

$\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体系电学性能与导电机制研究

刘杏芹* 朱海宁 沈瑜生

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

本文报道以均匀共沉淀法制得 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系半导体气敏材料, 研究了固溶体组成与电导的变化规律, 并对导电机制进行了讨论。结果表明: $x < 0.30$ 时均可生成固溶体。微量 Sb ($x = 0.04$) 的掺入即能提高 SnO_2 电导一个数量级, 在 $x \leq 0.04$ 区间电导都呈上升趋势, 其后一直到固溶范围内随着 x 增加, 电导反而缓慢下降。根据体系中存在的 Sb_{Sn} 和 Sb_{Sn}' 两种缺陷, 讨论了其电导变化和导电机制。认为平衡 $\text{Sb}_{\text{Sn}} + 2e \rightleftharpoons \text{Sb}_{\text{Sn}}'$ 对上述导电机制起决定作用。XPS 分析对 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 的含量进行了确认, 交流阻抗谱的测试结果从另一角度对电导行为加以证实。

关键词: 二氧化锡 气敏半导体 固溶体 导电机制

引 言

SnO_2 作为一种优良的气敏半导体已为世人公认, Sb 的氧化物掺杂对 SnO_2 电导的影响也早有报道^[1], 但对此类半导体材料的电导机制尚未见有深入的研究。我们研究了 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系电导与组成的关系, 揭示了 Sb 的固溶含量与导电性的内在联系, 提出其导电机制, 并用 XPS 分析和交流阻抗谱分析对此予以确证, 这将为气敏半导体材料的进一步开发和改性提供一些有益思路。

实 验 部 分

用分析纯 SnCl_4 、 SbCl_3 的水溶液, 以 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液为沉淀剂均匀共沉淀, 抽滤, 洗涤, 干燥, 并在 600 °C 空气中热处理 8 小时, 得到 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.35$) 系列固溶体粉料, 用 XRD 分析其物相组成。将粉料制成常规热式元件, 用直流法和交流阻抗谱技术测量其电学行为, 用 XPS 分析不同组成粉料中 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 的相对含量。

结 果 与 讨 论

一. 固溶体形成

* 收稿日期: 1995-04-26。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 刘杏芹, 女, 50 岁, 副教授。研究方向为: 陶瓷材料合成化学和固体化学, 敏感材料和气敏传感器。

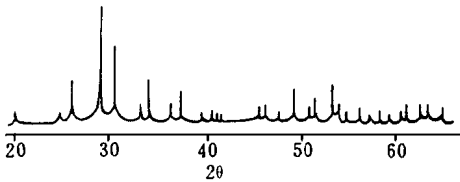


图 1 $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$ X 射线衍射图
Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$

的特征衍射峰, 而当 $x = 0.35$ 时, 则有 $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$ 的衍射峰出现, 说明 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 是 x 约为 0 ~ 0.30 之间的有限固溶体。

从图中还可发现, 随着 x 值增大, $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 的结晶性变差, 晶格畸变增大。当 $x \geq 0.16$ 时, 基本上只存在 SnO_2 的最强的 (110), (101), (211) 三个晶面的衍射峰, 其余衍射峰均消失。根据结晶学理论和形成固溶体的条件, 当离子半径相差不大时容易形成固溶体, 半径大的离子的溶入会导致晶格发生畸变。考虑到 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 的半径分别为 71pm, 62pm、92pm, 结合图 2 可以推断, 应该是 Sb^{5+} ($r = 62\text{ pm}$) 首先固溶进入 SnO_2 晶格中。由于体系中 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 两种离子的存在, 就一定有 $\text{Sb}^{5+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$ 平衡, 随着 Sb^{5+} 溶入的增加, 会使平衡向右移动, 也就是说在晶格点上发生 $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ 的转化, 从而因 Sb^{3+} 的存在使 SnO_2 晶格发生畸变, 随着 x 值增大, 这种 $\text{Sb}^{5+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ 的转变趋势增加, 畸变也愈显著。试样的 XPS 分析(图 3)证实了这一推断。

SbCl_3 在沉淀剂作用下水解生成 $\text{Sb}(\text{OH})_3$, 空气中经 600 热处理 8 小时后的产物为 $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$, 这是因为分解得到的 Sb_2O_3 在 600 ~ 1000 可被部分氧化^[2]。

图 1 是 $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图。可见 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 经过高温或长时间热处理的氧化物中, 实际上同时存在 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 两种离子。

图 2 是 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 系氧化物的 XRD 图。可以看出: $x < 0.30$ 时, 样品的谱图基本上显示 SnO_2

的特征衍射峰, 而当 $x = 0.35$ 时, 则有 $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$ 的衍射峰出现, 说明 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 是 x 约为 0 ~ 0.30 之间的有限固溶体。

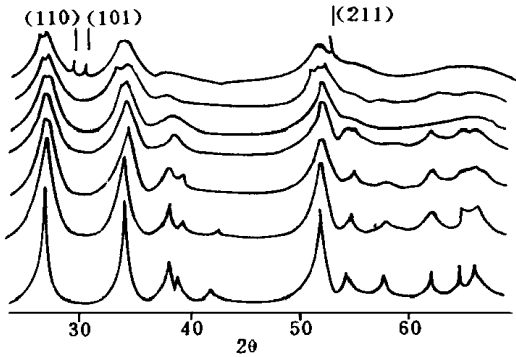


图 2 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系的 X 射线衍射图
Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ system

- (a) SnO_2 (b) $x = 0.01$ (c) $x = 0.04$
(d) $x = 0.08$ (e) $x = 0.16$ (f) $x = 0.30$
(g) $x = 0.35$
“↓” indicate the peak of $\text{Sb}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$

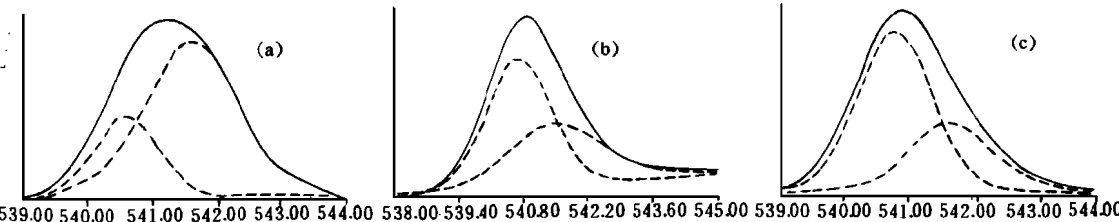


图 3 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 中 Sb_{3d} 电子的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of Sb_{3d} electron in $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ system
(a) $x = 0.04$ (b) $x = 0.16$ (c) $x = 0.30$

图 3 中的 (a), (b), (c) 相应为 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 中 x 值为 0.04、0.16、0.30 的 XPS 谱图, 据 Sb^{5+} , Sb^{3+} , $3d_{2/3}$ 电子结合能分别为 541.60 eV 和 540.60 eV 的标准^[3], 用计算机对 Sb 的 $3d_{2/3}$

表 1 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系中 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 的相对含量

Table 1 Relative Content of Sb^{5+} and Sb^{3+} Ions in $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ System

x	Sb^{5+} (%)	Sb^{3+} (%)
0.04	78.15	21.85
0.16	41.07	58.93
0.30	21.19	78.81

电子峰进行解析, 图中虚线内面积分别表示 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 的相对含量, 结果列于表 1。从表中可以看出, 随着 x 值增大, 确实 Sb^{5+} 相对含量减小, 而 Sb^{3+} 相对含量增加。

二. 电导与导电机制

图 4 是 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系试样的电导 ~ 组成曲线, 很显然, 相同温度下, 微量 Sb 的掺入即能大幅度提高 SnO_2 的电导; 然后随着 x 值增大, $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 电导缓慢增大, 并在 $x = 0.04$ 时达到极大值; 再增大 x 值, 电导反而缓慢减小, 这与图 3 中示出的随 x 值不同, Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 的相对含量不同密切相关。

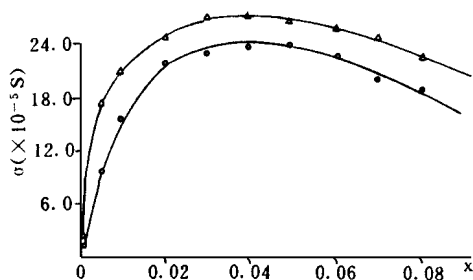


图 4 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系的电导 ~ 组成曲线

Fig. 4 Effect of Sb contents on the conductance of

$\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ system

(a) 250

(b) 350

我们知道, Sb^{5+} 固溶进入 N 型半导体 SnO_2 , 占据 Sn 的晶格位置, 会形成 Sb_{Sn} 点缺陷, 同时给出自由电子, 从而导致电导增大,

$$\text{Sb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{SnO}_2} 2\text{Sb}_{\text{Sn}} + 2e + 4\text{O}_{\text{O}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \quad (1)$$

另一方面, 点缺陷 Sb_{Sn} 可以捕获两个电子形成 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{2-}$, 即



随着 x 值增大, Sb_{Sn} 浓度增大, (1) 式产生的自由电子增多; 当固溶的 Sb^{5+} 和产生的电子的浓度达到或超过一定量后, 就会使式 (2) 所示平衡向右移动, 即使格点上的 Sb^{5+} 向 Sb^{3+} 转化, 其结果是自由电子浓度降低, 所以

电导值反而随 x 值增大而降低。实验结果表明, $x < 0.04$ 时, (1) 式起主导作用, 所以在电导曲线上表现为随 x 增大电导上升。而当 $x = 0.04$ 时, (1) 式和 (2) 式的综合效果使电导值达到极大。随着 x 值再增大, 逐渐 (2) 式占主导地位, 电导随 x 增大反而减小。

从以上结果不难看出, $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体中所存在的平衡 $\text{Sb}^{5+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$ 确实是控制固溶体电导的决定因素。

三. $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体的交流阻抗谱分析

根据 SnO_2 半导体的表面控制特性^[4,5], SnO_2 表面(包括和气氛接触的部分粒子和粒界)有氧吸附, 吸附氧进一步吸收电子而形成 O_2^- , O^- , O^{2-} , 使材料表面电子浓度下降, 阻值增大。氧化化学吸附的结果在 SnO_2 材料表面形成表面电荷层, 表面电荷层在交流电场中也可以作用象一个电容。因此, 我们可以象分析固态离子导体那样来分析 SnO_2 半导体的导电行为。只不过

在我们这种情况下, 其等效电路用下图(图 5)表示。图中, 交流阻抗谱图的半圆与横轴的第一个交点即为粒子表面电阻(R_{sg})和粒子体电阻(R_{g}) 综合效果的阻值。而与横轴的第二个交点则是粒界对总体电阻的贡献(R_{gb})。

图 6 是 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 系列中部分样品在室温下空气中的交流阻抗谱图。由谱图可求出, 组成 $x = 0, 0.005, 0.04$ 和 0.08 时, 材料总体电阻分别为 $36.0\text{ k}\Omega$, $6.2\text{ k}\Omega$, $4.8\text{ k}\Omega$ 和 $5.4\text{ k}\Omega$, 即电导值先上升后下降, 这与图 4 所示的电导~组成曲线相吻合。根据试样的 XPS 分析, 在 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系中, 当 $x \leq 0.04$ 时, Sb 大部分是以 Sb^{5+} 存在, Sb^{5+} 离子固溶结果, 使晶粒体电阻 R_{g} 和粒界电阻 R_{gb} 都相应减小, 其结果使材料总电阻变小。当 $x > 0.04$ 后, 由于平衡 $\text{Sb}^{5+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$ 向右移动, 使 R_{g} 增大从而材料体电阻增大。进一步证明了前面提出的 ‘在掺 Sb 的 SnO_2 半导体材料中, 由平衡 $\text{Sb}^{5+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$ 控制固溶体 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 电导’ 的机制。

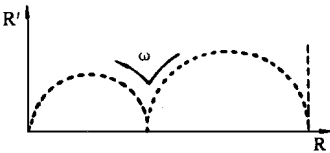
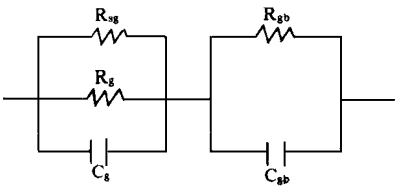


图 5 多晶半导体的等效电路
Fig. 5 Equivalent circuit of multi-crystal semiconductor

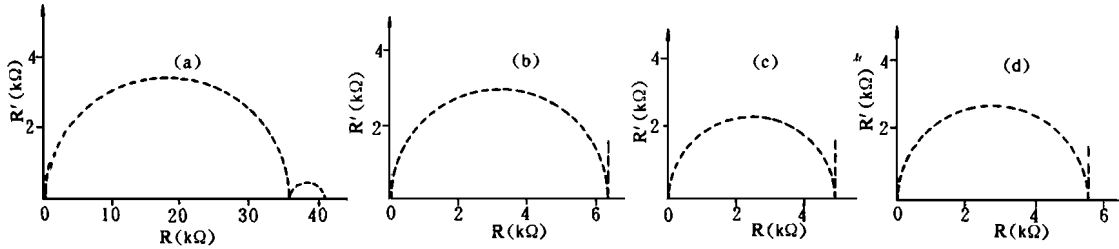


图 6 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系的交流阻抗谱图
Fig. 6 Impedance spectra of $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ system
(air, room temperature)
(a) $x = 0$ (b) $x = 0.005$ (c) $x = 0.04$ (d) $x = 0.08$

结 论

采用均匀共沉淀法制得了 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系半导体气敏材料, 并对其固溶机制、固溶范围和固溶体组成与电导变化规律等进行了研究。得出如下结论:

1. Sb 的氧化物和 SnO_2 生成化学式为 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 的固溶体, 固溶范围是: $0 \leq x \leq 0.30$ 。
2. 实验得到 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 的电导~组成曲线, 在本实验条件下, 显示 $x = 0.04$ 时电导达到极大值。
3. 取代 SnO_2 晶格上 Sn 位置的 Sb 有 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 两种价态, Sb^{5+} 的形成使电导增大, Sb^{3+} 的形成使电导减小; 固溶体中存在的 $\text{Sb}^{5+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$ 平衡控制着 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 相对含量, 即控制着材料的电导。
4. 交流阻抗谱测试结果也证实了电导~组成曲线, 进一步说明了 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 相对含量

控制固溶体电导的机制是正确的。

参 考 文 献

- [1] 章士赢、段维和, 电子学报, 93(2), (1963) .
- [2] 曲远方、薄占庭等, 硅酸盐通报, 15(5), (1992) .
- [3] X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Calif. KeveX Corporation, (1973) .
- [4] 沈瑜生等, 硅酸盐通报, 41(5), (1985) .
- [5] Noboru Yamazo et al, *Sur. Sci.*, 355(1979) .

STUDY ON THE ELECTRICAL PROPERTIES AND CONDUCTIVE MECHANISM IN $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ SOLID SOLUTION SYSTEM

Liu Xinqin Zhu Haining Shen Yusheng

(*Department of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

This paper reports a study on the solid solution composition and electrical conductivity in $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ gas sensing materials, prepared by chemical coprecipitation method. The experimental results show that the solid solution is formed when $0 \leq x \leq 0.30$. It is found that the conductance of the samples increases over ten times when doped with trace Sb ($x = 0.005$), and still increases while $x \leq 0.04$, but slowly decreases when x changes from 0.04 to 0.30. The reason for the conductance change and conductive mechanism are discussed in terms of the valence-variable defects, Sb^{Sb} and Sb^{Sn} , in the system. The relative content of Sb^{5+} and Sb^{3+} ions, corresponding to the defect equilibrium, was estimated by XPS analysis. The A. C. impedance spectroscopy technique also demonstrated the above conductivity-composition behavior.

Keywords: SnO_2 gas sensing semiconductor solid solution
conductive mechanism