

氧化物-电解溶液界面的表面基吸附模型研究

牛蒙年 丁辛芳 童勤义

(东南大学微电子中心 南京 210096)

摘要 基于统计物理学和两层吸附模型提出氧化物-电解溶液(OAE)界面的表面基吸附模型,推导出完全由微观物理、化学参量描述的 OAE 界面电荷密度与电势的关系表达式,结果与实验数据的拟合在零电荷点附近令人满意,并对理论结果进行了讨论.

PACC: 8265, 7340, 0520, 0650

1 引言

离子敏感场效应晶体管(ISFET)经历了二十多年的发展,目前已广泛地应用于生物医学和工业等领域^[1~3],这种器件以裸露的栅绝缘体或膜测定电解液的 H⁺离子浓度(pH 值)和其它离子的浓度,电解液-绝缘体(E-I)界面的电势差与电解液的组分有关,直接影响 ISFET 器件的特性. Yates 等人认为绝缘体表面存在可与溶液离子作用的表面基或基团,并由表面基模型和质量作用定律导出 OAE 界面的电荷面密度与界面势关系^[4]:

$$\sigma_0 = qN_s \frac{u^2 - K_+ K_-}{K_+ K_- + K_+ u + u^2} \quad (1)$$

其中 σ_0 为表面基的净电荷面密度; q 为电子电荷; N_s 为有效表面基的总面密度; K_+ 和 K_- 分别为化学平衡常数,且有

$$u = [H^+]_b \exp \left(-\frac{q\varphi_0}{kT} \right) \quad (2)$$

式中 $[H^+]_b$ 为电解液中 H⁺离子浓度; φ_0 为 OAE 界面势; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度. 将(1)式与双电层模型理论和电解液-氧化物-半导体(EOS)系统的电中性条件联立,广泛用于获得 pH 值与界面势 φ_0 间的关系. 然而,(1)式中的化学平衡常数为宏观实验参数,因此无法详细地反映 H⁺离子在 OAE 界面的微观物理、化学过程. 为此本文提出具有清晰物

牛蒙年 男,1959 年生,博士,讲师,主要从事微传感器和微电子机械技术的研究,现为中国科学院上海冶金研究所传感技术国家重点实验室博士后

丁辛芳 女,1941 年生,副教授,主要从事半导体传感器与微机械加工技术的研究

童勤义 男,1939 年生,教授,博导,主要研究领域为半导体器件与微电子学

1995 年 1 月 13 日收到初稿,1995 年 6 月 10 日收到修改稿

理图象的表面基吸附模型,基于统计物理学方法推导出完全由微观物理化学参数描述的OAE界面电荷与电势关系表达式,并给出理论分析结果和与实验的拟合结果.

2 表面基吸附模型

根据表面基模型理论,氧化物绝缘体表面 H^+ 离子与表面基的缔合-离解过程可以表示为^[4~5]



其中 A^- 、 AH 、 AH_2^+ 分别表示带负电荷、中性和带正电荷的表面基(对于 SiO_2 材料 $A \equiv SiO$). 如果假设绝缘体的原始表面只有 A^- 表面基,则(3)式可以解释为:当 A^- 表面基上吸附一个 H^+ 离子后就转变为中性表面基 AH 的吸附过程;进而(4)式可以解释为 AH 表面基再吸附一个 H^+ 离子转变为 AH_2^+ 表面基. 因此,(3)和(4)式可以分别由 H^+ 离子在绝缘体表面的两层吸附过程来解释.

设 N'_s 表示原始表面可以吸附 H^+ 离子的有效悬挂键密度, N_1 和 N_2 分别为第一层和第二层中吸附于表面的 H^+ 离子数密度, 图 1 给出 OAE 界面表面基吸附模型的示意图. 下面就从表面基吸附模型出发, 运用统计物理学方法推导氧化物绝缘体 OAE 界面电荷与电势的关系.

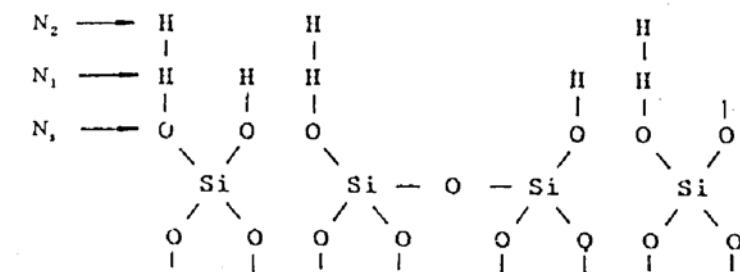


图 1 OAE 界面表面基吸附模型示意图

3 配分函数和化学势

3.1 吸附界面子系

假设第一、二层的吸附能分别为 E_1 和 E_2 , 忽略吸附 H^+ 离子间的相互作用, 则吸附态的配分函数为

$$\Phi_a = \sum_{N_1}^{N_a} \frac{N'_s! (Q_{a1} e^{E_1/kT})^{N_1}}{(N'_s - N_1)! N_1!} \times \frac{N_1! (Q_{a2} e^{E_2/kT})^{N_a - N_1}}{(2N_1 - N_a)! (N_a - N_1)!} \quad (5)$$

其中 $N_a = N_1 + N_2$ 为单位表面吸附 H^+ 离子的总数密度, 吸附在第一、二层的 H^+ 离子局部配分函数分别为 Q_{a1} 和 Q_{a2} , 并由(6)式和(7)式给出^[6]:

$$Q_{a1} = \frac{2\pi m a_1 \tau_{01} (kT)^2}{h^3} Q_{\text{内}1} \quad (6)$$

$$Q_{a2} = \frac{2\pi m a_2 \tau_{02} (kT)^2}{h^3} Q_{\text{内}2} \quad (7)$$

其中 m 为 H^+ 质量; h 为普朗克常数; a_i 、 τ_{0i} 和 $Q_{\text{内}i}$ 分别为第 i 层 H^+ 离子吸附位置的面积, 吸附 H^+ 离子的振动周期和吸附 H^+ 离子的内部配分函数. 为化简(5)式, 我们采用统计物理中

常用的处理方法——以求和式中的最大项取代求和式^[7,8], 利用斯特令近似公式和通常求函数极值的方法, 得到当 $N_1 = N_1^*$ 时通项即为最大项. 所以

$$(N_a - N_1^*)(N_s - N_1^*)Q_{a1}e^{E_1/kT} = (2N_1^* - N_a)^2 Q_{a2}e^{E_2/kT} \quad (8)$$

而且(5)式还可以近似表示为:

$$\begin{aligned} \ln\Phi_a &\doteq N'_s \ln N'_s - (N'_s - N_1) \ln(N'_s - N_1) \\ &\quad - (2N_1 - N_a) \ln(2N_1 - N_a) - (N_a - N_1) \ln(N_a - N_1) \\ &\quad + N_1 \ln(Q_{a1}e^{E_1/kT}) + (N_a - N_1) \ln(Q_{a2}e^{(E_1-E_2)/kT}) \end{aligned} \quad (9)$$

吸附态的化学势 $\mu_a = -kT(\partial\ln\Phi_a/\partial N_a)_{T,V,N'_s}$, 因此, 有

$$\mu_a = -kT \ln \left[\frac{2N_1^* - N_a}{N_a - N_1^*} Q_{a2} e^{E_2/kT} \right] \quad (10)$$

3.2 电解溶液子系

为简单起见, 假设除 H^+ 离子以外的其余离子的配分函数都相同, 且忽略它们之间的相互作用, 溶液子系的配分函数可以写成^[9]:

$$\Phi_L = \frac{(Q_{L1}e^{q\varphi_\infty/kT})^N}{N!} \times \frac{(Q_{L2})^M}{M!} \quad (11)$$

其中 φ_∞ 为氧化物表面势, 且取电解液体内(远离双电层)为零; N 和 M 分别为电解液中 H^+ 离子和其余离子的总数; Q_{L1} 和 Q_{L2} 分别为 H^+ 离子和其余离子的配分函数^[6]

$$Q_{L1} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V Q_{\text{内}3} \quad (12)$$

$$Q_{L2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V Q_{\text{内}4} \quad (13)$$

其中 V 为溶液体积; $Q_{\text{内}3}$ 和 $Q_{\text{内}4}$ 分别为 H^+ 离子和其余离子的内部配分函数; m^* 为 H^+ 离子以外离子的平均质量. 利用斯特令近似公式得到:

$$\mu_{L1} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Phi_L}{\partial N} \right)_{T,V,M} = -kT \ln \frac{Q_{L1} \exp(q\varphi_\infty/kT)}{N} \quad (14)$$

$$\mu_{L2} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Phi_L}{\partial M} \right)_{T,V,M} = -kT \ln \frac{Q_{L2}}{M} \quad (15)$$

平衡时, 化学势 μ_{L1} 和 μ_{L2} 相等, 因此有

$$\frac{Q_{L1} \exp(q\varphi_\infty/kT)}{N} = \frac{Q_{L2}}{M} \quad (16)$$

3.3 氧化物-电解溶液系统

当系统达到平衡时, 所有化学势相等, 所以有

$$\frac{2N_1^* - N_a}{N_a - N_1^*} Q_{a2} e^{E_2/kT} = \beta \frac{Q_{L1} \exp(q\varphi_\infty/kT)}{N} + (1 - \beta) \frac{Q_{L2}}{M} \quad (17)$$

其中 β 为比例系数, 且满足 $0 \leq \beta \leq 1$. 由(8)式和(17)式可以导出:

$$\frac{N'_s - N_1^*}{N_a - N_1^*} Q_{a1} Q_{a2} e^{(E_1+E_2)/kT} = \left(\beta \frac{Q_{L1} \exp(q\varphi_\infty/kT)}{N} + (1 - \beta) \frac{Q_{L2}}{M} \right)^2 \quad (18)$$

将(6)式、(7)式、(12)式和(13)式代入(18)式, 有

$$N_a - N_1^* = A(N'_s - N_1^*) \frac{u^2}{(1 + tu)^2} \quad (19)$$

其中用到 $[H^+]_b = \frac{N}{V} \times \frac{1}{N_A}$ (摩尔浓度), N_A 为阿佛伽德罗常数,且上式中A和t分别为

$$A = \frac{\alpha_1 \alpha_2 \tau_{01} \tau_{02} kT}{2\pi m \beta^2} \times \frac{Q_{内1} Q_{内2}}{(Q_{内3})^2} e^{(e_1 + E_2)/kT} N^2 N_A \quad (20)$$

$$t = \frac{1 - \beta}{\beta} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \frac{Q_{内3}}{Q_{内4}} \times \frac{V}{M} N_A \quad (21)$$

3.4 OAE 界面电荷密度与电势关系

根据 N'_s 、 N_1 和 N_2 的定义,可以得到吸附表面净电荷面密度 σ_0 为

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= q(N_1 + N_2 - N'_s) \\ &= q(N'_s - N_1^*) \left(\frac{Au^2}{(1 + tu)^2} - 1 \right) \end{aligned} \quad (22)$$

由(2)式和(20)~(22)式可以看出,OAE 界面 H^+ 离子缔合-离解的微观过程完全由物理化学参量描述,如 H^+ 离子的吸附位置面积、质量、内部配分函数和吸附能,以及其余离子的平均质量、内部配分函数等等.

4 结果讨论

将(22)式取代(1)式,并与表面基模型理论中的其它方程联立,就可以求解出OAE 界面电势 φ_{eo} 与溶液pH值的关系.

为验证该结果的正确性,我们将其与实验结果进行了拟合比较,从而确定拟合参数的量级.图2为实验结果(SiO_2 材料)^[10]和表面基吸附模型理论的拟合曲线(实线)比较,拟合参数分别为: $t = 2.244 \times 10^2$ (cm³/mole), $A = 1.509 \times 10^5$ (cm⁶/mole²), $q(N'_s - N_1^*) = -2.719 \times 10^{-6}$ (C/cm²).图2中虚线为Bousse等根据表面基模型理论的计算结果^[10].

E-I 界面绝缘层表面的零电荷密度点所对应的pH值(pH_{pzc})是一个重要参量,对于 SiO_2 材料有pH_{pzc}=2~3^[10].由图2可以看出,表面基吸附模型理论和表面基模型理论在零电荷点附近与实验结果很好地符合,远离零电荷点区域理论与实测结果的差异增大.对于表面基吸附模型来说,当表面电荷密度较高时,吸附 H^+ 离子和其它离子间的相互作用将变得不容忽略,从而造成该理论结果在远离零电荷点时存在较大误差.

根据表面物理化学的知识,(20)和(21)式中吸附位置面积可合理地取作吸附分子的面积(接近于沸点温度下液体密度所算出的值)^[11],对于氢可以得到 $\alpha = 13.1 \times 10^{16}$ cm²/位置^[12];吸附子的振动周期 $\tau_{oi} = 10^{-12} \sim 10^{-13}$ 秒^[13],若 E_i 为吸附能则有 $\tau_i = \tau_{oi} e^{E_i/kT}$ 为吸附子在表面上的平均逗留时间,对于物理吸附区,吸附能 $6.27 \times 37.62 \times 10^3$ 焦耳/克分子范围,相应有 $\tau_i = 10^{-12} \sim 10^{-7}$ 秒^[13].为方便起见,我们选取 $\alpha_1 = \alpha_2 = 13.1 \times 10^{-16}$ cm²/位置, $\tau_1 = \tau_2 =$

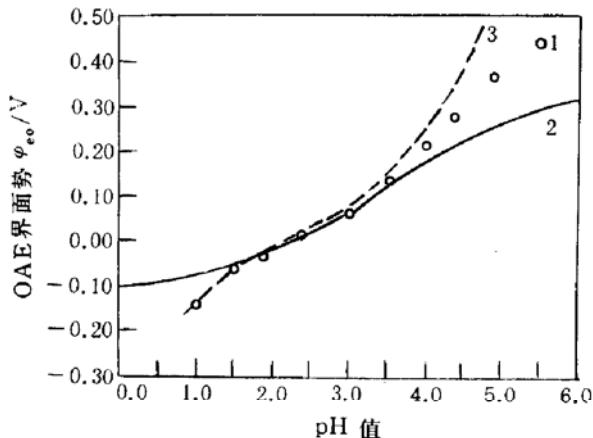


图2 实验结果^[10]与理论结果的比较

.....实验数据,
——表面基吸附模型,
---表面基模型^[10].

10^{-11} 秒, $m=1.7 \times 10^{-27}$ 公斤, $m^*=25m$, 溶液离子浓度($c=\frac{M}{V} \times \frac{1}{N_A}$)通常采用值 $0.1\text{mole}/\text{cm}^3$ 左右, 假定各种状态的 H^+ 离子内部配分函数相同, 并与 H^+ 离子以外离子的内部配分函数的平均值近似相等, 即 $Q_{内1}=Q_{内2}=Q_{内3}=Q_{内4}$, 比例系数 $\beta=0.8$. 因此, 由(20)和(21)式可计算出 t 和 A 分别为: $t=3.121 \times 10^2(\text{cm}^3/\text{mole})$, $A=3.766 \times 10^5(\text{cm}^6/\text{mole}^2)$, 其量级与拟合结果相符合. 此外, 根据二氧化硅表面基面密度 $N_s=10^{14}/\text{cm}^2$ ^[5], 有 $qN_s=-1.6 \times 10^{-5}(\text{C}/\text{cm}^2)$, 该值也与拟合参量 $q(N'_s-N_1^*)$ 基本相符.

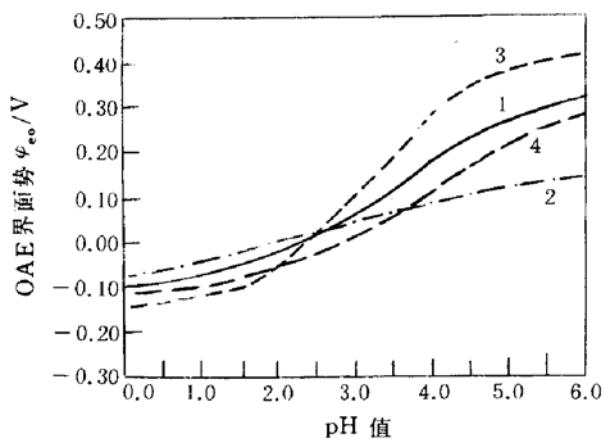


图 3 拟合参量对界面势-pH关系的影响

——拟合曲线, ---增加, $|q(N'_s-N_1^*)|$,
- · -降低 $|q(N'_s-N_1^*)|$, ——增加 A .

合的结果, 说明(22)式中界面净电荷密度 σ_0 对 t 参量很不敏感.

图 3 为一组改变拟合参量得到的 OAE 界面势 φ_{eo} 与溶液 pH 值的关系, 图中实线为与实验结果^[10]的拟合曲线, 另外三条曲线分别为在拟合曲线基础上改变 $q(N'_s-N_1^*)$ 和 A 参量一个数量级的计算结果. 由(22)式知 $(N'_s-N_1^*)$ 具有有效表面基密度的含义, 因此, $|q(N'_s-N_1^*)|$ 的增加就意味着有效表面基密度的增加, 进而使 pH 灵敏度增加. 当参量 A 增加时, 可以看到曲线向高 pH 值方向移动. 从(20)式知, 参量 A 与氧化物表面的 H^+ 离子吸附位置面积, 吸附能和振动周期成正比, 即 A 参量增加使氧化物表面对 H^+ 离子的吸附变得更加容易. 因此, 对固定 pH 值来说, A 较大的氧化物表面可能吸附更多的 H^+ 离子, 并将导致 OAE 界面势降低. 当参量 t 改变时得到与拟合曲线完全重

5 结论

表面基吸附模型具有清晰的物理图象, 运用统计物理学方法推导出完全由微观物理化学参数描述的 OAE 界面电荷密度与电势关系表达式, 该表达式与实验曲线的拟合结果表明, 在界面零电荷点附近二者很好地符合, 随着远离该点, 吸附 H^+ 离子与其它离子的相互作用加强, 从而产生较大误差. 拟合参量 $(N'_s-N_1^*)$ 具有有效表面基密度的含义, A 具有表征氧化物表面对 H^+ 离子吸附能力的意义. 因此, 本文建立的表面基吸附模型理论, 在忽略离子间相互作用的假设下, 得到 OAE 界面 H^+ 离子缔合-离解过程的一级近似结果, 在一定程度上反映了 OAE 界面 H^+ 离子的缔合-离解过程的微观机制, 并由微观物理化学参量来描述, 所得结果在零电荷点附近令人满意, 为拓宽该理论的适用范围, 考虑离子间的相互作用是极为必要的, 但却使问题变得更为复杂.

参 考 文 献

- [1] P. Bergveld, Sensors & Actuators, 1991, **B4**:125~133.
- [2] M. Mascini, *et al.*, Sensors & Actuators, 1992, **B6**:79~82.
- [3] S. Shoji *et al.*, Sensors & Actuators, 1992, **B8**:205~208.
- [4] D. E. Yates *et al.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, 70:1807~1818.
- [5] J. A. Davis *et al.*, J. Colloid Interface Sci., 1978, **63**:480~499.
- [6] A. W. 亚当森著, 顾惕人译, 表面的物理化学(下册), 北京: 科学出版社, 1986, 578~580.
- [7] T. L. Hill, J. Chem. Phys., 1946, **14**:263~267.
- [8] V. Ponce *et al.*, Adsorption on solids, London: Butterworth & Co. Ltd., 1974, 326~372.
- [9] T. L. Hill, An introduction to statistical thermodynamics, London: Addison-Wesley Publishing Co., 1960, 286~289.
- [10] L. Bousse *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1983, **ED-30**:1263~1270.
- [11] A. W. 亚当森著, 顾惕人译, 表面的物理化学(下册), 北京: 科学出版社, 1986, 593.
- [12] R. C. Weast *et al.*, Handbook of Chemistry and Physics (45th edi.), Ohio: The Chemical Rubber Co., 1964, B114~B115.
- [13] A. W. 亚当森著, 顾惕人译, 表面的物理化学(下册), 北京: 科学出版社, 1986, 574~575.

Surface-Site Adsorption Model for Oxide/Aqueous Electrolyte Interface

Niu Mengnian, Ding Xinfang and Tong Qinyi

(Microelectronics of Southeast University, Nanjing 210096)

Received 13 January 1995, revised manuscript received 10 June 1995

Abstract Based on the statistical physics and two-layer adsorption model, surface-site adsorption model for oxide/aqueous electrolyte (OAE) interface is presented. The derived expression of the charge density per unit area as a function of the potential of the OAE interface is exclusively described by microscopic physico-chemical parameters. With the fitted-parameter approach, the best fitting with the experiments is around the point of zero charge (pH_{pzc}) of the OAE interface. The theoretical results are also discussed.

PACC: 8265, 7340, 0520, 0650