. 即: 电子通过从带 2 个阳电的离子  $\text{Fe}^{2+}$  上跃迁到带 3 个阳电的离子  $\text{Fe}^{3+}$  上去的方式交换电子位置:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ .

以后电子又由另一个带两个阳电的离子跃迁到它所留下的位置. 如此继续下去而形成导电电流.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  其作用除了在烧结时与  $\text{P}_2\text{O}_5$  一起形成玻璃相, 把  $\text{VO}_2$  微晶粘结起来, 起稳定性作用外, 主要是以杂质身份出现的. 当  $\text{VO}_2$  晶体中因溶入不同化学成分的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  时, 必然会有些“杂质离子” $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  取代原有  $\text{V}^{4+}$  离子的晶格位置, 它就成为低价替位杂质离子, 这样一个掺杂离子与原有  $\text{VO}_2$  晶格比较呈现有效负电荷, 形成负电中心. 它可以把一个或两个空穴束缚在它的周围, 从而在禁带中形成受主能级, 替位固溶体也就成为半导体. 这样看来, 杂质离子  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  的介入, 似乎对晶粒体的导电极不利, 甚至有可能使之难以导电. 而实际并非如此, 虽然  $\text{VO}_2$  中杂质离子  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  的介入会在禁带中形成受主能级, 但它的导电并不是由于空穴在满带中的运动, 而是由于电子在能级之间的跃迁形成的. 即采取了“跳跃式导电”方式.

禁带中受主能级的形成尽管对晶体的导电有

影响(降低其导电性能),但这种影响是较小的<sup>[2]</sup>. 因为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  本身就是电导率很高的半导体,所以,总的结果是杂质  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的掺入不仅没有降低晶粒体的导电性能,而且大大地提高了其导电性能.

### 1.3 $\text{P}_2\text{O}_5$ 与晶粒体的形成

固体  $\text{P}_2\text{O}_5$  烧结前为六方晶系,属亚稳定型. 经过烧结转变为正方晶系,烧结前和烧结后都是绝缘体.  $\text{P}_2\text{O}_5$  在 CTR 中以自身形成的玻璃相,把  $\text{VO}_2$  微晶、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  三者粘结起来形成晶粒体<sup>[3]</sup>(如图 2 所示).  $\text{P}_2\text{O}_5$  缓和了  $\text{VO}_2$  微晶的相变引起的形变,改善了晶粒体的稳定性. 在晶粒体中,  $\text{VO}_2$  微晶由于其相变的缘故,使晶粒体在高温态 ( $T > T_c$ ) 呈金属性,在低温态 ( $T < T_c$ ) 则转变为半导体(如图 1 所示).

### 1.4 化学计量比偏离

CTR 的预烧和烧结都是在弱还原气氛(氮气)中进行,因此,晶体内部的氧将向外界扩散而产生氧不足. 又因在冷却过程中采取了急冷方式,所以,在高温热平衡状态下产生的氧不足也就保留下来,最终导致 CTR 中氧化物存在化学计量比偏离;这种偏离产生的氧晶格位置过剩在晶体内部将形成氧空格点或金属填隙离子. 但无论何种情况都会在晶格周围产生过剩的电子. 这些过剩的电子为氧空格点和填隙金属离子形成的正电中心所束缚,处于一种束缚状态,在导带下面形成了施主能级. 由于施主能级到导带底的距离比较小,因此,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,产生施主电离.

## 2 晶粒体一粒界的导电模型

### 2.1 粒界的电特性

粒界对半导瓷的宏观性能有着至关重要的影响. CTR 半导瓷中,由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  浓度很高,在粒界上  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  产生的缺陷浓度将远超过  $\text{VO}_2$  本征缺陷的浓度,因而作者认为,可以忽略  $\text{VO}_2$  本征缺陷的影响,只考虑  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  所产生缺陷的作用.

$\text{VO}_2$  为  $n$  型半导体,在其中掺入受主型杂质  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  易在粒界上扩散,使得掺入的受主杂质  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  富集在粒界面上,形成过量的负电荷. 为了保持整体的电中性,将在粒界的一边产生一定深度的空间电荷层,空间电荷层的静电势  $\varphi$  和电势垒  $e\varphi$  的分布如图 6 所示.

电势垒高度与施主浓度及粒界面受主电荷密度的关系可通过求解泊松方程得到:

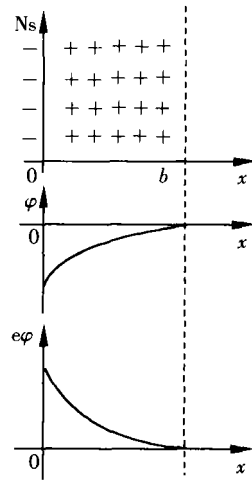


图 6 粒界的静电势与表面势垒

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

解得:

$$\varphi_0 = e\varphi_0 = \frac{e^2 n_s^2}{2\epsilon n_D} \quad (2)$$

式中,  $\varphi$  为空间电荷层的静电势,  $\phi$  为电势垒,  $\sigma$  为空间电荷密度,  $\epsilon$  为  $\text{VO}_2$  半导瓷材料的介电常数,  $n_s$  为受主浓度,  $n_D$  为施主浓度,  $e$  为电子电量.

### 2.2 晶粒体一粒界模型

由上述可知,粒界的电特性为:粒界中存在电势垒,其电势垒高度与施主浓度成反比而与受主面电荷密度的平方成正比. 在低温 ( $T < T_c$ ) 时,施主浓度虽然较大,但由于杂质浓度很高,在粒界上杂质缺陷浓度将很大,即受主面电荷密度很大;且粒界面的电势垒高度与受主面电荷密度的平方成正比. 因此这种情况下,粒界面的电势垒很高. 除少数高能电子外,绝大部电子无法越过粒界面的电势垒. 从宏观上看,就是 CTR 的电阻值很大,呈现半导体甚至绝缘体性质.

当温度升高至  $T_c$  附近时,晶粒体将由半导体向导体转变,施主浓度急剧增加,缺陷浓度仍不变. 因此,粒界面电势垒高度亦急剧下降. 宏观上,CTR 的电阻值突然猛降,出现临界特征.

当温度高于  $T_c$  时,晶粒体成为导体,粒界面电势垒高度很小(可忽略). 宏观上看,CTR 成为导体.

上面对 V-P-Fe 系 CTR 导电过程所作的解释与实测结果吻合,如图 1 所示,说明这种解释合理,也证明了文中所述晶粒体-粒界模型的合理性.

(下转第 41 页)

造成的, 因为在本例中,  $\lambda$  的估计值  $\lambda = 0.00685$ 。事实上, 假设  $\lambda$  的估计  $\lambda = 0.2$  而保持其它参数值不变, 则在  $a \in [0, 1]$  时, 最佳投放时间  $T$  的变化趋势如图 2 所示。而在实际确定最佳投放时间时, 可以根据问题的具体情况, 选择适当的权重系数  $a$ , 使得既能够保证较低的软件成本, 又能够在一定程度上控制风险。

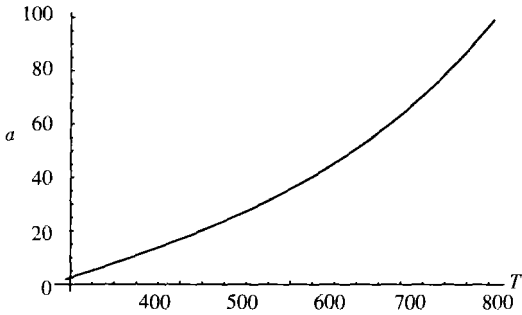


图 2 假设  $\lambda=0.2$  时, 最佳投放时间  $T$  与权重系数  $a$  的变化关系

#### [参考文献]

- [1] Buhnan H. Mathematical Methods in Risk Theory [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1970.
- [2] Dahl S R, Mallows C L. When should one stop testing software [J]. J Am Statist Assoc, 1988, 83(403): 872-879.
- [3] Jelinski Z, Moranda P B. Software reliability research [C] // Freiberger Statistical Computer Performance Evaluation. New York: Academic Press, 1972: 465-484.

- [4] Kall P, Wallace S. Stochastic Programming [M]. Chichester: Wiley, 1994.
- [5] May J, Hughes G, Lun A D. Reliability estimation from appropriate testing of plant protection software [J]. Software Eng J, 1995, 10(6): 206-218.
- [6] Morali N, Soyer R. Optimal stopping in software testing [J]. Nav Res Log, 2003, 50(1): 88-104.
- [7] Okumoto K, Goel A L. Optimal release time for software systems based on reliability and cost criteria [J]. J Systems Software, 1980, 1(4): 315-318.
- [8] Pyle D, Tumovsky S. Safety-first and expected utility maximization in mean standard deviation portfolio analysis [J]. Rev Econ and Stat, 1970, 52(1): 75-81.
- [9] Sengupta J. Safety-first rules under chance-constrained programming [J]. Operations Res, 1969, 17(1): 112-132.
- [10] Singpurwalla N D. Determining an optimal time interval for testing and debugging software [J]. IEEE Trans Software Eng, 1991, 17(4): 313-319.
- [11] Wets R. Stochastic programming solution techniques and approximation schemes [C] // Bachem A, Grotschel M, Korte B. Mathematical Programming. Berlin: Springer-Verlag, 1983: 566-603.
- [12] Yamada S, Osaki S. Optimal software release policies with simultaneous cost and reliability requirement [J]. Eur J Oper Res, 1987, 31(1): 46-51.

[责任编辑: 刘健]

(上接第 3 页)

### 3 结束语

由于目前在理论研究方面还很不够, 特别是重要的粒界效应研究方面更是如此。虽然本文中介绍了粒界的导电特性, 但它忽略了诸如偏析等许多重要因素, 粒界的结构复杂, 还有待于人们继续探究。

总之, 迄今人们对 CTR 陶瓷的认识仍只是初步的。今后应从缺陷化学、熔体化学及粒界形成的热力学方面作进一步的深入研究。在这方面理论和应用研究的进展, 将会促进我国电子陶瓷的生产和电子科学技术的进步。

#### [参考文献]

- [1] 孙健, 甘朝钦. V-P-Fe 系 CTR 的研制 [J]. 应用科学学报, 2000, 18(2): 186-188.
- [2] 莫以象, 李标荣, 周国良. 半导体陶瓷及其敏感元件 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.
- [3] 杨文, 杨邦朝. 阳离子分布对尖晶石型热敏陶瓷电性能的影响 [J]. 功能材料, 2000, 31(5): 513-515.
- [4] 刘思科. 半导体物理学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1979.
- [5] 孙生才. 常温 NTC 热敏电阻的几种材料 [J]. 传感器技术, 1991(5): 9-13.
- [6] 小西良弘, 迁改郎. 电子陶瓷基础和应用 [M]. 王兴斌, 译. 北京: 机械工业出版社, 1983.

[责任编辑: 严海琳]