

α -($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 半导体的固溶 与导电机制的相关性*

沈瑜生 张瑞芳 张开舒 刘杏芹

(中国科技大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘要 用化学共沉淀法,经热处理制得 n 型半导体 α -($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$. XRD 分析确证 $0 \leq x \leq 0.2$ 是固溶体. 实验发现在 $x \leq 0.03$ 区间内材料电阻降低幅度很大,而在 $x = 0.03 \sim 0.2$ 区间的电阻却缓慢上升,根据体系中存在 $\text{Sb}_x^{3+} \rightleftharpoons \text{Sb}_x^{5+} + 2e$ 缺陷平衡,讨论其原因和导电机制;相应于此缺陷平衡的 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 的含量由 XPS 分析予以证实.

PACC: 7280J, 7280, 6475, 6170E

1 引言

α - Fe_2O_3 因其优异的化学稳定性而成为优良的气敏基体材料^[1],但由于纯 α - Fe_2O_3 的电阻很大,以至在实用性等方面受到一定的限制. 掺杂通常是提高 α - Fe_2O_3 气敏性能的主要方法^[2,3].

掺杂剂的最佳选择应是既能与 α - Fe_2O_3 形成固溶体,而又能降低 α - Fe_2O_3 的电阻和提高其气敏性能. 我们发现掺有 Sb_2O_3 (Sb_2O_4) 的 α - Fe_2O_3 , 可以形成降低其电阻达一个多数量级的 α -($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 固溶体,对可燃性气体的敏感性能也有大幅度的提高^[4],因此可以作为一种新型的气敏材料. 本文报道从实验和理论方面研究 α -($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 固溶与导电性之间的内在关系,这将有助于此材料体系的进一步的应用开发.

2 实验部分

用分析纯铁盐和锑盐的水溶液,以氨水为沉淀剂,经过滤、热处理(空气中,650—700℃,7小时)制备出固溶体 α -($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 粉料,并制成常规的旁热式元件,测定其

* 国家自然科学基金重点资助项目

沈瑜生 男,1932年生,中国科技大学材料科学系教授,在气、湿敏材料设计研究方面颇有声名

张瑞芳 访问学者,安徽阜阳地区卫生防疫站

1994年5月31日收到初稿,1994年9月14日收到修改稿

电阻; ($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 的物相由 XRD 确认; 以 XPS 分析其中 x 值所含的 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 的相对百分含量.

3 结果与讨论

图 1 为 ($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 中不同 x 值的 XRD 谱图, 图中在 $0 \leq x \leq 0.2$ 范围内各特征峰均与纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相对应, 无杂峰, $x \leq 0.1$ 时, 峰位无移动, $x > 0.1$ 时, 峰位略有移动, 此时晶格常数随锑含量增加而变大^[4], 表明在此范围内可以形成固溶体. 但当 $x = 0.25$ 时已有

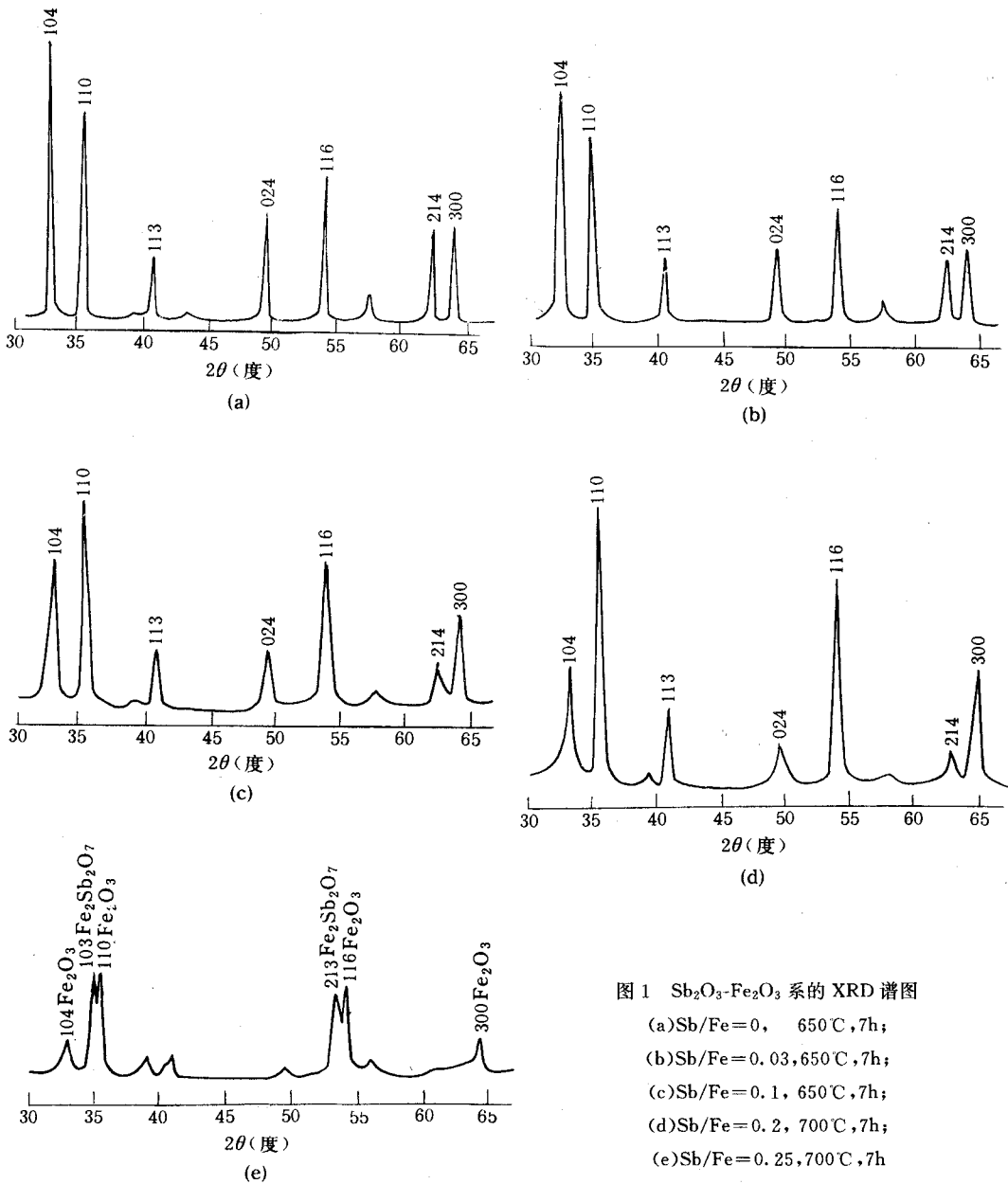


图 1 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系的 XRD 谱图

(a) $\text{Sb}/\text{Fe}=0$, 650°C, 7h;

(b) $\text{Sb}/\text{Fe}=0.03$, 650°C, 7h;

(c) $\text{Sb}/\text{Fe}=0.1$, 650°C, 7h;

(d) $\text{Sb}/\text{Fe}=0.2$, 700°C, 7h;

(e) $\text{Sb}/\text{Fe}=0.25$, 700°C, 7h

Fe₂Sb₂O₇ 杂峰出现,所以铈离子固溶于 α-Fe₂O₃ 仅能形成有限固溶体. 纯 α-Fe₂O₃ 相的特征峰强度为(104)晶面大于(110)晶面,随着 *x* 值的增加,这两个晶面的相对峰高发生了相应变化;当 *x*=0.1 时,已转变为(104)晶面的峰高小于(110)晶面;当 *x*=0.2 时这种相对变化也相应扩大. 因此其固溶特征明显表现在不同晶面特征峰的相对高度发生变化.

由于化学制备所用试剂 Sb³⁺和 Fe³⁺离子,用氨水沉淀形成的 Fe(OH)₃和 Sb(OH)₃,由热分解成为相应的 Fe₂O₃和 Sb₂O₃,经热处理 Sb₂O₃变成 Sb₂O₄,并固溶成(Sb_{*x*}Fe_{1-*x*})₂O₃,考虑到能形成固溶体的条件之一是被固溶的离子半径应小于或接近相应固溶基体的离子半径,而 Fe³⁺中、Sb⁵⁺、Sb³⁺分别为 0.64 Å,0.62 Å,0.92 Å,由此涉及固溶机制的先决条件,应是由 Sb⁵⁺固溶于 α-Fe₂O₃ 中.

为了证实固溶是以 Sb₂O₄ 为起始物质,我们以相同的实验沉淀条件,经热处理制得的纯 Sb₂O₃ 在空气中 550℃、7 小时的烧成物,XRD 分析谱图示于图 2. 由于铈离子通常以 Sb⁵⁺、Sb³⁺ 状态存在(Sb 不能稳定存在),所以实际上 Sb₂O₄ 中的铈离子是由这二种价态组成,虽因 Sb₂O₃ 在 600℃就已熔化,而未能进行 650~700℃烧成物的 XRD 分析,但从 *x*=0.25 时形成的 Fe₂Sb₂O₇ 可以证实 Sb₂O₃ 在 700℃时的烧成物仍为 Sb₂O₄. 这也是固溶于 α-Fe₂O₃ 的由来.

当 *n* 型半导体 α-Fe₂O₃ 固溶入 Sb 离子形成固溶体(Sb_{*x*}Fe_{1-*x*})₂O₃ 后,按电中性条件会因 Sb_{Fe}^{+2e},而导致其电阻降低,图 3 显示了这种变化情况. 约在 *x*=0.03 时,其电阻降低到

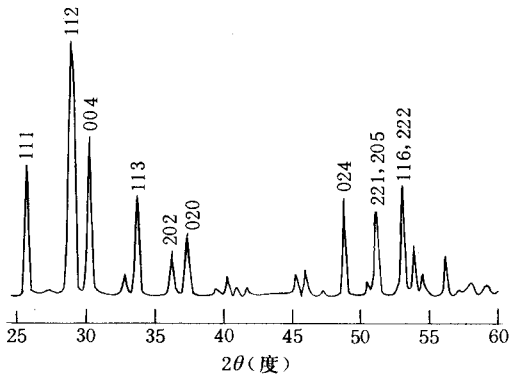


图 2 Sb₂O₄ 多晶粉末的 XRD 谱图(550℃,12h)

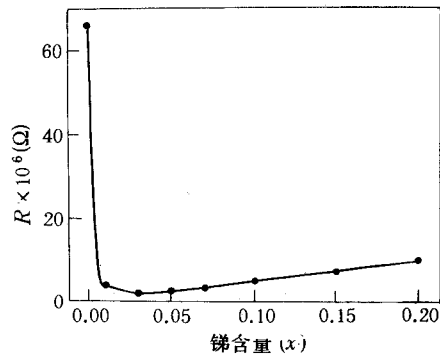


图 3 铈含量对元件阻值的影响(380℃)

最低点,但随着 *x* 值的继续增大,电阻反而缓慢上升,这意味着(Sb_{*x*}Fe_{1-*x*})₂O₃ 固溶体中存在着下列缺陷平衡:



式中:杂质缺陷 Sb_{Fe}⁵⁺表示 Sb³⁺取代晶格点上的 Fe³⁺位置,杂质缺陷 Sb_{Fe}³⁺表示 Sb⁵⁺取代晶格点上的 Fe³⁺位置,“x”、“-”分别表示不带电和带二个空穴正电的符号.

此式表示 Sb⁵⁺的固溶会释放出电子(*e*),所以会引起 *n* 型半导体 α-Fe₂O₃ 的电阻降低.

当(Sb_{*x*}Fe_{1-*x*})₂O₃ 固溶体中 *x* 值在 0→0.03 时其电阻大幅度下降,此时的缺陷方程基本上可表示为:



式中□表示在固溶体中不存在 Sb_{Fe}⁵⁺缺陷. 由于式(2)产生大量电子,因此导致电阻直线下降.

随着表示 Sb 离子含量的 x 值逐渐上升, Sb_{Fe} 浓度相应增大, 当 $x > 0.03$ 时, 式(1)的平衡向逆方向移动, 相应的电阻也缓慢上升, 这种 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 固溶平衡的导电机制, 由下面的 XPS 分析结果加以证实.

图 4 中的(a)、(b)、(c)相应为($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 中 x 值为 0.03、0.1、0.2 的 XPS 谱图. 图中左、右两条虚线内面积分别表示为 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 的相对含量的大小, 依据 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 相应

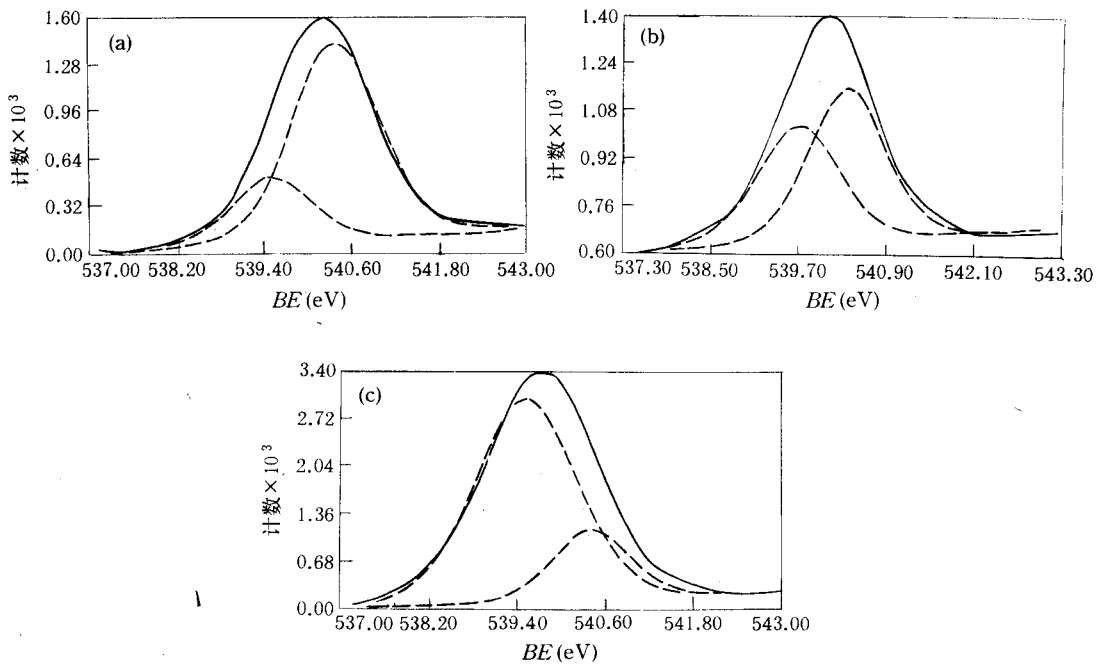


图 4 ($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 系中 Sb_{3d} 电子的 XPS 扩展谱图 (a) $x=0.03$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.20$

的电子结合能 $BE(\text{eV})$ 分别为 540.3 和 539.3 的标准, 可以明显看出: 随着 x 值的增大, Sb^{3+} 的相对含量增加, Sb^{5+} 的相对含量减少, 这与可逆平衡式(1)的机理相吻合, 也证实了这种缺陷平衡式的正确性. 以此计算出不同 x 值的 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 含量和相对含量, 如表 1 所示.

表 1 ($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 中 x 值所对应的 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 含量

x 值	相对含量(%)		含量(x 值)	
	Sb^{3+}	Sb^{5+}	Sb^{3+}	Sb^{5+}
0.03	12.19	87.81	0.004	0.026
0.1	45.10	54.90	0.045	0.055
0.2	79.62	20.38	0.159	0.041

由于上述谱析有一定的误差(约 10%), 所以可以认为 $x \leq 0.03$ 时, x 值所对应的基本上都是 Sb^{5+} , x 值在 0.03→0.2 的区间, Sb^{5+} 的相对含量逐渐减少. 对照图 2 中在此区间电阻值随 x 值的增大而增加的情况, 表明($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 中 Sb^{5+} 相对含量的减少是导致其电阻增加的原因. 但是图 2 的电阻随 x 值的变化曲线表明约在 $x=0.03$ 时, ($\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 的电阻最小, 根据表 1, 此时 Sb^{5+} 的含量为 0.026(%), 而相应于 x 值为 0.1、0.2 时的 Sb^{5+} 含量都较 0.026% 大得多, 按理其各自的相应电阻应更小方合适, 但图 2 却显示出电阻反而增大的趋势, 所以在 x 值不同的情况下, 仅以 Sb^{5+} 含量大小对应的($\text{Sb}_{\text{Fe}} + 2e$)浓度, 尚难直观

地判断电阻变化的趋势. 如以 Sb_2O_3 的非导电性, 联系到表 1 中 Sb^{3+} 含量随 x 值的增大而增加, 这相应于 $\text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times}$ 缺陷浓度的增加而导致电阻增大的趋势. 由此可知 $(\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 的电阻增减取决于其中 $\text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times}$ 与 $\text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times}$ 的浓度平衡所联系电子(e)浓度, 这也是缺陷平衡的方程式(2)的含义所在.

4 结 论

1. Sb^{5+} 离子可以固溶于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形成 $(\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$. 由于在此固溶体中存在 $\text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times} \rightleftharpoons \text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times} + 2e$ 平衡, 使之仅能成为有限固溶体(因离子半径 $\text{Sb}^{3+} > \text{Sb}^{5+}$), 因此也导致材料电阻的降低取决于 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 的相对百分含量, Sb^{5+} 的相对含量越大, 电阻降低幅度也越大.

2. 本文的固溶与导电机制相关性的机理探讨, 也适用于金属氧化物半导体系列.

参 考 文 献

- [1] Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, 1983, **32**(6):912.
- [2] 徐甲强, 沈瑜生, *传感技术学报*, 1991, **4**(1):32.
- [3] 黄兆新, 林伟, *传感技术学报*, 1993, **6**(1):40.
- [4] 张瑞芳, 沈瑜生, 张天舒, *应用化学*, 1994, **11**(4):66.

Correlativity of Solid Solubility with Conductive Mechanism in $\alpha\text{-}(\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ Semiconductor System

Shen Yusheng, Zhang Ruifang, Zhang Tianshu and Liu Xingqin

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

Received 31 May 1994, revised manuscript received 14 September 1994

Abstract This paper reports the investigation on relationship of conductive mechanism with solid solubility in $\alpha\text{-}(\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ n-type semiconductor system prepared by co-precipitation method. $\alpha\text{-}(\text{Sb}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ system with $0 \leq x \leq 0.20$ is solid solution suggested by XRD. It is found that the resistance of the system doped with Sb ions remarkably decreases while $x \leq 0.03$, but it slowly increases as the range of x value changing from 0.03 to 0.20. According to the defect equilibrium theory, the reason of variance in resistance and conductive mechanism for this solid solution system is discussed. The contents of Sb^{3+} and Sb^{5+} ions are estimated from XPS analysis results, the specimens are consistent to $\text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times} \rightleftharpoons \text{Sb}_{\text{Fe}}^{\times} + 2e$ point defect equilibrium equation at different x value of this solid solution system.

PACC: 7280J, 7280, 6475, 6170E