

氧分压影响 SnO₂ 气敏传感器响应的机理

林海安 吴冲若 邱洁真

(东南大学电子工程系,南京 210018)

摘要 本文报道了一种 SnO₂ 气敏传感器敏感机理的新模型。SnO₂ 晶粒表面势垒由 3 个过程控制: (1)氧吸附(作电子受主)和脱附;(2)还原性气体吸附(作电子施主)和脱附,(3)表面氧化还原反应。据此可以很好地解释实验中发现的氧分压对气敏传感器响应的影响。

关键词 SnO₂ 传感器;表面势垒;还原性气体;电子施主;氧分压

1. 引言

为了解释氧分压对 SnO₂ 元件响应的影响,G. Coles 等^[1,2]对 P. Clifford 等^[3]建立的模型进行了修正。但是,考虑到氧化还原反应本身亦将受到氧分压的影响,由修正后的模型仍无法得到确定的结论。本文的模型较好地解决了这些问题。

2. 敏感模型的建立

SnO₂ 是 n 型半导体,其表面势垒主要取决于:氧吸附(作电子受主)和脱附、还原性气体吸附(作电子施主)和脱附、表面氧化还原反应。图 1 是表面吸附的能带图。

(1) 物理吸附 器件多用于低浓度气体检测,故 Clifford 等的结果依然成立:

$$N_{P_0} = N_s(a_0 P_0)^{kT/E_0} \quad (1)$$

其中 N_{P_0} 为表面物理吸附氧的浓度, N_s 是表面位置的总密度, P_0 是氧分压, E_0 为表面特征参数, k 为玻尔兹曼常数, T 是绝对温度,系数 $a_0 = A_0 v_0^{-1} (2\pi m k T)^{-1/2}$, A_0 是表面位置的面积, v_0 是频率因子, m 为氧分子质量。

第 i 种还原性气体的吸附速度 V_{a_i} 和脱附速度 V_{d_i} 分别为^[4]

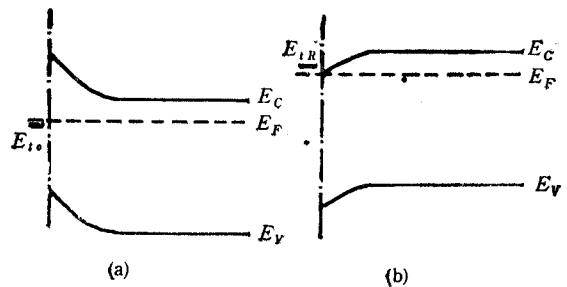


图 1 SnO₂ 表面吸附能带图

(a) 氧吸附 (b) 还原性气体吸附

E_{i0} : 氧吸附表面能级, E_C : 导带底, E_F : 费米能级,
 E_V : 价带顶, E_{iR} : 还原性气体吸附能级

1992.05.20 收到,1992.10.12 定稿。

林海安 男,1965 年生,讲师,现从事固态传感技术,有机/无机兼容、微机械加工、半导体表面等领域的研究工作。

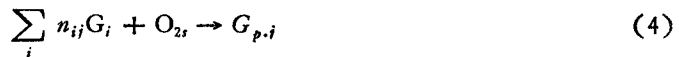
吴冲若 男,1938 年生,教授,现从事固态传感技术和功能电子材料(特别是电子陶瓷和超细精密复合功能材料)的研究。

$$\left. \begin{aligned} V_{ai} &= a_i P_i N_0 \\ V_{bi} &= b_i N_{Ri} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中 a_i , b_i 分别为吸附、脱附速度常数, P_i 为第 i 种还原性气体的分压强, N_{Ri} 是第 i 种气体表面物理吸附浓度, 平衡时 $V_{ai} = V_{bi}$, 即

$$N_{Ri} = (a_i/b_i) P_i N_0 \quad (3)$$

(2) 化学反应的影响 还原性气体与氧在表面的第 j 个化学反应为



其中 G_i 为第 i 种还原性气体的表面物理吸附, O_{2s} 为表面物理吸附氧, $G_{p,i}$ 为第 j 个反应的产物, n_{ij} 为化学反应计量系数。

考虑(4)式后, 平衡时应有 $V_{ai} = V_{bi} + \sum_j V_{ij}$, 而(4)式的反应速度 V_{ij} 定义为

$$V_{ij} = \gamma_j N_{p_0} N_{Ri}^{n_{ij}} \quad (5)$$

则(3)式修正为

$$a_i P_i N_0 = b_i N_{Ri} + \sum_j \gamma_j N_{p_0} N_{Ri}^{n_{ij}} \quad (6)$$

如果化学反应占主导地位, 且第 j 个反应为主, (6)式简化为

$$N_{Ri} = (a_i N_0 P_i / \gamma_j N_{p_0})^{1/n_{ij}} \quad (7)$$

对于氧吸附, Clifford 对(1)式的修正仍成立

$$N_{p_0} = N_0 \left[\frac{a_0 P_0}{1 + \sum_i k_i \prod_i (a_i P_i N_0 / b_i)} \right]^{kT/E_0} \quad (8)$$

(3) 电离吸附 为简单起见, 只考虑 O_2^- 形式的电离吸附:



O_{2s} 即能量为 E_{i0} 的未占表面态, $[O_{2s}] = N_{p_0}$, e_i^- 为 SnO_2 的表面导电电子, $[e_i^-] = n_s$, O_{2s}^- 为能量 E_{i0} 的已占表面态, $[O_{2s}^-] = N_{i0}$, $*$ 是表面空的导带状态, $[*] \approx N_c$, N_c 为导带底有效状态密度。正负反应的速度常数分别是^[1]

$$\left. \begin{aligned} c(E_{i0}) &= c_0 \exp[-(E_{cs} - E_{i0} - \lambda)^2 / (4\lambda kT)] \\ c'(E_{i0}) &= c_0 \exp[-(E_{cs} - E_{i0} + \lambda)^2 / (4\lambda kT)] \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

其中 c_0 是与表面俘获有关的常数, λ 为重组能, E_{cs} 为表面导带底。(9)式的速度方程为

$$dN_{i0}/dt = c(E_{i0}) n_s N_{p_0} - c'(E_{i0}) N_c N_{i0} \quad (11)$$

其中 $n_s = n_b \exp(-eV_s/kT)$ 为表面电子浓度, n_b 为体电子浓度, V_s 为表面势垒高度, 平衡时

$$eV_s = (E_{cs} - E_{i0}) + kT \ln [n_b N_{p_0} / (N_c N_{i0})] \quad (12)$$

相应于还原性气体的电离, 类似地有

$$eV_s = -(E_{cs} - E_{ii}) + kT \ln [n_b N_{ii} / (N_{Ri} N_c)] \quad (13)$$

其中 N_{ii} 是能量为 E_{ii} 的第 i 种还原性气体电离吸附的浓度。根据 Schottky 关系^[1]

$$V_i = e \left(N_{i0} - \sum_i N_{ii} \right)^2 / (2\epsilon n_b) \quad (14)$$

其中 ϵ 为 SnO₂ 的介电常数。由(6),(8),(12),(13)和(14)式,采用数值法,可求得 eV_i 与环境气氛的关系。

(4) SnO₂ 的电导 根据 Morrison 的研究^[6],有

$$\sigma = g e \mu_e n_b \exp(-eV_i/kT) \quad (15)$$

其中 σ 是 SnO₂ 的电导率, g 是与材料结构有关的系数, μ_e 为体电子迁移率。

3. 讨论和实验解释

图 2 是 G. Coles 给出的典型曲线^[3]。 σ_0 是无还原性气体时的电导, R 是器件电阻, $P_A \approx 5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

当 $1 > P_{O_2} > P_A$ 时, 处于中等氧分压区, 还原性气体吸附可不考虑, V_i 由 (8), (12)式和化简的(16)式确定, 这就是 Clifford 的模型。

由(12),(14)式, 考虑到 $eV_i \gg kT$, 有

$$dN_{i0} = (kT)^2 \epsilon n_b dP_i / (E_0 e^2 P_i N_i) \quad (16)$$

设 N'_i 是无还原性气体时的电离氧浓度, 一般有 $N'_i > N_i$, 由(16)式有 $dN_i > dN'_i$ 。由于电离氧是电子陷阱, 所以图 2 中无还原性气体时的曲线 a 的斜率小于有还原性气体时的曲线 b 的斜率得到了解释。曲线 c 随 P_0 下降而上升表明, 即使在中等氧分压区, 仍然可能存在还原性气体电离的影响。

$P_0 < P_A$ 时, 处于低氧分压区, 可不考虑氧的电离吸附。如无还原性气体存在, 可假定表面势垒由 SnO₂ 本征表面态控制, 即

$$\sigma_0 = c \quad (17)$$

其中 c 与氧分压无关

对于 $P_B < P_0 < P_A$, V_i 由(7),(13),(14)式确定, 如只考虑第 i 种还原性气体的第 j 种反应, 再由(15)式, 有

$$\begin{aligned} \sigma &= e g \mu_e \frac{N_c}{N_{ii}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ii} - E_{cs}}{kT}\right) \left(\frac{a_i N_0 P_i}{\gamma_i}\right)^{1/n_{ij}} \\ &\times [1 + (K_j a_i N_0 P_i / b_i)^{n_{ij}}]^{kT/(n_{ij} E_0)} \times (a_0 P_0)^{-kT/(n_{ij} E_0)} \end{aligned} \quad (18)$$

由(17),(18)式有

$$\sigma/\sigma_0 \propto P_0^{-kT/(n_{ij} E_0)} \quad (19)$$

这正是图 2 中曲线 c 在 P_A , P_B 间的情况。

当 $P_0 < P_B$ 后, 处于氧分压极低区, 用(3)式代替(7)式后, (18)式变为

$$\sigma = [g e \mu_e a_i N_c N_0 P_i / (b_i N_{ii})] \exp[(E_{cs} - E_{ii})/(kT)] \quad (20)$$

由(17),(20)式有

$$\sigma/\sigma_0 = c' \quad (21)$$

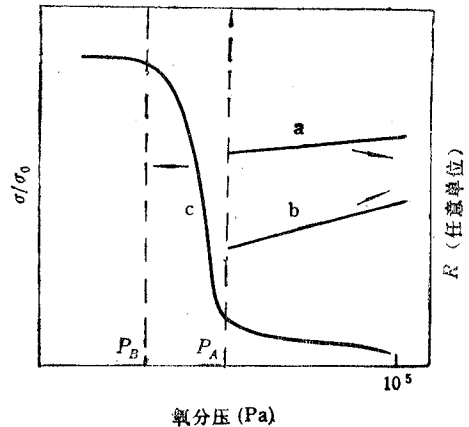


图 2 氧分压改变对器件电阻和响应的影响

其中 c' 与氧分压无关。(21)式正好反应了 $P_0 < P_B$ 后, 曲线 c 随着氧分压减小趋于饱和的情形。

4. 结论

SnO_2 多晶材料的电导由晶粒表面势垒高度控制, 而势垒高度则主要取决于 3 个过程: 氧的吸附和脱附、还原性气体的吸附和脱附、表面氧化还原反应。在中等氧分压区, 如不计还原性气体的电离, 则可推出 Clifford 模型。在较低氧分压下, 还原性气体的电离吸附占据了主导地位。

参 考 文 献

- [1] G. Coles et al., *Sensors and Actuators*, B4 (1991)3-4, 485-491.
- [2] G. Coles et al., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 24 (1991)4, 633-641.
- [3] P. Clifford et al, *Proc. Int. Meet. on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, (1983), 135-146.
- [4] 吉林大学化学系, 催化作用基础, 科学出版社, 1980 年, 第 1-30 页.
- [5] S. Morrison 著, 赵壁英等译, 表面化学物理, 北京大学出版社, 北京, 1984 年, 第 36 页.
- [6] S. Morrison, *Surface Science*, 27(1971)3, 586-604.

THE MECHANISM FOR THE EFFECT OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON THE RESPONSE OF GAS SENSORS BASED ON SnO_2

Lin Hai'an Wu Chongruo Qiu Jiezhen

(Southeast University, Nanjing 210018)

Abstract A new model for gas sensors based on SnO_2 is developed. The surface potential height of the SnO_2 grains is controlled by: (1) Oxygen adsorption (as electron acceptor) and desorption, (2) reducing gas adsorption (as electron donor) and desorption, (3) oxidation-reduction reaction in the surface phase. The effect of oxygen partial pressure on the response of gas sensors, observed by G. Coles et al., (1991) can be well explained.

Key words Sensors based on SnO_2 ; Surface potential; Reducing gas; Electron donor; Oxygen partial pressure