

Y 掺杂钛酸钡薄膜的 Sol-Gel 法制备及 PTC 效应

龚 健¹ 符小荣² 宋世庚¹ 谭 辉¹ 陶明德¹

(1 中国科学院新疆物理研究所 乌鲁木齐 830011)

(2 中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室 上海 200050)

摘要 本文采用 Sol-Gel 法在 Pt/Ti/Si(100) 衬底上制备了 Y 掺杂半导化 BaTiD₃ 的 PTC 薄膜, 前驱物为醋酸钡、钛酸四丁酯, 溶剂体系选用乙二醇-乙二醇甲醚-甲醇-水, 添加乙酰丙酮作为螯合剂及聚乙二醇作为表面活性剂 其 *R-T* 特性转变温度约为 138 °C, 升阻比达 4 个数量级, 转变温区约 2 °C.

PACC: 7280J, 7360F, 2940, 8120

1 引言

BaTiD₃ 作为具有钙钛矿结构的铁电材料, 在许多的领域得到了广泛的应用, 如铁电、压电、热释电器件、正温度系数 PTC (Positive Temperature Coefficient) 热敏电阻等. 近年来, 随着器件的高密度、集成化和微型化的发展, BaTiD₃ 薄膜的研究及应用受到材料工作者的重视, 其制备方法也得到了充分的发展, 如溅射法^[2]、水热法^[3]、MOCVD^[4]、溶胶-凝胶法^[5-7]等. 其中, 溶胶-凝胶法因其具有高的均匀性、低热处理温度、低花费、易于控制组分等优点, 更重要的是由于与集成电路工艺的兼容且适于商业化生产, 而受到广泛关注.

有关 BaTiD₃ 薄膜的介电性质和铁电性质及其应用已有较多的研究, 但 PTC 效应的研究甚少^[8,9], 而且国内未见有此方面报道. 在传感器件微型化和集成化的趋势下, 人们对 PTC 材料提出了更高要求. 相对于块体 PTC 热敏电阻, 薄膜 PTC 热敏电阻有如电阻温度系数高、弛豫时间短等方面明显的优势. 本文采用溶胶-凝胶法制备了 Y 掺杂的 BaTiD₃ 薄膜, 测试分析了薄膜的 PTC 性能.

2 实验

将一定量的钛酸四丁酯溶于适量的乙二醇独甲醚及乙酰丙酮的溶液中, 乙酰丙酮与钛

龚 健 1973 年出生, 山东大学化学系毕业, 现为中科院新疆物理所研究生
符小荣 1970 年出生, 现为中科院上海冶金所信息功能材料国家重点实验室博士
1997-08-04 收到, 1998-02-15 定稿

酸四丁酯的摩尔比为 1 : 1, 搅拌均匀且静置数周得到稳定的 Ti 溶胶. 按 Ti 的量精确称量 Ba(Ac)₂, 保证 Ti 过量 3mol%. 加入 Y(NO₃)₃ (过量 0.3mol%) 乙醇溶液、乙二醇及水, 超声溶解, 静置得到稳定的 Ba 溶液. 将 Ba 溶液缓慢滴加到 Ti 溶液中, 搅拌 2~4h, 静置数日后用甲醇稀释, 并加入一定比例的聚乙二醇 得到稳定溶胶

首先, 在 (100) Si 片上直流溅射 Pt/Ti 制备下电极. 薄膜沉积采用匀胶法, 匀胶转速为 6000r/min, 时间 30s, 形成凝胶薄膜后, 控制热处理升降温速度, 温度变化过快易造成薄膜开裂, 尽可能将有机成分除尽, 重复该过程直至薄膜到一定厚度. 最后薄膜在空气中高温退火晶化. 然后, 真空蒸发镀 Al 作为上电极, 电极直径为 1mm.

DTA、TGA 分析在 TGA 7 仪器上进行, 用充分干燥的凝胶粉作差热及热失重分析, 实验环境为大气, 升温速率为 5 /min. 对薄膜结晶物相的分析采用 Y-2A 型 X 射线衍射仪. 电阻测量采用恒压电路^[10], 用六位半 HP34401A 多功能数字电表串联测量样品上的电流强度, 最后换算为 R-T 关系

3 BaTiO₃ 凝胶的 DTA、TGA 及 XRD 分析

图 1 是凝胶的差热与热失重图, 从 TGA 曲线看, 在前两个区间失重达 27 wt%. 对应于在差热图中在约 230 以下的区间, 凝胶里的溶剂等易挥发的有机物蒸发完全, 表现为吸热峰. 在 230~540 区间, 为金属醇盐有机成分燃烧的放热峰, 失重达 33 wt%. DTA 曲线在 540~665 区间的吸热峰可能是因为样品晶化. 在 540 以后, TGA 曲线变化平稳

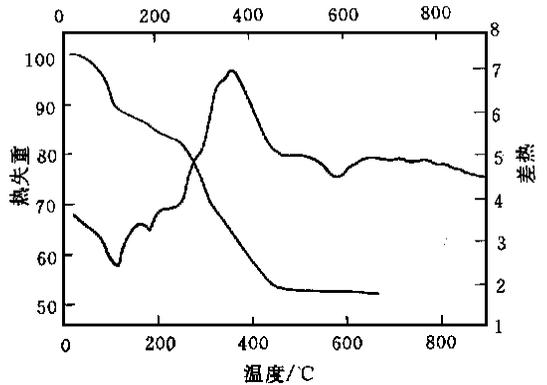


图 1 BaTiO₃ 凝胶的 DTA、TGA 曲线

图 2(a) 是薄膜经 500 烘烤 30 分钟后, 在不同温度下退火 1 小时的样品 XRD 谱. 可以看出在 650 退火已形成钙钛矿相结构, 经 800 时退火 2 小时后 (图 2(b)) 能观察到富

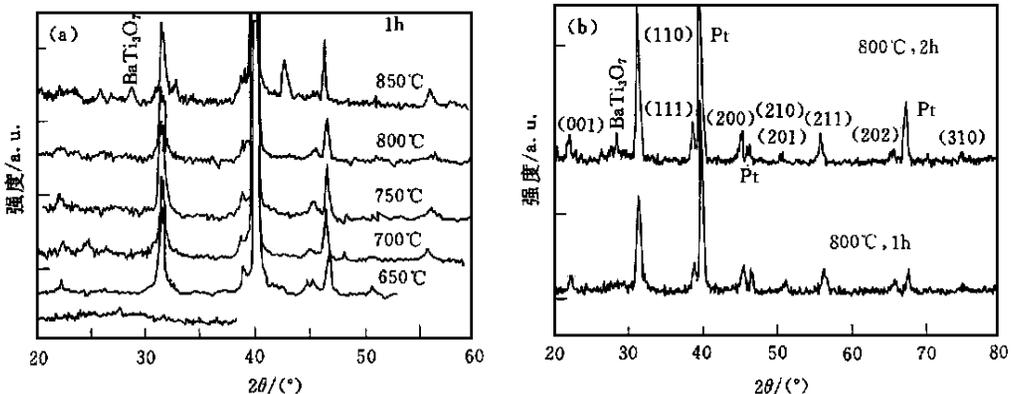


图 2 不同温度退火后 BaTiO₃ 薄膜的 X 射线衍射图

(a) 不同温度退火 1 小时 BaTiO₃ 薄膜的 X 射线衍射谱; (b) BaTiO₃ 薄膜在 800 退火 1 和 2 小时的 X 射线衍射谱

Ti相的衍射峰,而在 850 °C 退火 1 小时后就形成了富 Ti 相。富 Ti 相的形成在 PTC 效应的形成中扮演了一个重要的角色^[10,11]

4 Y 掺杂的 BaTiO₃ 薄膜的 R-T 特性

BaTiO₃ 是很好的介电材料,但在材料中引入少量的施主杂质,可使 BaTiO₃ 半导体化, Y³⁺ 与 Ba²⁺ 半径相近,能取代 Ba²⁺ 充当施主杂质,控制杂质的引入量使材料的室温电导迅速增高^[10]。基于以上的 DTA、TGA 分析,为使有机成分挥发完全,薄膜较为致密,本研究选择

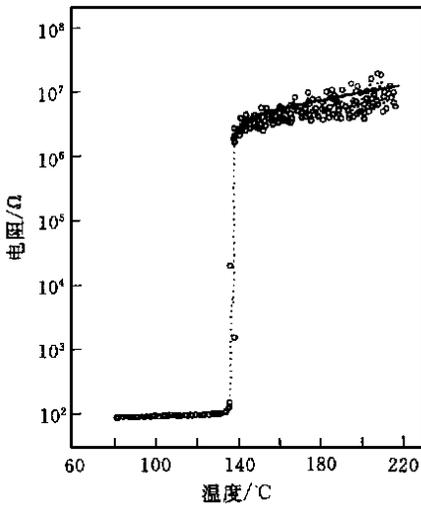


图 3 Y 掺杂 BaTiO₃ 薄膜的 R-T 特性曲线

每次匀胶后在 550 °C 热处理 30min。由 XRD 分析结果,薄膜选择以 200 °C/h 的升温速率在 850 °C 下恒温 3h,接以 100 °C/h 的速率降到室温。测量 Y 掺杂 BaTiO₃ 薄膜的 R-T 曲线如图 3 所示:薄膜匀胶 22 次,每次匀胶薄膜的厚度约增加 60~80nm^[5]。

测试样品上流过的电流,换算为电阻-温度关系。HP34401A 电表采用的 6 位半精度,曲线上波动是由于测量仪器的精度造成的。由于薄膜样品的耐压值较低,采用的是 0.3~0.5V 的恒压源,当薄膜样品的电阻迅速上升变得很大时,样品上通过的电流很小,受数字电表测量精度的限制,造成电流的波动较大。Y 掺杂不均匀及电压效应也可能是原因之一。随着电流的减小,外界对样品的干扰明显加大,也可能是造成测量曲线波动的另一个原因。由图可以看出,在较低的温度下,样品上流过的电流较大,噪音较小,曲线相对平稳,当薄膜样品上的电阻迅速上升时,曲线的波动

越来越大。测得的 R-T 曲线在 200 °C 温度范围内,电阻变化达 4 个数量级。两个上电极之间的室温电阻为 75Ω。电阻突变温区窄,温度在 138 °C 左右。这与传统的粉体 PTC 材料相比,具有升阻比较大,电阻突变温区很窄,室温电阻较小等特点,且电阻变化的温度点向高温区移动。

5 结束语

初期的研究表明, BaTiO₃ 经过 Y 施主掺杂半导体化的 PTC 薄膜, 有较高的升阻比, 突变区间较窄, 进一步通过受主掺杂, 加入 Si、Al 等改善薄膜的耐压性能, 通过调节 Pb、Sr 来移动居里点, BaTiO₃ 的 PTC 薄膜具有很大的应用前景。与粉体、厚膜对比, 在理论上的研究也是有意义的。BaTiO₃ 薄膜的半导体化研究将是一个极富活力的研究领域。

参 考 文 献

- [1] C. Feldman, Rev. Sci Instrum. , 1955, **26**: 463
- [2] K. Sreenivas, A. Mansingh and M. Sayer, J. Appl Phys , 1987, **62**: 4475
- [3] K. Kajiyoshi, N. Ishizawa and M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc , 1991, **74**: 369
- [4] L. A. Wills, B. W. Wessels, D. S. Richeson *et al* , Appl Phys Lett , 1992, **60**: 41
- [5] M. Sedlar, M. Sayer, L. Weaver, J. Sol-Gel Science and Technology, 1995, **5**: 201
- [6] Woei-Kwo Kuo, Yong-Chien Ling, J. Mater Sci , 1994, **29**: 5625
- [7] K. H. Yoon and K. S. Chung, J. Appl Phys , 1992, **72**: 5743
- [8] 薛泉林, 译, PTC 材料与应用最新专利, 电子工业部十三所, 内部资料, 1993, p58
- [9] Sugiyama Osamu, Shizuoka Ind Shizuoka Kogyo Gijutsu Senta Keakyu Hokoka 1995, **40**: 78 (Japan).
- [10] 周东祥, 龚树萍, 编著, PTC 材料及应用, 华中理工大学出版社, 1989, p196, 107, 3
- [11] Yamamoto Nobuyuki, Funtai ayobi Fummatu Takin, 1987, **34**(2): 85 (Japan).

PTC Effect of Y-Doped BaTiO₃ Thin Film Prepared by Sol-Gel Process

Gong Jian¹, Fu Xiaorong², Song Shigeng¹, Tan Hui¹, Tao Mingde¹

(1 *Xinjiang Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Urumqi 830011*)

(2 *State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy,
The Chinese Academy of Science, Shanghai 200050*)

Received 4 August 1997, revised manuscript received 15 February 1998

Abstract This paper reports the PTC effect of Y-doped BaTiO₃ thin film on Pt/Ti/Si (100) substrates by using sol-gel processes. We chose barium acetate and tetrabutyl titanate as precursors. The solvent system is ethylene glycol/methoxyethanol/methanol-water, appended acetylacetone as chelating agents and polyethylene glycol as surfactant. The *R-T* characteristic of thin film is measured. The PTC resistivity ratio is over 10⁴. The temperature of PTCR jump is about 138 °C and the temperature region is about 20 °C.

PACC: 7280J, 7360F, 2940, 8120