第 20 卷第 3 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 20, No. 3
1999 年 3 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Mar., 1999

Pt/TiO_2 二极管湿敏传感器

孙德明　肖梦秋　汪荣昌　戎瑞芬

(复旦大学材料科学系　上海　200433)

摘要　Pt 常被用来在金属氧化物半导体上做肖特基接触. 在常温下, Pt/TiO_2 界面处的电子电导对 Pt/TiO_2 肖特基势垒高度的变化非常敏感. 本文描述了利用该性质制造的湿敏传感器的性能, 并讨论了因水在 Pt/TiO_2 界面处的化学吸附, 引起表面态费米能级改变, 影响 Pt/TiO_2 肖特基势垒的高度, 从而导致了 I-V 曲线的变化的物理过程, 对器件制造过程中的工艺问题也有所论述.

EEACC: 7230L, 2530D

1　引言

传统的半导体湿敏器件主要有烧结型半导体陶瓷湿敏器件, 涂覆膜型陶瓷湿敏器件和多孔氧化物器件. 结型器件工作时需要加热, 后两种器件的性能随时间会有一定的漂移[1]. 随着计算机技术的发展, 半导体生产技术的提高和对器件微型化, 集成化要求的日趋迫切, 利用肖特基或 PN 结二极管整流特性随环境湿度变化的陶瓷湿敏器件, 湿敏结型器件和 MOS 栅极涂膜型的器件因容易集成的优点而受到重视[1,2].

本文所叙述的 Pt/TiO_2 肖特基接触的湿敏传感器是利用 Pt/TiO_2 金半接触 I-V 特性曲线随湿度变化而制作的器件. 它具有便于集成, 响应快, 结构简单及工作温度低等特点.

2　器件的制备

所用的 TiO_2 多晶薄膜是用 MOCVD 方法生长在硅衬底(110)晶面上的, 衬底用射频加热, 温度为 540℃, 生长的化学反应式如下:

$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 = TiO_2 + 11C + 13H_2 + H_2O \tag{1}$$

其中所用的金属有机源为异丙醇钛 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 水浴加热到 35℃后, 用流量为 170ml/min 氩气作为载气, 通过鼓泡, 携带饱和有机源蒸汽进入硅衬底所在的反应室. 经 XRD 分析, 薄膜中 101, 103, 105 等晶面大量存在, 为锐钛矿结构, 禁带宽度约 3.0eV, 呈弱 n

孙德明　男, 1973 年出生, 硕士研究生, 从事金属氧化物半导体传感器研究
肖梦秋　男, 1972 年出生, 硕士研究生, 从事半导体器件工艺及封装的研究
汪荣昌　男, 1942 年出生, 教授, 主要从事金属氧化物半导体传感器的研究
1997-12-22 收到, 1998-03-05 定稿

型 经 XPS 分析, 薄膜表面的 Ti 和 O 元素比为 1∶1.97.

TiO_2 薄膜的厚度约为 700nm～1μm, 在生成的 TiO_2 薄膜上用等离子四极溅射台制备 Pt 薄膜(溅射时衬底温度为 130℃), 厚度为 200～300nm, 形成 Pt/TiO_2 肖特基接触 器件结构图见图 1.

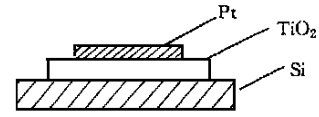

图 1　器件结构图

3　湿敏特性的测定

考虑到湿敏器件将在大气环境中工作, 实验中所用的器件都已在普通空气气氛中暴露了六个月左右. 采用图 2 所示的测试装置, 测定了感湿特征量——相对湿度曲线及响应时间.

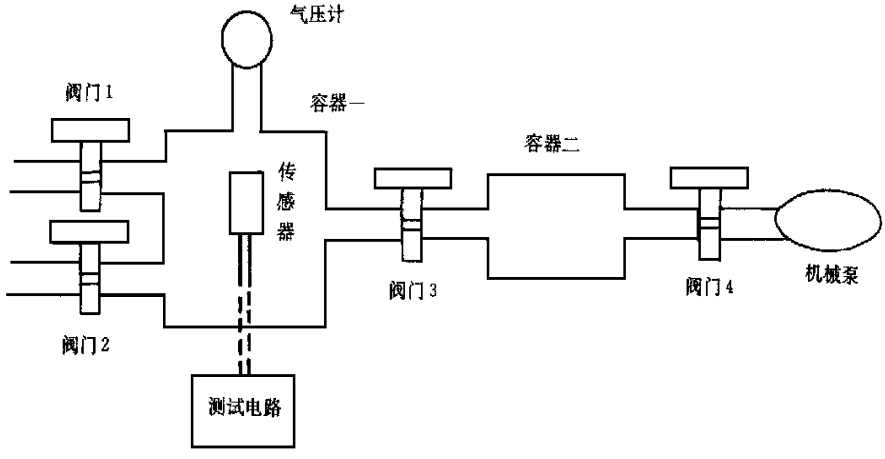

图 2　测试系统图

阀门 1、2 关闭, 阀门 3、4 打开, 容器一、二抽成真空(约 133.3Pa) 后; 阀门 3 关闭, 先从阀门 1 充入相对湿度(RH) 为 0% 的空气, 其分压可由气压计读得; 关闭阀门 1, 从阀门 2 再充入 RH 为 100% 的空气, 混合后得到一定湿度的空气. 阀门 4 关闭, 阀门 3 打开, 容器一容器二的气压平衡后, 容器一内的压强减小, 可从气压计读出; 阀门 3 关闭, 再在容器一中充入 RH = 0% (或 RH = 100%) 的空气; 阀门 4 打开, 容器二抽成真空. 这样, 在一定温度下可逐渐降低相对湿度(或升高相对湿度). 不同湿度时器件的特性曲线如图 3 所示.

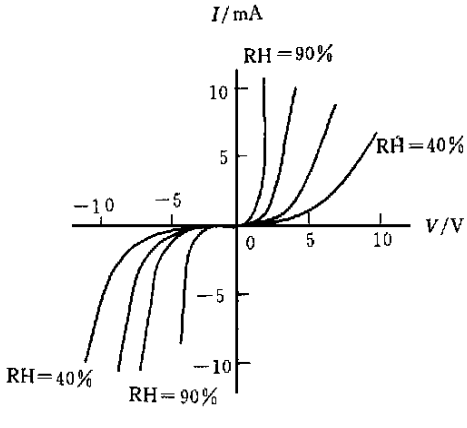

图 3　I-V 曲线

实验发现, 器件在长期的直流工作状态下, 特性会发生漂移, 湿敏特性衰退. 这可能是由于对湿敏起主导作用的晶粒边界处的离子电导成分在长期的定向直流作用下会发生变化, 在正负极处的 H^+, O^{2-} 的释放也会使器件的性能发生变化. 使用低频交流电源(1～1000Hz) 就能避免这个问题. 使用交流电源还有信号强, 采样引线也可以很长的优点.

图 4 为感湿特征量-相对湿度关系曲线测试示意图. 当湿度增大时, 流过二极管的电流随之增大, 限流电阻上的电压降落也增大, 引起二极管上的电压降落减小.

采用 50Hz 交流 6V 电源, 限流电阻为 4MΩ, 分别对两个样品进行了测试, 结果如图 5 所示. 图中信号电压即为传感器两端压降. 测试中发现, 在 RH 从 35% 变到 100% 时, 器件的信号电压有较大的变化, 可以满足信号处理的需要. 湿度由 30% 变到 70%, 响应时间 $t<10$s; RH 由 70% 变到 30%, 响应时间约为 15s.

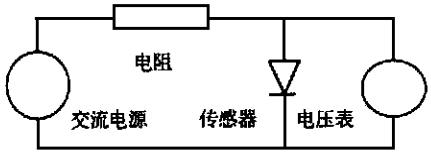

图 4 测试线路图

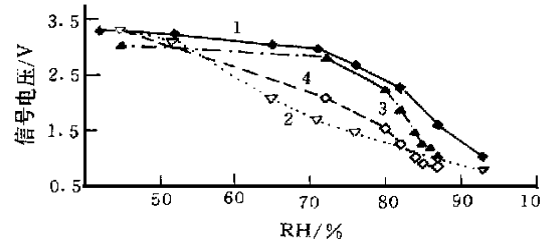

图 5 信号电压-相对湿度关系曲线图

测量时环境分别从高湿度到低湿度, 然后从低湿度到高湿度作循环; 曲线 1、3 为器件 1 的测量结果, 曲线 2、4 为器件 2 的测量结果; 1、2 为高湿度到低湿度数据, 3、4 为低湿度到高湿度数据; 测量时温度均为 25℃.

实验中, 我们发现用 n 型 Si 硅作为生长 TiO_2 薄膜的衬底所制作的器件和用 p 型 Si 作为衬底的器件有以下几个方面的不同(见表 1). 正向电压指的是在 Pt 上加正电压在硅衬底加负电压.

表 1

	n-Si	p-Si
反向击穿电压	10V 左右	6～8V
正向开启电压	2～3V	4～5V
气敏特性	较敏感, 易漂移	敏感性稍差, 漂移也较小

图 6 表示 TiO_2 与 n-Si 或 p-Si 形成的异质结能带图. 由图 6 可以看出, 因 n-Si 和 p-Si 在 TiO_2 与硅衬底形成了不同的 Si-TiO_2 异质结. 在 n 型加正电压时, 电子的扩散流与漂移流方向一致; p 型加正电压时, 空穴的扩散流与漂移流方向相反. 因此, n 型开启电压要比 p 型的低.

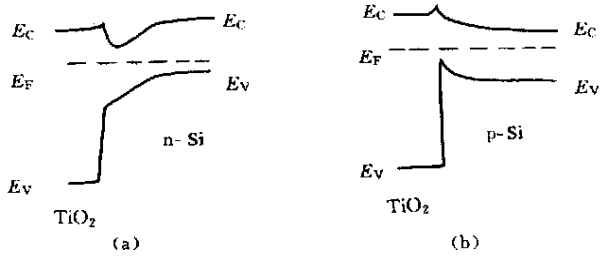

图 6 TiO_2-Si 异质结能带图

4　湿敏机理的分析

4.1　水在 TiO_2 表面的吸附

在完整的锐钛矿结构 TiO_2 中, 每个钛原子周围都有四个氧原子, 每个氧原子周围都有四个钛原子. 在晶体的表面, 大部分氧原子以离子键的方式与周围钛原子结合, 但有一部分氧原子通过共价键悬挂一个钛原子上, 同时由于表面的影响, 存在大量的 Ti^{3+}.

水在 TiO_2 表面化学吸附时, 分为两种情形. 一是分子吸附, 这时形成一个相当弱的 Ti-OH_2 离子键, 其中钛原子作为 Lewis 酸, 其吸附能大约仅为 102.2kJ/mol, 相当于物理吸附. 二是解离吸附, 在钛原子上形成一个较强的共价键 Ti-OH 键, 同时在悬挂的氧原子上形成一个相当弱的 O-H 离子键[3]. Ti-OH 键的形成与表面钛原子的不饱和性有关, 低价态的钛原子对成键有利[3]. 在用 MOCVD 方法生长的 TiO_2 薄膜中, 主要缺陷是 Ti^{3+} 离子和氧空位. 由 XPS 分析结果可知, 实验中所用的薄膜表面, Ti^{3+} 浓度较高, 数量级约为 $10^{21}/cm^3$, 因此, 水分子在 TiO_2 表面倾向于解离吸附.

Geistlinger 等人认为, 物理吸附是由色散力, 范德瓦尔斯力引起, 化学吸附是共价键力引起. 物理吸附时没有吸附体系的波函数和被吸附粒子的波函数的重叠, 但化学吸附发生时有波函数的重叠. 因此, 从量子统计的观点来看, 物理吸附的位置和化学吸附的位置基本无关. 因物理吸附时没有吸附物电子态的改变, 对吸附物能带结构也不会有影响, 也不会改变器件的电流电压特性, 因此只须考虑由化学吸附带来的影响. 由 Geistlinger 用 Voikenstein[4]提出的量子统计理论认为, 表面化学吸附不仅与外部参数(温度 T, 压强 P)有关, 而且与整个吸附体系的电子状态有关, 即与体系的费米能级的位置有关.

在简化的 Geistlinger 模型下, 忽略较弱的 O-H 键的影响, 只考虑 Ti-OH 键, 在这里 OH 的行为类似一个施主. 由 Langmuir 吸附公式[5]

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \tag{2}$$

其中　θ 为覆盖度; P 是气体压强; b 为吸附速率 v_0 与脱附速率 v_1 之比, 吸附速率与单位时间内撞击表面的分子数及没有被占据的化学吸附位置的数目和 $\exp(-Q_0/kT)$ 成正比, Q_0 为吸附活化能; 脱附速率与已被占据的化学吸附位置的数目和 $\exp(-Q_1/kT)$ 成正比, Q_1 为脱附能.

$$b = \frac{v_0}{v_1} = a \times \frac{1 - \dfrac{1}{1 + \exp[(E - E_{FS})/kT]}}{\dfrac{1}{1 + \exp[(E - E_{FS})/kT]}} = a \exp\left(\frac{E - E_{FS}}{kT}\right) \tag{3}$$

其中　a 是与吸附能、脱附能、温度等有关的常数; E_{FS} 是表面态费米能级. θ 随 P 的变化率如下式,

$$\frac{\partial \theta}{\partial P} = \frac{b}{(1 + bP)^2} \tag{4}$$

从公式(2)可知 θ 随着压强 P 的增大而单调增大, 但趋势逐渐变缓, 在施主的吸附中, $E > E_{FS}$, $E - E_{FS}$ 的值随着吸附的增加, 被占据的化学吸附位置的增加而减小, 导致 b 的减小, 这是对吸附不利的. 但由公式(4)可知, 覆盖度 θ 的总趋势随着 P 的增大而逐渐增大, 直到达

到饱和, 即 $\theta = 1$. 在我们的直流实验, 即图 3 中, 较高相对湿度对应的特性曲线彼此靠得较近, 反映了公式(4) 的趋势.

4.2 表面态填充与肖特基势垒高度的改变

在多晶 TiO_2 薄膜的表面, 存在一些表面态, 当这些表面态部分被填充时, 引起了表面态费米能级的变化, 从而使肖特基势垒的高度发生变化, 导致了 Pt/TiO_2 二极管的电流电压特性曲线的变化. 在我们的实验中, 由于所用的 TiO_2 薄膜表面 Ti^{3+} 浓度很高, 导致表面态密度很高, 可以认为近似于巴丁极限, 费米能级变化量就相当于肖特基势垒高度变化量. 当部分表面态被施主所填充时, 费米能级上升 ΔE_{F1}, 因此肖特基势垒高度降低 $\Delta\varphi_{m1} = \Delta E_{F1}$; 当被受主填充时, 费米能级下降 ΔE_{F2} 时, $\Delta\varphi_{m2} = \Delta E_{F2}$. 由二极管发射理论可知[6]

$$j = A^{*}T^{2}\exp\left(-\frac{\varphi_m}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] \tag{5}$$

其中 φ_m 为肖特基势垒高度; A^{*} 为理查孙常数. 在其他条件(温度, 所加的外电压) 不变时, 势垒高度降低 $\Delta\varphi_m$, 电流将增加到原来的 $\exp(\Delta\varphi_m/kT)$ 倍. 因此, 体系的表面态密度与器件的敏感性有很大的关系. 设末态时被施主占有, 数目为 N_{Dt}, 初态时被受主占有, 数目为 N_{Ai}, N_s 为表面态总数. 则有

$$E_{Ft} - E_{Fi} = E_d - E_a + kT\ln\left(\frac{N_{Dt}N_{Ai}}{N_s^2}\right) \tag{6}$$

其中 E_{Ft} 为末态的表面态费米能级; E_{Fi} 为初态的表面态费米能级; E_D 为表面态被施主占据时的能级; E_A 为受主占据能级. 图 4 中湿度较小时, 曲线的斜率也很小. 这是由于当 N_s 极大时, 费米能级几乎不随初态和末态变化而变化, 因实验所用的薄膜的表面态密度很高, 水蒸气分压较低时, 吸附在 TiO_2 表面的水不足以使体系的费米能级发生较显著的改变, 表现在器件的肖特基势垒对环境的气氛变化不太敏感.

表面态费米能级的微小变化

$$\frac{d(E_F)}{dN} = \frac{kT}{N} \tag{7}$$

式中 $N = N_s\theta$ 为表面态被施主或受主占有的数目. 图 4 中的曲线在高湿度处斜率较小, 是因为随着表面态被占有的数目增加, 器件的敏感性也将逐渐降低. 因 $N < N_s$, 可以预见, 较小的 N_s 的器件会有较好的敏感性.

5 结论

利用 Pt/TiO_2 肖特基电流-电压特性曲线随着相对湿度的变化可以制作湿敏器件, 该湿敏器件具有响应快, 结构简单, 工作温度底, 体积小等优点; 用交流电源的工作方式可以在 RH 从 35% 到 95% 之间得到重复性较好的结果; 调节所用的衬底的类型可以调节器件的工作电压. 可以预见, 通过调节薄膜生长过程中的通氧量以及用表面处理的方法能改善器件的性能.

参　考　文　献

[1] 杨阴彪, 穆云书, 特种半导体器件及其应用, 北京: 电子工业出版社, 1991, 第十七章
[2] Wolfgang, Gopel, Sensors and Actuators B, 1994, **18-19**: 1～21.
[3] Adil Fahmi, Christian Minot, Surface Science, 1994, **304**: 343～359.
[4] H. Geistlinger, Sensors and Actuators B, 1992, **7**: 619～625.
[5] A. W. 亚当森, 顾惕人译, 表面的物理化学, 北京: 科学出版社, 1985, 第十四章
[6] 叶良修, 半导体物理学, 北京: 高等教育出版社, 1983, 第八章

Humidity Sensor of Pt/TiO_2 Diode

Sun Deming, Xiao Mengqiu, Wang Rongchang, Rong Ruifen

(*Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai* 200433)

Received 22 December 1997, revised manuscript received 5 March 1998

Abstract Platinum is often used as the contact material of metal-oxide based semiconductor gas sensors. At room temperature, the electronic conductivity across the Pt/TiO_2 interface leads to extremely sensitive Schottky-barrier humidity sensors. The mechanism is that the change of the height of Schottky-barrier at the interface of Pt and TiO_2 altered by the chemisorption of water leads to the drift of *I-V* characteristic curve. The properties of such a Pt/TiO_2 humidity sensor are described, and the related fabrication problems are also discussed.

EEACC: 7230L, 2530D