

AlGaIn/GaN 型气敏传感器对于 CO 的响应研究^{*}

冯 春[†] 王晓亮 王新华 肖红领 王翠梅 胡国新 冉军学 王军喜

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 研究了基于 AlGaIn/GaN 型结构的气敏传感器对于 CO 的传感性. 制备出 AlGaIn/GaN 型气敏传感器器件, 并测试得到了器件在 50℃ 时对于不同浓度 (1%, 9000, 8000, 5000 和 1000ppm) 的 CO 的响应情况; 测试并分析了 1% CO 在 50 和 100℃ 下响应度的差异, 计算了通入 1% CO 前后器件的肖特基势垒高度的变化和灵敏度随电压的分布关系. 结果表明, 器件的灵敏度强烈依赖于器件的工作温度和通入的气体浓度, 随着温度和浓度的增加, 器件的灵敏度呈单调增加, 器件在 100℃ 空气气氛中表现出了良好恢复性能.

关键词: AlGaIn/GaN; CO; 传感器

PACC: 7280E; 7360P

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)07-1387-04

1 引言

近年来, GaN 基宽禁带半导体材料被广泛应用于电学和光学器件的研究制备中, 基于该材料制备的 AlGaIn/GaN 高电子迁移率场效应晶体管 (HEMT) 更是引发了众多研究机构的重视, AlGaIn/GaN HEMTs 在高频、高温、高功率应用中有着极为广泛的应用潜力^[1~3]. 同时, GaN 基材料由于其化学性能稳定、耐高温高压、耐辐射的优点, 也被广泛应用于气敏传感器领域, 与传统的 Si 基器件相比较, GaN 材料的耐高温性能使得 GaN 型气敏传感器有着更广阔的应用前景^[3~9].

CO 在物理上是一种无色无味的气体, 对人体有较大的危害, CO 吸入体内后, 可以与血液中的血红蛋白 (Hb) 结合, 形成稳定的 COHb, 吸入较低浓度的 CO 便可产生大量的 COHb, 引起人体缺氧, 严重者可致命^[10]. CO 气体主要存在于冶金以及化学工业中, 使用柴油、汽油的内燃机废气中也含有一定量的 CO. 研究 CO 气敏传感器可以及时地探测到 CO 的存在, 以便及时做出进一步的防护工作, 防患于未然. 因此, CO 气敏传感器的研究具有实际意义. 相比于其他类型的传感器, AlGaIn/GaN 型结构的半导体型传感器结构简单, 环保无害, 灵敏度高, 体积小, 易于封装安置.

1999 年, 美国 Pennsylvania 大学的 Luther 研制出第一个用于气敏传感器的 Pt/n-GaN 肖特基二极管; 德国 EADS 的 Schalwig 等人于 2001 年研究了 AlGaIn/GaN 型器件对于一系列气体的传感情况, 其中包括 CO 气体^[3]. 在此基础上, Zhao 等人研究了 AlGaIn/GaN 基 CO 气敏传感器在低浓度下的响应情况, 并分析了其工作机理^[9~11]. 而国内迄今为止未见有关 AlGaIn/GaN

基传感器用于检测 CO 气体的相关报道. 作者首次制备出了基于 AlGaIn/GaN 型结构的传感器器件, 该结构型器件对于 H₂ 显示出了优越的传感性能^[8]. 本实验测试了在 50℃ 下通入浓度为 1%, 9000, 8000 和 5000ppm 的 CO 气体后器件的响应度; 测试了器件在 100℃ 的较高温度下对 1% CO 的响应情况和恢复情况; 计算了通入 1% CO 气体后器件有效肖特基势垒高度的改变值, 并分析了其产生的原因, 研究了灵敏度与外加偏压的关系.

2 实验

实验所用的样品是利用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长的, 外延层包括 GaN 成核层, 3.6μm 的 GaN 高阻层, 100nm GaN 高迁移率层, 1nm AlN 插入层, 以及 16.8nm 的 Al_{0.3}Ga_{0.7}N 层, 器件的截面示意图如图 1 所示. 更加详尽的生长过程参见文献^[12~16]. 实验采

Pt	Ti/Al/Ni/Au
16.8nm Al _{0.3} Ga _{0.7} N	
1nm AlN	
100nm GaN	
3.6μm GaN	
GaN	
Sapphire	

图 1 器件截面结构示意图

Fig 1 Cross section schematic of the device

^{*} 中国科学院知识创新工程 (批准号: YYYJ-0701-02), 国家自然科学基金 (批准号: 60576046, 60606002) 及国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2002CB311903, 2006CB604905, 513270505) 资助项目

[†] 通信作者. Email: cfeng@red.semi.ac.cn

2007-12-04 收到, 2008-02-23 定稿

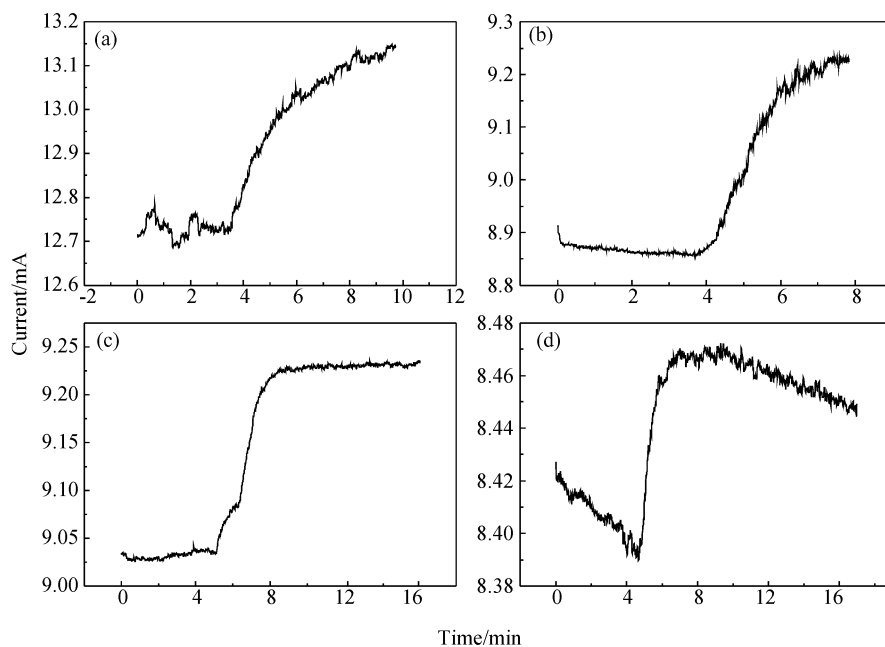


图2 器件在 50°C,外加偏压 2V 时,通入 1% (a),9000ppm (b),8000ppm (c),5000ppm (d) 浓度 CO 后的时间-电流响应曲线
Fig.2 Response of forward current biased at 2V after introducing CO with concentration of 1% (a),9000ppm (b),8000ppm (c),5000ppm (d)

用蒸发方法在样品表面沉积了厚度为 20nm,边长为 200 μm 的正方形金属 Pt 层作为肖特基接触.采用 Ti/Al/Ni/Au 作为欧姆接触,在 850°C 下退火 30s.

测试装置主要包括气体流量控制器、加热电源和 Keithley2602 数字源表等仪器.器件被固定在云母加热片上,外接加热电源,另一端连接到温控仪,从温控仪上读取实验温度值,误差在 1°C 内.器件通过 W 探针连接到 Keithley2602 数字表上,实验需用气体经由气体流量控制器通入实验真空管腔中.实验中所用的 CO 气体为 1% CO + 99% N₂ 混合气体,利用添加不同流量的 N₂ 来控制测试气体中 CO 的浓度.本实验测试了在 50°C 下器件对于不同浓度的 CO 的响应情况,以及 100°C 下器件对于 1% CO 的响应.

3 结果与讨论

CO 和氢气的传感机理不同,对于氢气来说,Al-GaN/GaN 型气敏传感器的传感机理被认为是氢气首先在 Pt 电极上裂解为氢原子,氢原子通过扩散到达金属/半导体接触界面,在界面处形成偶极子层,改变了有效肖特基势垒高度,进而影响器件的电学性能.但对于 CO 来说则不同,CO 的传感机理一般被认为是由 Pt 电极的多孔性所引起的.由于 Pt 与 AlGaN 层的接触电极上存在很多孔洞,使得有一部分 AlGaN 与外界气氛直接接触,因此 AlGaN 表面上氧化产生一定量的非化学计量比的镓氧氮化物,CO 分子穿过 Pt 电极上的孔洞,在 AlGaN 表面吸附,进一步与已经形成的镓氧氮化物作用,产生偶极子层,改变了器件的有效肖特基势垒高度,进而使得器件的 I - V 特性发生变化^[3~5].

图 2 为 50°C,2V 偏压下器件对于不同浓度的 CO 气体的电流-时间响应曲线.从图中可以看出,随着 CO 气体浓度的降低,器件的响应时间明显地缩短,器件对于 1% 浓度的 CO 的响应时间约为 4min,但是气体浓度降低到 5000ppm 时,响应时间缩短为 0.3s.随着 CO 气体浓度的降低,器件的电流响应值有很明显的降低.图 3 是根据图 2 绘制的不同浓度 CO 下,器件的正向电流变化值.可明显看出,正向电流变化值和通入的 CO 浓度呈单调递增关系,随着 CO 浓度的增大,器件的电流响应值也随之增大,2V 恒压下,5000ppm 可引起器件正向电流变化 0.07mA,浓度增大到 1% 时,器件的正向电流变化值增加到 0.4mA.而对于 1000ppm 的低浓度,实验并未检测到明显的器件电流变化.从图中也可以看出,9000ppm 以上的高浓度处,CO 所引起的电流值变化差别很小,说明在 1% 浓度左右,器件对 CO 气体的敏感性逐渐达到饱和.

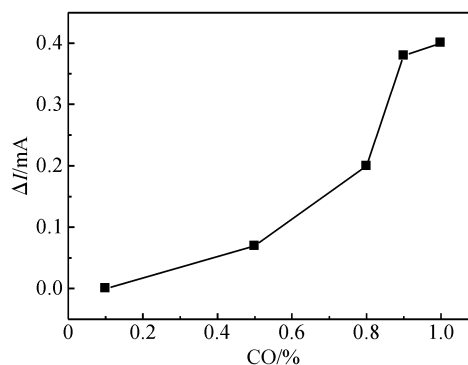


图3 器件在 50°C 时的正向电流与通入 CO 气体浓度关系曲线
Fig.3 Change of forward current versus concentration of introducing CO at 50°C

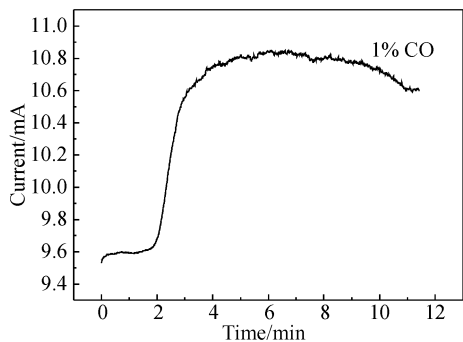


图 4 器件在 100℃，偏压 2V 时通入 1% CO 后的时间响应

Fig. 4 Time response of the device biased at 2V upon switching from pure N₂ to 1% CO at 50~100℃

温度对传感器的性能有很大的影响，升高温度可以提高气体的活化度，使之更容易在器件表面吸附并进一步与存在的镓氧氮化物发生作用，提高器件的传感性能.图 4 是器件在 100℃ 温度下对 1% CO 的时间响应曲线，对比图 4 和图 2(a)可看出，随着温度升高，器件的响应度有了很大的提高，通入 CO 后，器件的电流变化值从 50℃ 时的 0.4mA 增大到 1mA；而且响应时间也有大幅度的缩短，从 50℃ 时的 4min 减小到不足 1min. 这显示 AlGa_N/Ga_N 结构器件在高温下会具有更优良的工作能力.

图 5 是 50 和 100℃ 下，通入 1% 的 CO 前后器件的 I - V 特性曲线变化.金属半导体接触的势垒高度和理想因子可由热电子发射理论公式确定：

$$I = I_{ST} \left(\exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right) \quad (1)$$

$$I_{ST} = AA^* T^2 \exp \left(- \frac{e\phi_{Bn}}{kT} \right) \quad (2)$$

其中 I_{ST} 是反向饱和电流； n 是理想因子； A^* 是有效 Richardson 常数； A 是肖特基接触的面积； T 为测量温度； ϕ_{Bn} 是有效肖特基势垒高度.其中 Al_{0.3}Ga_{0.7}N 的有效 Richardson 常数可以通过线形插值确定为 29.28A/(K²·cm²)^[7].通过公式 (1) 和 (2)，结合实验中得到的器件 I - V 曲线可以计算出通入 CO 前后器件的有效肖特基势垒高度的变化值.50℃ 下，1% 的 CO 通入使得肖

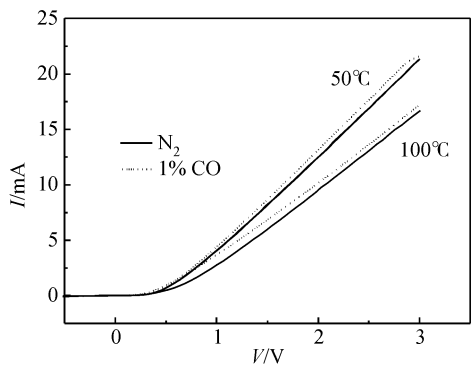


图 5 通入 1% CO 前后器件的正向 I - V 特性

Fig. 5 Forward current-voltage characteristic of device from pure N₂ to 1% CO/99% N₂

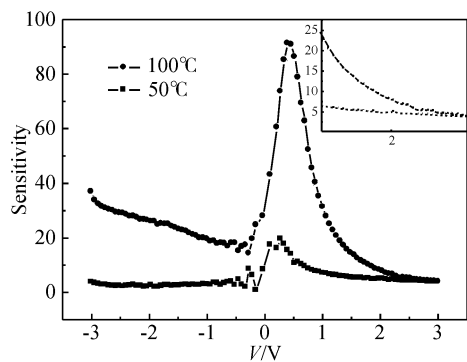


图 6 通入 1% CO 情况下，器件灵敏度与外加电压的关系图 插图为 2V 情况.

Fig. 6 1% CO sensitivity versus voltage at 50 and 100℃ The inset shows the sensitivity at 2V.

特基势垒高度下降了 0.2meV，而在 100℃ 下，肖特基势垒高度降低了 27.9meV.

若定义器件对 CO 的灵敏度 S 为：

$$S = \frac{I_{CO} - I_{N_2}}{I_{N_2}} \times 100 \quad (3)$$

利用图 5 中通入 CO 前后的 I - V 曲线的差值，除以未通入 CO 气体时的电流值，便得到器件在不同偏压下的灵敏度.图 6 显示了通入 1% 浓度的 CO 后，器件在 50 和 100℃ 下灵敏度和外加电压值的关系.从图中可看出，灵敏度在器件的开启电压附近达到最大值，这是因为在开启电压附近灵敏度公式中的分母即初始电流比较小，因此虽然开启电压处通入 CO 后电流变化值很小，但是灵敏度却很大，这就是为什么虽然开启电压处灵敏度很高，实验中却并未取该处附近电压作为恒定外加偏压的原因.在 2V 以上，灵敏度接近稳定.较高电压处，灵敏度对温度的依赖性不甚强烈.从图 6 中可以直接读出，2V 情况下，器件在 50 和 100℃ 下的灵敏度分别为 3.5 和 9.4.

器件在纯氮气气氛下的恢复性能非常微弱、缓慢.但是通入空气后，器件却显示了比较明显的恢复性能.图 7 是在 100℃ 情况下，外加偏压为 2V 时，器件的恢复性能曲线，从图中可以明显地看出，通入空气后，器件有

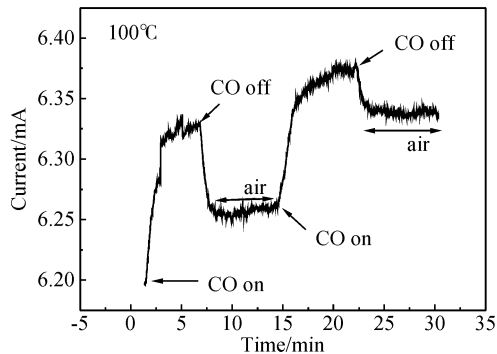


图 7 器件在 100℃，2V 下的恢复性能曲线 气流从 1% CO 变化为空气，再重新通入 1% CO，最后再次变化为空气.

Fig. 7 Time response at 100℃ of the device biased at 2V Gas flows in the sequence of: 1% CO, air, 1% CO, air.

明显的恢复性能,这说明空气中的氧元素对器件的恢复性能有促进作用,这必然导致空气气氛下,器件的传感性能有一定的降低;从图中还可以看出,相比较于 N_2 气氛下情况,空气中器件对 CO 的传感性确实有了一定的降低.

4 结 论

本实验研究了 AlGaIn/GaN 型半导体气敏传感器对于 CO 气体的响应性能,AlGaIn/GaN 基器件在 50 和 100℃ 下均对 CO 气体产生了明显的响应.结果表明,器件的灵敏度与测试温度、CO 浓度呈单调增加关系,即温度越高,气体浓度越大,越有利于器件的传感性.不同外加偏压下,灵敏度在器件的开启电压附近达到最大值,器件在纯氮气气氛下未能表现出明显的恢复性能,但是在空气气氛中,器件在 100℃ 下表现出了明显的恢复性能.

参考文献

- [1] Keller S, Wu Yifeng, Parish G, et al. Gallium nitride based high power heterojunction field effect transistors. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48(3): 552
- [2] Yoshida S, Li J, Wada T, et al. High power AlGaIn/GaN HFET with lower on-state resistance and higher switching time for inverter circuit. *IEEE Proc Circuits Devices Syst*, 2004, 151(3): 207
- [3] Schalgwig J, Muller G. Group-III-nitride based gas sensing devices. *Phys Status Solidi*, 2001, 185: 39
- [4] Song J H, Lu W. Pt-AlGaIn/GaN Schottky diodes operated at 800℃ for hydrogen sensing. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 133501
- [5] Schalgwig J, Muller G. Gas sensitive GaN/AlGaIn-heterostructures. *Sensors and Actuators B*, 2002, 87: 425
- [6] Spetz A, Armgarth M, Lundstrom I. Hydrogen and ammonia response of metal-silicon dioxide-silicon structures with thin platinum gates. *J Appl Phys*, 1988, 64(3): 1274
- [7] Wang X H, Wang X L, Feng C, et al. Hydrogen sensors based on AlGaIn/GaN back-to-back Schottky diodes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2008, 29(1): 153
- [8] Wang X H, Wang X L, Feng C, et al. Hydrogen sensors based on AlGaIn/AlN/GaN Schottky diodes. *Chin Phys Lett*, 2008, 25(1): 266
- [9] Fang Kemei, Yang Daming, Chang Jun. Irritable toxicosis therapeutics. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 2002 (in Chinese) [方克美, 杨大明, 常俊. 急性中毒治疗学. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002]
- [10] Huang J R, Hsu W C, Chen Y J, et al. Comparison of hydrogen sensing characteristics for Pd/GaN and Pd/Al_{0.3}Ga_{0.7}As Schottky diodes. *Sensors and Actuators B*, 2006, 117(1): 151
- [11] Enhjung C H O, Eunjung C H O, Dimitris P, et al. Improvement of CO sensitivity in GaN-based gas sensors. *IEICE Trans Electron*, 2006, E89-C(7): 1047
- [12] Zhao G Y, Sutton W, Pavlidis D, et al. A novel Pt/AlGaIn/GaN heterostructure Schottky diode gas sensor on Si. *IEICE Trans Electron*, 2003, E86-C(10): 2027
- [13] Wang X L, Wang C M, Hu G X, et al. Improved DC and RF performance of AlGaIn/GaN HEMTs grown by MOCVD on sapphire substrates. *Solid-State Electron*, 2005, 49(8): 1387
- [14] Wang X L, Liu X Y, Hu G X, et al. X-band GaN power HEMTs with power density of 2.23W/mm grown on sapphire by MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(10): 1865
- [15] Wang X L, Wang C M, Hu G X, et al. Growth and characterization of 0.8μm gate length AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire substrates. *Science in China F*, 2005, 48(6): 808
- [16] Wang C M, Wang X L, Hu G X, et al. The effect of AlN growth time on the electrical properties of Al_{0.38}Ga_{0.62}N/AlN/GaN HEMT structures. *J Cryst Growth*, 2006, 289(2): 415
- [17] Wang X L, Hu G X, Ma Z Y, et al. MOCVD-grown AlGaIn/AlN/GaN HEMT structure with high mobility GaN thin layer as channel on SiC. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(9): 1521

A Carbon Monoxide Gas Sensor Based on an AlGaIn/GaN Structure*

Feng Chun[†], Wang Xiaoliang, Wang Xinhua, Xiao Hongling, Wang Cuimei,
Hu Guoxin, Ran Junxue, and Wang Junxi

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper reports gas sensors based on an AlGaIn/GaN structure for CO detection. The devices have been fabricated and showed remarkable sensitivity at measured temperatures. Response characteristics of the devices have been measured under different CO concentrations (1%, 9000ppm, 8000ppm, 5000ppm, 1000ppm) at 50℃. For the sake of comparison, the response of the device induced by 1% CO at 100℃ has also been measured. The sensitivity and variation of Schottky barrier height induced by 1% CO have been calculated at 50℃ and 100℃, respectively. Finally, the sensitivity strongly depends on the temperature and the CO concentration and increased as the temperature and concentration increased.

Key words: AlGaIn/GaN; CO; gas sensors

PACC: 7280E; 7360P

Article ID: 0253-4177(2008)07-1387-04

* Project supported by the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (No. YYYJ-0701-02), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60576046, 60606002), and the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. 2002CB311903, 2006CB604905, 513270505)

[†] Corresponding author. Email: cfeng@red.semi.ac.cn

Received 4 December 2007, revised manuscript received 23 February 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics