

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管氨气敏感机理的研究

张维新 赵玲娟

(天津大学电子工程系, 天津)

1989年8月7日收到

本文报道了一种新型半导体敏感器件——氨气敏 Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管。简要地介绍了器件的结构和制备。根据化学动力学理论, 分析了器件对氨气敏感的机理, 推导出氨气浓度与阈电压变化的定量关系。实验结果与理论分析基本吻合。

主题词 Pd-Ir 合金栅, 氨气敏, 敏感机理, 催化分解, 偶极层, MOS 晶体管

一、引言

氨气的探测在化工、食品工业、生物医疗和环境保护等领域具有重要的实际意义。目前, 检测氨气的常规方法是采用化学分析法或分光光度法, 但是这些测量方法效率低, 不能实现连续测量。利用半导体氨气敏传感器可以比较方便地实现对氨气的在线测量。1975年 Lundstrom 研究利用 Pd 栅 MOS 晶体管作为氢气敏传感器^[1], 目前已经实用化。近年来采用其它过渡金属栅的 MOS 器件对氨气进行探测。1983年 Winquist 等研究用 Ir 或 Pt 缀饰的 Pd 栅 MOS 器件对氨气的敏感作用^[2]。1988年 Spetz 等利用薄 Pt 栅 MOS 器件对氨气进行探测, 在研究 Pt 栅厚度与响应度关系的基础上, 提出了电容耦合的敏感机理^[3]。认为较薄的 Pt 栅(70nm 以下)是不连续的, 吸附在金属表面的氨气极性分子, 通过裸露的 SiO₂ 耦合到半导体, 使半导体的表面电荷发生变化, 从而引起 MOS 电容的平带电压漂移。

本文介绍一种新型氨气敏半导体敏感器件, 它是采用 Pd-Ir 合金作栅极的 MOS 晶体管。我们对器件的氨气敏特性进行了研究, 并提出了一个可能的氨气敏感机理模型。

二、器件的结构与制备

敏感器件的基本结构与一般 MOS 晶体管类似, 如图 1 所示。其特殊之处是栅极用 Pd-Ir 合金代替了普通的 Al 栅极。另外, 由于敏感器件通常工作在较高的温度下, 因此, 需要在芯片上制作一个扩散电阻 R_t 作为加热器。二极管 D_t 是温度敏感器件, 用以测量器件的温度, 器件的工作温度可以调节 R_t 上的加热电流来控制。

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管的制备工艺基本上采用 MOS 集成电路技术。衬底材料

为 $\langle 100 \rangle$ 晶向的P型硅片, 电阻率约为 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。采用离子注入技术或扩散掺杂, 形成 n^+ 源区和漏区, 同时形成测温二极管和加热电阻器。为了降低沟道区的表面电荷, 绝缘栅 SiO_2 采用氯化氢氧化, 厚度约为 100 nm 。采用溅射工艺和 Lift-off 技术制作一定形状的 Pd-Ir 合金栅^[4], 合金栅的厚度为 $50\text{--}100 \text{ nm}$ 。

三、氨气敏感机理

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气的敏感特性表现为阈电压的变化。对于 n 沟 MOS 晶体管在有氨气存在的气氛中, 其阈电压减小。MOS 晶体管的阈电压 V_T , 可由下式表示

$$V_T = V_{FB} + \frac{Q_f}{C_{ox}} + 2\phi_F \quad (1)$$

式中 Q_f 为沟道内空间电荷区的电荷, 与衬底掺杂浓度有关。 C_{ox} 为绝缘栅氧化膜电容。 ϕ_F 为费米势。 V_{FB} 为平带电压, 可以表示为

$$V_{FB} = \frac{\phi_{MS}}{q} + \frac{Q_i + Q_f}{C_{ox}} \quad (2)$$

式中 ϕ_{MS} 为金属与半导体功函数差。 Q_i 和 Q_f 分别为界面陷阱电荷和氧化膜固定电荷。

由式(1)和式(2)表明, MOS 晶体管的阈电压 V_T 值与金属和半导体间的功函数差 ϕ_{MS} 有关。

对于 Pd 栅 MOS 晶体管的氢气敏感机理可以认为, 氢气分子被吸附到催化金属 Pd 的表面, 并分解为氢原子, 氢原子扩散通过 Pd 膜到达 Pd/SiO₂ 界面。在界面处氢原子形成偶极层, 使金属与半导体功函数差 ϕ_{MS} 发生变化, 从而使 MOS 晶体管的阈电压改变^[5]。

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气的敏感机理类似于 Pd 栅 MOS 晶体管对氢气的敏感机理。Pd-Ir 合金栅的成份以 Pd 为主体(含 97%), 图 2 的扫描电子显微镜照片示出了其微观结构。由图中表明, 合金膜是致密的, 只能允许氢原子扩散通过。氨气分子被吸附到 Pd-Ir 合金的表面, 由于 Ir 对氨气具有较强的催化分解作用^[6], 使氨气分解产生氢原子, 并扩散穿过 Pd-Ir 合金膜, 到达 Pd-Ir 合金/SiO₂ 的界面。氢原子在界面处产生偶极层, 使合金与半导体的功函数差发生变化, 从而改变了 MOS 晶体管的阈电压, 如图 3 所示。

基于上述假设和化学反应动力学理论, 我们推导 Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气响应的定量关系。

在惰性气体中(不存在氧气), 氨气在 Ir 的催化作用下, 发生下列分解反应

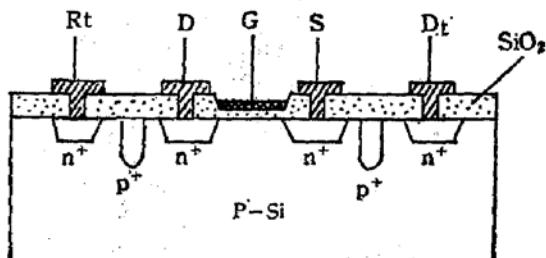
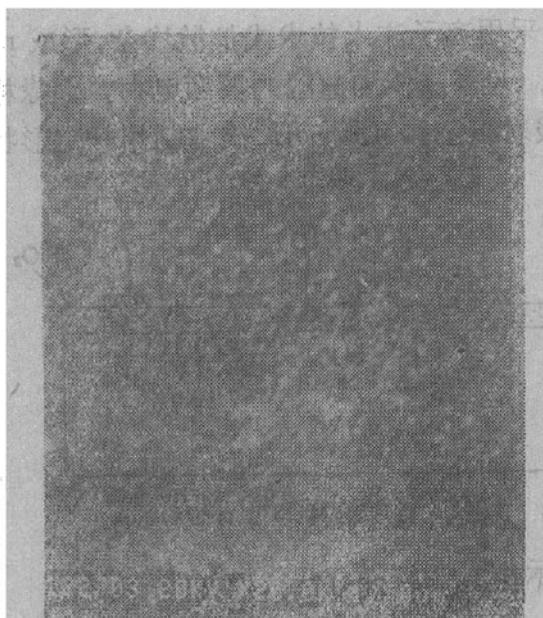
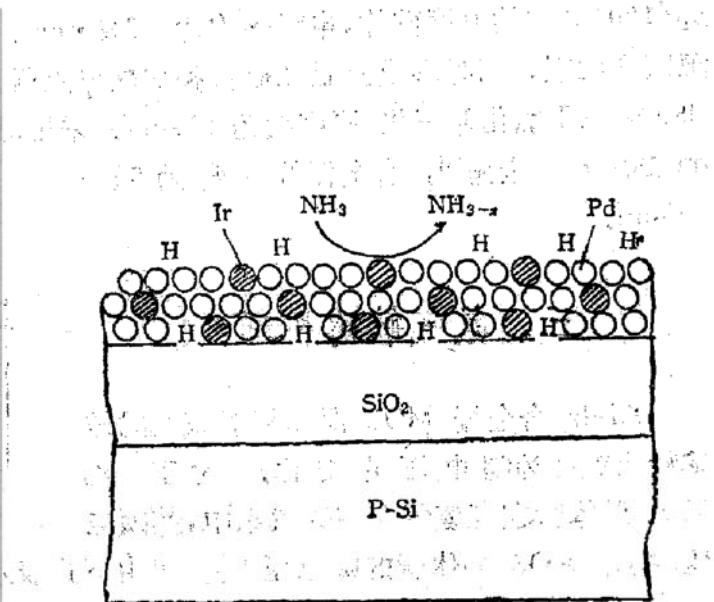


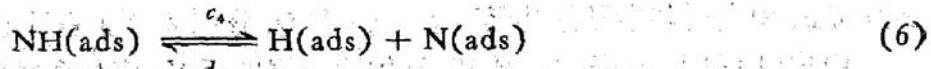
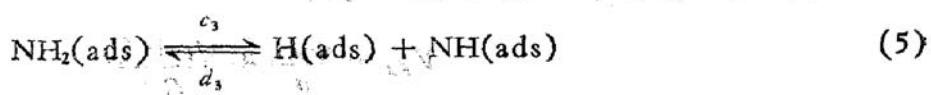
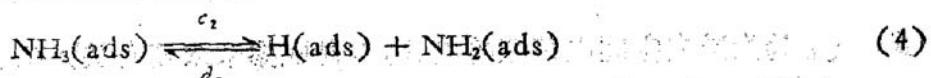
图 1 氨气敏 MOS 晶体管的结构



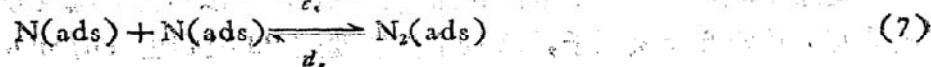
(1) 图2 Pd-Ir合金膜的SEM照片



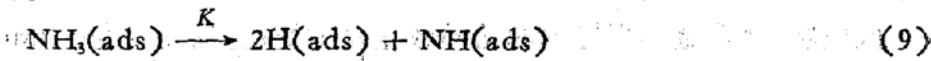
(2) 图3 Pd-Ir合金栅MOS晶体管氨气敏感机理模型



氨气分解产生的氮原子，在Pd-Ir合金表面形成氮气分子，其反应如下



过渡金属对氨气分解反应的催化作用与温度有关^[7,8]。温度在300—400K时，以式(4)反应为主。当温度上升到430K时，可发生式(5)的分解反应。温度达到500K时，可发生式(6)的分解反应。因此，敏感器件的工作温度通常选择在430—460K。于是，氨气在Pd-Ir合金表面的催化分解反应可简化为



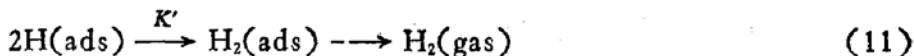
由于Pd和Ir对氨气的合成均无催化作用^[6]，所以式(9)忽略了逆反应。

吸附在Pd-Ir合金外表面的氢原子H(ads)e，其中一部分穿过合金膜到达合金/SiO₂的界面，有下列反应



吸附在Pd-Ir合金表面的另一部分氢原子形成氢气分子，成为自由空间的氢气分子，其

反应如下



上述反应没有考虑其逆反应, 因为分解反应生成的氢原子只有一小部分组成 H_2 逸出, 即外部气氛中氢气浓度很低。

在 NH_3 浓度较低时, 分解产生的 NH 原子团, 只占据部分吸附活性态。根据表面质量作用定律, 对应于式(9)–(11)的反应速度方程则为

$$\frac{dn_{Hi}}{dt} + \frac{dn_{He}}{dt} = 2KP_{NH_3}(N_e - n)^2 - K'n_{He}^2 \quad (12)$$

$$\frac{dn_{NH}}{dt} = KP_{NH_3}(N_e - n)^2 \quad (13)$$

$$C_i n_{He}(N_i - n_{Hi}) - d_i n_{Hi}(N_e - n) = 0 \quad (14)$$

其中

$$n = n_{He} + n_{NH} \quad (15)$$

式中 N_i 和 N_e 分别为 Pd-Ir 合金膜内表面和外表面活性吸附态的总数。 n_{Hi} 和 n_{He} 分别为 Pd-Ir 合金膜内表面和外表面上吸附的氢原子数。 n_{NH} 为分解产生的 NH 原子团数。 P_{NH_3} 为气氛中氨气分压。

由式(12)–(15)可以得出

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Hi}}{dt} &= \frac{(N_e - n_{NH})(N_e - n)^2}{(N_e - n_{NH})(n_i - n_{Hi})^2 + A(N_e - n)^2 N_i} \\ &\cdot \left[KP_{NH_3}(N_i - n_{Hi})^2 \left(2 + \frac{n_{He}}{N_e - n_{NH}} \right) - A^2 K' n_{Hi}^2 \right] \end{aligned} \quad (16)$$

其中

$$A = \frac{d_i}{c_i}$$

气体在固态表面的覆盖率 θ 可以定义为

$$\theta = \frac{N}{N_{\max}} \quad (17)$$

式中 θ 为气体原子的覆盖率。 N 为金属表面上吸附的粒子数。 N_{\max} 为金属表面形成单原子层时的吸附粒子数。

Pd-Ir 合金膜内外表面氢原子的覆盖率和外表面 NH 原子团的覆盖率分别为

$$\theta_{Hi} = \frac{n_{Hi}}{N_i}, \quad \theta_{He} = \frac{n_{He}}{N_e}, \quad \theta_{NH} = \frac{n_{NH}}{N_e} \quad (18)$$

稳态时, $\frac{d\theta_{Hi}}{dt} = 0$

求解式(16), 可得

$$KP_{NH_3}(1 - \theta_{Hi})^2 \left(1 + \frac{\theta_{He}}{1 - \theta_{NH}} \right) - A^2 K' \theta_{Hi}^2 = 0 \quad (19)$$

在 NH_3 浓度较低时, θ_{He} , θ_{NH} 远小于 1, 则有 $\theta_{He}/1 - \theta_{NH} \approx 0$. 于是, 得到

$$\frac{\theta_{Hi}}{1 - \theta_{Hi}} = \left(\frac{KP_{NH_3}}{A^2 K'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

根据式(1)和(2), 金属和半导体功函数差的变化 $\Delta\phi_M$, 等于 MOS 晶体管阈电压的变化 ΔV_T , 它与吸附气体之间有下列关系^[9]

$$\Delta\phi_M = \Delta V_T = -\frac{\mu N \theta_{H_i}}{\epsilon_0} \quad (21)$$

式中 μ 为被吸附氢原子的偶极矩, N 为吸附态密度, ϵ_0 为真空电容率, 均为常数。故式(21)可写成

$$\Delta V_T = \theta_{H_i} \Delta V_{T_{max}} \quad (22)$$

将上式代入式(20), 可得

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{1}{\Delta V_{T_{max}}} \left(\frac{1}{K_2 P_{NH_3}} \right)^{\frac{1}{x}} + \frac{1}{\Delta V_{T_{max}}} \quad (23)$$

由上式表明, Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管阈电压的变化与 NH_3 分压的平方根呈正比。

上述推导是基于气氛中没有氧气存在的情况, 实际应用中一般是探测空气中氨气的浓度, 也就是在氧气存在的情况下进行测量。在这种情况下, 氨气在 Pd-Ir 合金表面的催化分解反应更为复杂, 除了式(3)–(8)的反应外, 还同时发生下列反应



氨气分解产生的氢原子一部分与氧气反应生成水分子, 消耗掉一部分氢原子。于是, 催化金属表面氢原子覆盖率可用下列方程表示

$$\frac{d\theta}{dt} = C_1 P_{NH_3} (1 - \theta)^n - C_{11} P_{O_2} \theta^m \quad (26)$$

式中 P_{NH_3} 和 P_{O_2} 分别为氨气分压和氧气分压。 C_1, C_{11}, n, m 均为常数, 与催化金属表面的活性度有关。

稳态时, $d\theta/dt = 0$, 由式(26)可得

$$\frac{\theta^m}{(1 - \theta)^n} = \frac{C_1}{C_{11}} \frac{P_{NH_3}}{P_{O_2}} \quad (27)$$

空气中的氧气分压 P_{O_2} 可以认为是常数, 所以上式可写为

$$\frac{\theta^m}{(1 - \theta)^n} = K'_1 (P_{NH_3}) \quad (28)$$

结合式(22), 可得

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{1}{\Delta V_{T_{max}}} \left(\frac{1}{K'_1 P_{NH_3}} \right)^{\frac{1}{x}} + \frac{1}{\Delta V_{T_{max}}} \quad (29)$$

式中 $x = n/m$ 为常数, 其值与 Pd-Ir 合金栅的成份及厚度有关。在我们实验条件下, $x = 2.6$ 。上式是有氧气存在时, Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管阈电压的变化与氨气分压的关系。从下面的讨论中可以看到上述理论分析与实验结果是一致的。

四、实验结果与讨论

由上述分析表明, Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气的敏感特性主要表现为阈电压

的变化。当 MOS 晶体管工作在饱和区, 电流电压方程为

$$I_D = \beta(V_G - V_T)^2 \quad (30)$$

式中 $\beta = WC\mu n/2L$, 是与器件结构有关的常数。由上式表明, 当漏极电流 I_D 保持不变时, MOS 晶体管阈电压的变化等于栅极电压的变化, 即

$$\Delta V_T = \Delta V_G \quad (31)$$

于是, 可以通过测量栅极电压 V_G 的变化, 得到阈电压的变化 ΔV_T 。测量电路原理如图 4 所示, 漏极和栅极连接在一起, 使晶体管工作在饱和区。源极和衬底接地, 恒流源供给漏极电流 ($I_D = 200 \mu A$)。由数字电压表 V 可以读出栅极电压 V_G (等于 V_T) 值。 $x-y$ 记录仪可以描绘瞬态气敏响应。下面分别讨论几种气敏特性的测试结果。

1. 稳态响应特性

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管的阈电压 V_T 值在氨气存在的情况下会发生变化, 其值与氨气浓度有关。在浓度不太大的情况下, 晶体管阈电压的变化 ΔV_T 与氨气分压 P_{NH_3} 成正比。图 5 示出了空气中不同氨气浓度下, Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管阈电压的变化。图中直线是式(29)的理论值。由图中表明, 理论值与实验值相吻合, $\Delta V_{Tmax} \approx 0.4$ 伏。比较式(23)和(29)可以看出, 在同样的氨气浓度下, 在空气中的响应值 (ΔV_T) 低于在惰性气体中的响应值。这是因为氨气分解产生的氢原子部分被氧化, 使到达 Pd-Ir 合金/SiO₂ 界面的氢原子数减小。

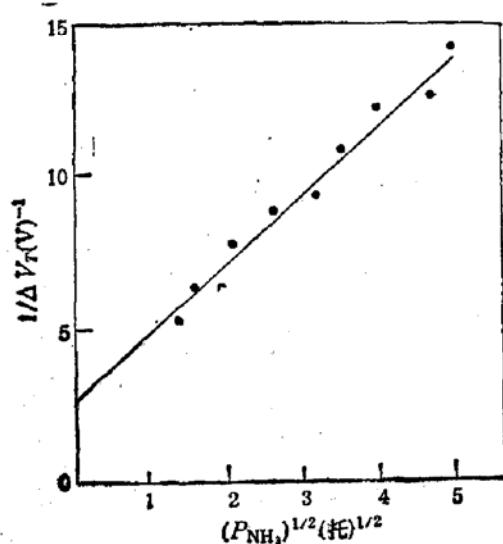


图 5 稳态响应曲线 ($T = 195^\circ C$)

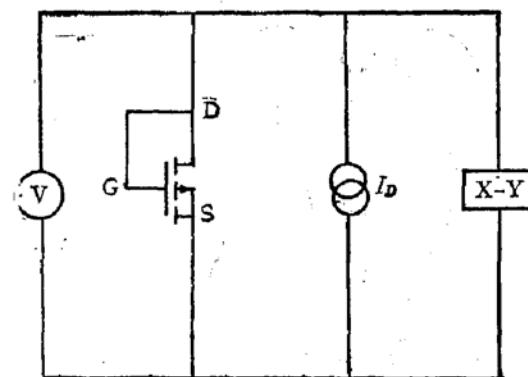


图 4 测量电路图

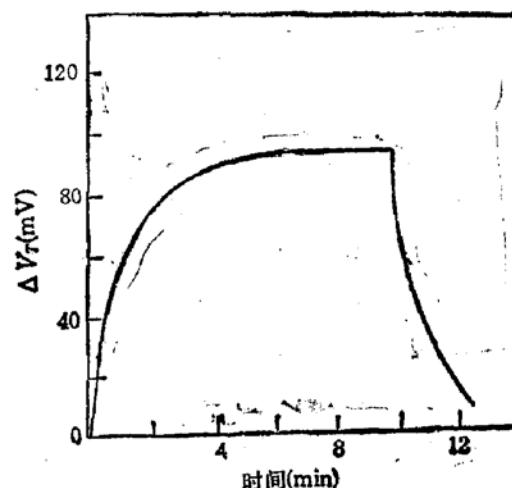


图 6 瞬态响应曲线
 $T = 195^\circ C, [NH_3] = 50 \text{ ppm}$

2. 瞬态响应特性

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管在一定氨气浓度 (50ppm) 下的瞬态响应曲线如图 6 所

示。由图中表明，器件阈电压的变化量随时间的增加而增大。开始迅速增加，约为1分多钟以后，阈电压的变化减慢。经过约8分钟后，阈电压的变化值 ΔV_T 趋于饱和，但仍略增大。这可能是由于氢致漂移现象所致^[10]。当器件重新置于空气中时，阈电压的变化又减小。

实验发现，器件的响应时间（上升时间和恢复时间）与氨气浓度有关。当温度一定时，随着氨气浓度的增大，器件的响应时间减小。根据式(26)，可以看出随着 P_{NH_3} 增加， $d\theta/dt$ 增大。因此，响应时间减小。

3. 温度特性

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气敏的响应与温度有关。器件的稳态响应值随着温度的升高而增大，如图7(a)所示。由图中表明，当氨气浓度一定时（图中为50ppm），随着温度的升高，器件的响应值 ΔV_T 增加。

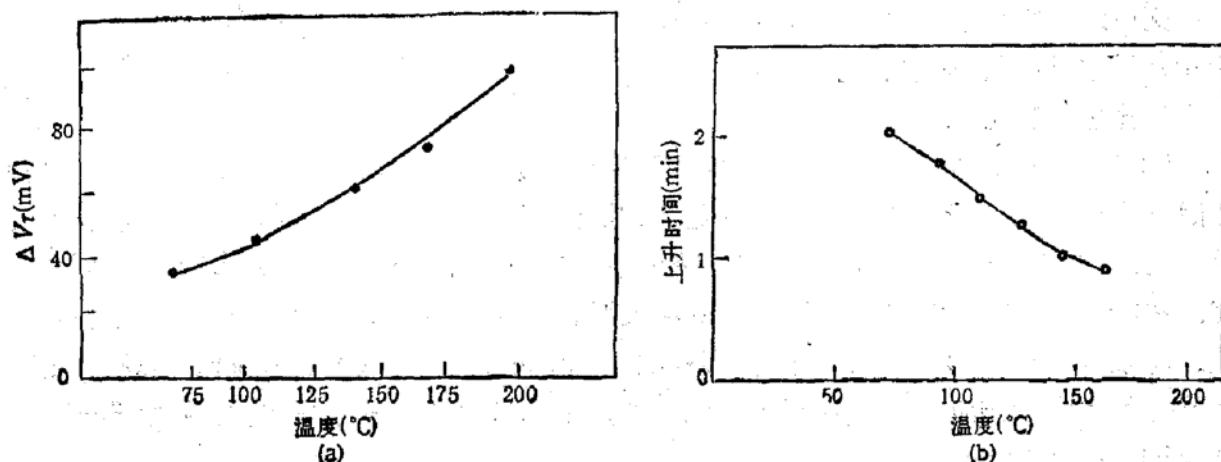


图7 氨气敏的温度特性
[NH₃] = 50ppm
(a) 稳态响应与温度的关系 (b) 响应时间与温度的关系

基于上述对 Pd-Ir 合金栅氨气敏感机理的分析，器件的敏感特性主要是由于氨气在 Pd-Ir 合金表面的催化分解而产生的氢原子所致。众所周知，催化分解反应的速度与温度密切相关。提高器件的工作温度有利于氨气在 Pd-Ir 合金表面的吸附和分解，同时有利于 NH、NH₂ 原子团的继续分解。因而增大了器件的响应值 ΔV_T 。但是器件的工作温度也不能过高，这样不但会降低器件的稳定性和寿命，而且当温度升到一定时，其响应值不再增大^[11]。同时，Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气的响应时间也与温度有关。当氨气浓度一定时，随着温度的升高，器件的响应时间减小。图7(b)示出了器件的上升时间 t_r （从 $t=0$ 到 $\Delta V_T = 90\% V_{Tmax}$ 的时间）与温度的关系。根据上述分析，氨气在 Pd-Ir 合金表面上的吸附、分解的催化反应均需要一定的能量，温度升高，增大了激活能，加速了氨气在 Pd-Ir 合金表面的吸附和分解速度，从而使响应时间减小。

4. 器件的选择性

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对氨气敏的响应不但有较高的灵敏度，而且有较好的选择性^[12]。由于 Pd-Ir 合金对氢原子的“透气”性，导致 Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对某

些含氢原子的气体,如 H_2S , H_2 也有一定的敏感作用。但是由于 Ir 对氨的催化活性度大于对氢的催化活性度^[2], 所以器件对氨气的响应大于对 H_2 和 H_2S 的响应。Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管对 CO 和 CH₄ 基本上不敏感, 从而进一步证实了上述对氨气敏感机理的分析。因为 CH₄ 在 Pd-Ir 合金上不发生催化分解, 没有氢原子产生, 而对 CO, 由于 Pd-Ir 合金是致密的, CO 分子不能穿过 Pd-Ir 合金栅到达 Pd-Ir 合金/SiO₂ 界面形成偶极层。对于 MOS 型一氧化碳气敏器件, 其金属栅必须做成带孔状结构^[13]。

五、结 论

Pd-Ir 合金栅 MOS 晶体管是一种新型半导体敏感器件。它对氨气有较高的灵敏度和较好的选择性。其敏感机理是由于氨气在 Pd-Ir 合金栅的表面进行吸附和分解的催化反应, 产生的氢原子穿过合金膜, 在 Pd-Ir 合金/SiO₂ 界面形成偶极层, 使金属和半导体的功函数差发生变化, 从而改变了 MOS 晶体管的阈电压。基于上述敏感机理, 根据化学动力学理论, 推导出氨气分压与晶体管阈电压变化的关系。实验结果和理论分析符合得较好。

参 考 文 献

- [1] I. Lundstrom, M. S. Svaraman and C. M. Svensson, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 55(1975).
- [2] F. Winquist, A. Spetz, M. Armgarth, C. Nylander and I. Lundstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 839(1983).
- [3] A. Spetz, N. Armgarth, and I. Lundstrom, *J. Appl. Phys.*, **64**, 1274(1988).
- [4] H. Moriz, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **ED-32**, 1654(1985).
- [5] I. Lundstrom, M. Armgarth, A. Spetz and F. Winquist, *Sensors and Actuators*, **10**, 399(1986).
- [6] V. V. Gorodetskii and V. A. Sobyanin, *Nen Horitons in catalysis*, 566, kodasha Tokyo, (1980).
- [7] R. Liu and G. Ehrlich, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 310(1976).
- [8] N. Wilf and P. T. Dawson, *Surface Sci.*, **60**, 561(1976).
- [9] I. Lundstrom, M. S. Svaraman and C. M. Svensson, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3876(1975).
- [10] C. Nylander, M. Armgarth and C. Svensson, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1177(1984).
- [11] J. F. Ross, I. Robis and B. C. Webb, *Sensors and Actuators*, **11**, 73(1987).
- [12] 张维新、赵玲娟, 半导体学报, **10**, 706(1989).
- [13] D. Krey, K. Dobos and C. Zimmer, *Sensors and Actuators*, **3**, 169(1982/83).

Study on Mechanism of Pd-Ir alloy Gate MOS Transistor Sensitive to Ammonia

Zhang Weixin and Zhao Lingjuan

(Department of Electronic Engineering, Tianjin University)

Abstract

A new semiconductor sensor—Pd-Ir alloy gate MOS transistor is reported. The structure and fabrication of the device are described. The mechanism of the device sensitive to ammonia has been investigated using chemistry kinetics. The quantitative relationship between ammonia concentration and threshold voltage change has been obtained. The theory is in agreement with the experimental results.

Key words Pd-Ir alloy gate, ammonia-sensitivity, catalysis decomposition, dipolar layer, sensitive mechanism, MOS transistor