

文章编号:1000-582X(2006)05-0055-04

Fermi 能级钉扎理论及 ZnSnO₃ 气敏材料表面态测定^{*}

利 佳¹, 刘天模¹, 赵先锐¹, 王中长¹, 李家鸣²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030;

2. 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆 400700)

摘 要: 为了进一步研究 ZnSnO₃ 气敏半导体表面的能带结构情况和电子得失情况, 提出了 Fermi 能级钉扎理论在气敏材料开发研究中的应用. 从实验出发, 利用具有高表面态的 FeCl₂/FeCl₃ 氧化还原对测定了 ZnSnO₃ 气敏材料的表面态与表面处导带底的相对位置. 结果发现: Fermi 能级被钉扎在 ZnSnO₃ 表面处导带边 E_c 下面约 0.2 eV 处. 其值基本上不受杂质掺入比例的影响, 与掺杂剂的掺入浓度基本上无关, 与工作气氛也基本上无关. 从而从实验上验证了 Fermi 能级钉扎理论.

关键词: 费米能级; 钉扎理论; Fe²⁺/Fe³⁺ 氧化还原对; 偏锡酸锌

中图分类号: TH867

文献标识码: A

ZnSnO₃ 是一种新型的气敏材料^[1-3], 国内外对其研究还很少. 本实验室研究发现, 它是一种很好的乙醇敏感材料, 有望能成为新型的乙醇气体传感器. 然而对这种材料的表面能带情况还了解很少.

为了弄清楚 ZnSnO₃ 气敏材料表面的能带情况, 从而更好地为以后的掺杂和表面改性打下一定的基础, 笔者研究了 ZnSnO₃ 气敏材料表面的 Fermi 能级情况^[4]. 从而从 Fermi 能级和表面态上来控制这种材料的表面电子转移情况和气敏特性^[5].

笔者提出了 Fermi 能级钉扎理论在气敏材料开发研究中的应用, 设计了具有高表面态的 Fe²⁺/Fe³⁺ 氧化还原对, 从实验上验证了 Fermi 能级钉扎理论并且测定了 Fermi 能级(表面态 E_i) 的具体位置.

1 Fermi 能级钉扎理论

根据 Fermi 分布函数

$$f_E = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}, \quad (1)$$

其中 f_E 表示电子占据能量为 E 处能级附近的几率值. E = E_F 时, f_E = 1/2, 即电子占据费米能级附近的几率为 50%.

把式(1)用更方便的形式表示出来, 以表示位于一定能量为 E_i 的表面态中已占据态 n_i 与未占据态 p_i 在

平衡时之间的比值.

$$n_{i_0}/n_{p_0} = \exp[-(E_i - E_f)/kT]. \quad (2)$$

p_{i_0} = N_i - n_{i_0}, 其中 N_i 为总状态数. 这里用还原剂的表面浓度 [Red] 代表已占态浓度 n_i, 用氧化剂的表面浓度 [ox] 代表未占态浓度 p_i. 所以式(2)可以变形为:

$$E_f = E_i + kT \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]}. \quad (3)$$

由式(3)可以明显看出: 可能会导致一个被称为 Fermi 能级的“钉住”的重要现象. 如果在 n 型 ZnSnO₃ 半导体表面沉淀当量为 1 的氧化还原对, 它的每一种价态密度都是 10¹⁸ m⁻². 由于 weisz 极限, 能够输送到半导体表面的最大的电子电荷数为 10¹⁶ m⁻². 如果还原添加剂和氧化添加剂的浓度大致相等, Fermi 能级就牢固地钉在表面态能级 E_i 上. 但是如果浓度不等, 通常情况下, 由于价态密度仍然大于 10¹⁶ m⁻² 满足 weisz 极限, [Red] 和 [ox] 的值近似相等, 所以式(3)中的最后一项很小, Fermi 能级仍然钉在紧靠 E_i 的地方. 因此这样就可通过控制其中的一个来控制电子的得失.

2 实验验证

2.1 实验原理

表面态添加剂可有意或无意地用于控制表面势垒

* 收稿日期: 2006-01-08

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(8430)

作者简介: 利佳(1981-), 女, 四川成都人, 重庆大学硕士研究生, 主要从事功能材料的研究.

(固定 Fermi 能级),特别是在半导体或绝缘体方面.这里引入一种高表面态,加入化合物 FeCl_3 ,以提供 Fe^{3+} 离子作为表面态,它可以接受电子.与此同时,加入 FeCl_2 ,以提供 Fe^{2+} 离子作为表面态,它可以给电子.如式(4)所示.



这里笔者认为亚铁离子和铁离子能按氧化还原过程与半导体交换电子,应当用同一个表面态能级来描述 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} .如果表面态被电子占有,方程(4)中的表面粒子以 Fe^{2+} 存在,如果表面态未被占据,表面粒子以 Fe^{3+} 形式存在.这种表面态可称为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 表面态.

在某些情况下,测量半导体粉末压片上或半导体陶瓷的电导,可提供有关表面态能级的资料,特别是当表面态与沉积在粉末表面的添加粒子相关联时.这里取与方程(4)相关联的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 表面态.

由于对导带有 $E_c - E_f \gg kT$,对于价带有 $E_f - E_v \gg kT$,于是可以用 Boltzmann 分布来代替 Fermi 分布.

$$n = N_c \exp[-(E_c - E_f)/kT], \quad (5)$$

如图 1,在空间电荷区的附加电势为 V ,可得:

$$n = N_c \exp[-(E_c + eV - E_f)/kT], \quad (6)$$

这里 N_c 为导带有效状态密度.在表面处有:

$$n_s = N_c \exp[-(E_c + eV_s - E_f)/kT], \quad (7)$$

式(7)可变成:

$$n_s = N_c \exp[-(E_{cs} - E_f)/kT], \quad (8)$$

图中 E_{cs} 即为表面处的费米能级.

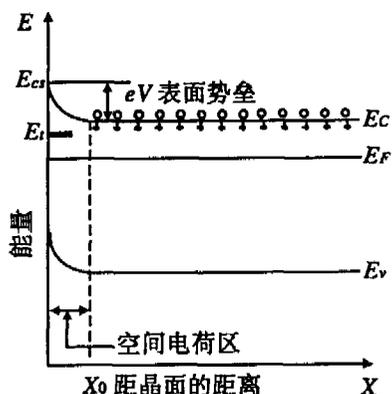


图 1 n 型半导体的双电层及能带图

在 n 型半导体中,电导常常受颗粒之间的相互接触所支配,载流子越过颗粒之间接触处表面势垒的转移,是电流的限制步骤.在 n 型半导体中,电子越过颗粒间接触处的表面势垒的速率(即电导),正比于表面导带的电子密度 n_s .结合式(8)可得:

$$G = G' f_1(A) f_2(d) N_c \exp[-(E_{cs} - E_f)/kT], \quad (9)$$

式(9)变形为:

$$G = G_0 (n_s/p_s) \exp[-(E_{cs} - E_f)/kT]. \quad (10)$$

方程(9)把电导表示为常数因子 G' 、颗粒间接触面积 A 的函数 f_1 、颗粒直径 d 的函数 f_2 及表面电子密度的乘积.如果假设这些指前因子可并为式(10)中的一个因子 G_0 并且经过一定的实验处理,假定它为常数的话,也就是说,如果认为指前因子对温度更不灵敏,在 $R \sim 1/T$ 的 Arrhenius 图上,斜率是 Fermi 能级被钉扎在导带边下面的值.

高表面态的引入,就可能使得 Δn_s 的变化对 n_s 或 p_s 的影响很小,但对 $\exp[-(E_{cs} - E_f)/kT]$ 的影响却很大.现在估计一下高表面态的上限 N_s ,在这个上限之上, $\exp[-(E_{cs} - E_f)/kT]$ 将主要受温度影响.根据式(11)^[6-7]

$$V_s = eN_s^2/2\epsilon\epsilon_0(N_d - N_a). \quad (11)$$

假设 $(N_d - N_a) = 10^{21} \text{ m}^{-3}$,介电常数为 8,当 n_s 由 0 改变到 10^{14} m^{-2} , V_s 改变小于 0.01 V,所以在室温下 ($kT = 0.025 \text{ eV}$), n_s 和 p_s 只改变了一个可忽略的量.因此,如果 N_s 为 10^{15} m^{-2} 量级或更少,在室温或更高温度下,电荷转移一起的 n_s 和 p_s 的改变远较 $\exp[-(E_{cs} - E_f)/kT]$ 为大.但是如果有意大量引入高密度表面态,即 N_s 显著大于 10^{15} m^{-2} 时, $\exp[-(E_{cs} - E_f)/kT]$ 将成为主要的变化参量.本实验就是掺入这种具有高密度表面态的 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 氧化还原对.

2.2 实验

2.2.1 传感元件的制备

将由草酸-氨水共沉淀法制备成的前驱体,在 600°C 下热处理 30 h 后得到的 ZnSnO_3 粉末分别与等量的 FeCl_2 、 FeCl_3 混合,其中 FeCl_2 和 FeCl_3 等摩尔量, FeCl_2 、 FeCl_3 分别和 ZnSnO_3 的摩尔比为 1%、5%、10%、20%、30%.此外,再分别称取不等量的 FeCl_2 、 FeCl_3 ,其中两者之比分别为 1:30、1:50、30:1、50:1 和一定量的 ZnSnO_3 混合.得到浆料,均匀涂到电极上,烘干、烧结,得到传感元件.

2.2.2 电阻测量

将得到的传感元件焊入测试板上,进行电阻测量.所有的电阻,无论是在空气中还是乙醇气氛中,均在河南汉威公司生产的 HW-30A 型气敏元件检测仪上完成.

3 实验结果及分析

3.1 等摩尔 FeCl_2 和 FeCl_3 掺杂下的 ΔE 值

将在不同工作温度下所得的 R 值对温度 T 作

Arrhenius图,在空气气氛中可得图2.在乙醇气氛中可得图3.从图2中可以看出: ΔE 大约在0.2 eV处.这说明Fermi能级被钉扎在ZnSnO₃表面处导带边 E_c 下面约0.2 eV处.从图3中可以看出: ΔE 也大约在0.2 eV处.所以等摩尔的FeCl₂、FeCl₃掺杂剂的加入比例始终没有什么影响,也就是说,其值基本上与体杂质浓度无关.而且气氛的影响对 ΔE 的影响也很小.这说明Fermi能级被牢牢地钉扎在ZnSnO₃导带边下面约0.2 eV处.

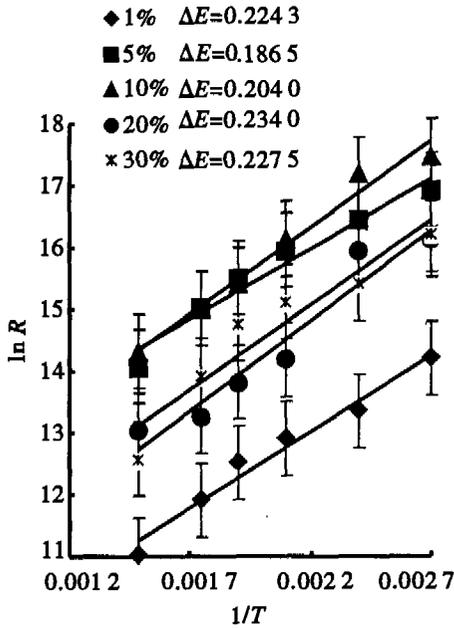


图2 不同掺杂浓度ZnSnO₃在空气下的Arrhenius图

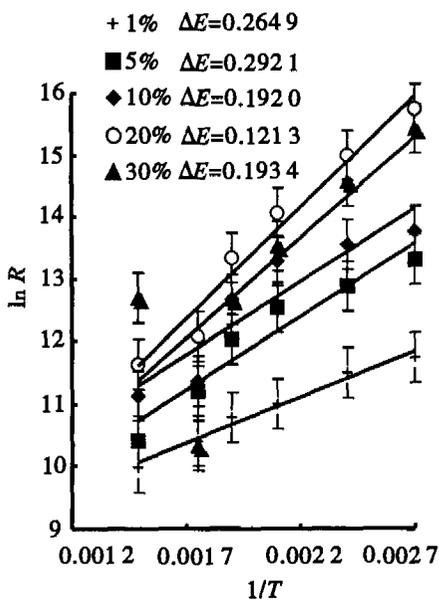


图3 不同掺杂浓度ZnSnO₃在C₂H₅OH下的Arrhenius图(乙醇浓度:4000×10⁻⁶)

3.2 不同摩尔 FeCl₂和 FeCl₃掺杂下的 ΔE 值

为了进一步了解在添加剂浓度不相等情况下的Fermi能级位置,笔者测量了在FeCl₂和FeCl₃的比例分别为1:30、30:1、50:1、1:50情况下的电阻值.对不同的工作温度在不同的气氛中作成Arrhenius图.如图4和图5所示.从图4可看出:Fermi能级还是被钉扎在ZnSnO₃表面处导带边 E_c 下面约0.2 eV处.但从图5可以看出: ΔE 有点偏离0.2 eV.其原因正在进一步研究之中.

总的来说,ZnSnO₃气敏材料的Fermi能级基本上被钉扎在ZnSnO₃导带边下面约0.2 eV处.其值基本上不受FeCl₂和FeCl₃掺入比例的影响,也与气氛基本上无关而且与添加剂的浓度也无关.从而从实验上验证了Fermi能级钉扎理论.

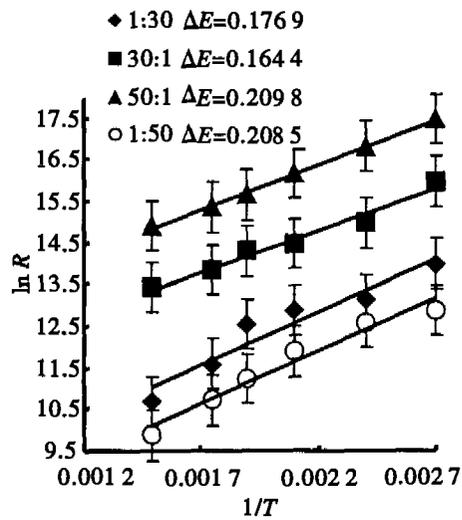


图4 不同摩尔FeCl₂和FeCl₃掺杂ZnSnO₃在空气下的Arrhenius图

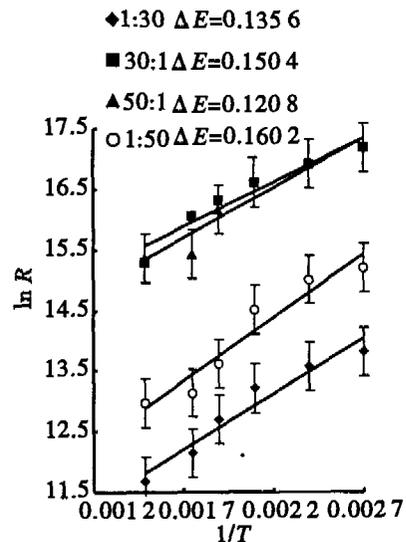


图5 不同摩尔FeCl₂和FeCl₃掺杂ZnSnO₃在C₂H₅OH下的Arrhenius图

4 结论

为了进一步研究 ZnSnO_3 气敏半导体表面的能带结构情况和电子得失情况,笔者提出了用 Fermi 能级钉扎理论来解释金属氧化物半导体气敏材料的敏感机理.即 Fermi 能级牢固地钉在表面态能级 E_s 上,与掺杂剂的比例无关.为了验证钉扎理论的正确性,设计了 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 氧化还原对,把它们以不同的掺杂比和不同的浓度掺入到 ZnSnO_3 中,这种高表面态的引入可以满足压片实验的基本要求.实验结果发现:

1) Fermi 能级被钉扎在 ZnSnO_3 表面处导带边 E_c 下面约 0.2 eV 处.其值基本上不受杂质掺入比例的影响.

2) 这个值与掺杂剂的掺入浓度也基本上无关.另外,这个值在乙醇气氛中稍有偏离,其原因正在进一步研究之中.

由上可知:在不同的掺杂比、不同的浓度以及 2 种气氛下, Fermi 能级被牢牢钉扎在 ZnSnO_3 表面处导带边 E_c 下面约 0.2 eV 处.从而说明了钉扎理论的正确性.

参考文献:

- [1] SHEN YUSHENG, ZHANG TIANSHU. Preparation, Structure and Gas-sensing Properties of Ultra-micro ZnSnO_3 Powder [J]. Sensors and Actuators B, 1993, 12: 5-9.
- [2] 张天舒, 沈瑜生. ZnSnO_3 陶瓷材料气敏特性与导电机理 [J]. 应用化学, 1994, 11(2): 31-34.
- [3] CUKROV L M. Gas Sensing Properties of Nanosized Tin Oxide Synthesized by Mechanochemical Processing [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 77: 491-495.
- [4] 王中长, 刘天模, 李家鸣. 混合杂质半导体费米能级公式及数值计算 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2003, 26(11): 52-55.
- [5] CHAKRABORTY P K. Fermi Energy and Other Related Aspects in a Parabolic Band Semiconductor Under Band Tailing [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 32(18): 250-259.
- [6] 郑昌琼, 冉均国. 新型无机材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2003. 393-394.
- [7] 徐毓龙, 周晓华. 氧化物半导体的表面过程与气敏机理 [J]. 传感器技术, 1991, (6): 1-7.

Pinning Theory of Fermi Energy and Surface State Measurement of ZnSnO_3 Gas Sensitive Material

LI Jia¹, LIU Tian-mo¹, ZHAO Xian-rui¹, WANG Zhong-chang¹, LI Jia-ming²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. National Functional Materials Engineering Technology Study Center, Chongqing 400700, China)

Abstract: In order to research the state of energy bands and gain and loss of electrons on the surface of ZnSnO_3 , it is put forward that Pinning theory of Fermi energy is applied to development of gas sensitive materials. The relative position between surface state and conduction band on surface of zinc tin complex oxide (ZnSnO_3) gas sensitive material has been investigated by utilizing oxidation redox couple, $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, which have high surface state. Fermi energy is pinned at about 0.2 eV below conduction band E_c on the surface of ZnSnO_3 . It has been determined that additives doping ratio, addition concentration and working atmosphere have no effect on this value. Therefore, pinning theory of Fermi energy has been verified by using this method.

Key words: Fermi energy; pinning theory; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oxidation redox couple; ZnSnO_3

(编辑 李胜春)