

基于 FET 结构的 Pt-LaF₃ 混合膜溶解氧传感器*

那兴波 牛文成 李华伟 谢建湘

(南开大学信息技术科学学院, 天津 300071)

摘要: 研制了一种基于 FET 结构的 Pt-LaF₃ 混合膜全固态溶解氧传感器。对 Pt-LaF₃ 敏感膜的敏感机制以及传感器的器件结构和响应特性进行了分析, 并实际测试了器件特性, 给出了在不同工作点和不同温度条件下器件的输出电压对溶解氧浓度变化的响应曲线。

关键词: FET 结构; Pt-LaF₃ 混合膜; 溶解氧传感器

PACC: 0670; 7460E; 6855

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)09-1202-05

1 引言

溶解氧, 简称 DO(Dissolved Oxygen), 指溶解于水中的分子态氧。在水处理过程中, 溶解氧是一项重要的控制指标。

测定水中溶解氧的方法, 主要有碘量法和氧电极法^[1]。碘量法是一种纯化学方法, 化学反应复杂, 易受干扰, 测量时间长, 设备繁多, 且无法实现现场实时测量。氧电极法, 是一种电化学方法。用这种方法测量溶解氧, 可以实现现场连续测量。但氧电极不是全固态器件, 体积还相对较大, 且需经常更换电解液和透气薄膜。许多研究者试图通过微机械加工等技术来使氧电极小型化, 都因氧电极本身工作机理的限制或薄膜工艺问题的限制而难以成功。目前, 有人利用 LaF₃ 晶体来研究氧传感器^[2-5], 在室温下, 显示出了较高的响应灵敏度, 从而引起了人们的极大关注。其中, 文献[2, 3]用 LaF₃ 作为敏感膜, 研制了 MIS 结构的氧传感器, 文献[4, 5]介绍了用溅射 LaF₃ 膜方法制作的用 Pt 作电极的固态氧传感器。

我们提出了一种基于碳糊成膜方法制成的采用 Pt-LaF₃ 混合物作为敏感膜的 MISFET(Metal In-

sulator Semiconductor Field Effect Transistor) 结构全固态溶解氧传感器。水中的溶解氧分子通过敏感材料(Pt-LaF₃)的作用改变场效应晶体管的阈值电压 V_T , 这样, 通过测量 V_T 即可测得水样中的溶解氧含量。

与 PVD(Physical Vapor Deposition) 和 CVD(Chemical Vapor Deposition) 成膜方法相比, 我们所采用的方法有以下优点: (1) 增加透气孔, 提高了透气速率; (2) Pt 粉和 LaF₃ 粉均匀混合成膜, 增大了敏感膜的接触表面积, 提高了响应灵敏度和响应速率; (3) 延长了器件寿命。

2 器件结构及响应机理分析

2.1 器件结构

在改进的“U”形栅 MISFET 的裸露栅极表面, 涂覆了一层 Pt 和 LaF₃ 混合物薄层, 作为溶解氧的敏感材料。FET 本身引出源极(S)和漏极(D), 测量时, 通过水样外加参比电极(R)。传感器的结构如图 1 所示。

* 国家自然科学基金(批准号: 69476036) 和天津市自然科学基金(批准号: 941407007) 资助项目。

那兴波 男, 1976 年出生, 博士研究生, 微电子学与固体电子学专业, 目前从事传感器技术与新型电子器件的研究。

牛文成 男, 1940 年出生, 教授, 博士生导师, 长期从事传感器技术与新型电子器件的研究。

2000-11-08 收到, 2001-02-14 定稿

© 2001 中国电子学会

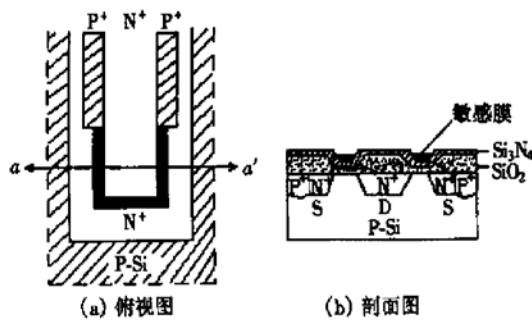


图 1 传感器芯片结构 (a) 俯视图; (b) 剖面图

FIG. 1 Structure of Sensor Chips (a) Layout; (b) Cross-Section

2.2 响应机理

2.2.1 Pt-LaF₃ 敏感膜结构特点

LaF₃ 晶体具有六方对称的层状结构(属氟铈矿型晶体), 其晶格由相互靠近的两侧为 F 离子层的 (LaF₂)⁺ 层组成。晶体结构中存在 F 离子空位, 所以 F 离子可以通过晶体层间的空位进行移动, 因此, LaF₃ 是一种对 F 离子有导电性的固体电解质。

而氟离子的小尺寸以及它的单一电荷使得氟化物成为离子导体较好的选择对象。另外, 有研究表明^[6], 对于某些阴离子导体, 阴离子的配位数越少, 其迁移率越高, 业已证明, NaF、CaF₂、LaF₃ 对应的阴离子配位数分别为 6、4 和 3, 电导率的顺序是 $\sigma_{\text{NaF}} < \sigma_{\text{CaF}_2} < \sigma_{\text{LaF}_3}$, 这也证明了 LaF₃ 是 F 离子导电性较好的固体电解质。并且, 由于 La³⁺ 离子半径较大, 即使在常温下, F 离子也能通过晶体层间进行移动, 所以, LaF₃ 是一种可以在室温下工作的快离子导体。

Pt 作为催化剂使用, 它能够将分子态的氧(O₂)离解成氧离子(O^{-m}), 从而, 加速氧离子与氟离子的置换反应。

2.2.2 O₂ 的吸附特性

固体表面的一个重要特征是存在对气体的吸附现象。产生吸附的本质原因是固体表面质点与气体分子间的相互作用。

氧是电负性很强的元素, 吸附时, 氧通常要俘获电子而成为负离子。氧吸附可形成的离子态主要有 O₂⁻、O⁻、O²⁻、O₃⁻、O₄⁻ 等。一般而言, 在中等压强下, 低温时 O₂⁻ 占优势, 而高温时 O⁻ 占优势^[7]。

2.2.3 Pt-LaF₃ 对 O₂ 的响应过程

有两种响应过程:

一种是 Pt 起催化作用的过程, 即 Pt 使吸附在

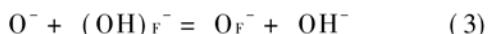
敏感材料表面上的氧发生离解, O₂ 得到电子, 反应为:



而 LaF₃ 首先与待测水样中的 H₂O 分子发生水化反应, 即:



其中 F_F⁻、(OH)_F⁻ 分别表示占据氟格位上的氟离子和氢氧根离子。这时, O⁻ 与 F_F⁻ 的置换将按下面两个反应进行:



另一种响应过程是不需 Pt 催化的过程, 即:



两种反应中, 第一种由于有 Pt 的催化而起主要作用。

2.2.4 传感器的阈值电压 V_T 的改变

在器件的制作中, 用 Pt-LaF₃ 敏感膜代替传统的 MISFET 的金属栅极, 栅极电压是由参比电极 R 通过被测水样加上去的。

因此, 在本器件中, 有

$$V_T = E_M + E_{ref} + \Delta\Phi_{ms} + 2V_F - (Q_{ss} + Q_D)/C_{ox} \quad (7)$$

其中 $E_M = E_0 + [(RT)/(Z_iF)] \ln(a_i)$ 为溶液与敏感膜之间的界面上产生的能斯特(Nernst)电位, E_0 为一常数, R 为普适气体常数, T 为温度, Z_i 为溶液离子化合价数, F 为法拉第常数, a_i 为离子活度; E_{ref} 为参比电极电位; $\Delta\Phi_{ms}$ 为参比电极上金属引线与半导体的接触电势差; V_F 为半导体中的费米势; Q_{ss} 为绝缘层中的电荷密度; Q_D 为耗尽层中的固定电荷密度; C_{ox} 为栅电容。

这样, 水样中不同的溶解氧浓度[O₂]就将按照前面所述发生反应, 产生不同量的 F⁻。进而改变栅极层中的 Q_{ss}。因而, 不同的溶解氧浓度[O₂]对应不同的阈值电压 V_T, 即有: $\Delta V_T \propto \Delta [O_2]$ 。

3 实验

3.1 器件的制作

按照 NMOS 工艺制作 U 形裸露栅极场效应晶体管, 如图 1 所示。然后, 基于碳糊成膜方法, 将敏感材料(Pt 粉 + LaF₃ 粉混合物)配制成浆料, 均匀涂

覆于器件栅极表面, 固化成膜.

3.2 测试系统

实验测试系统示意图如图 2 所示.

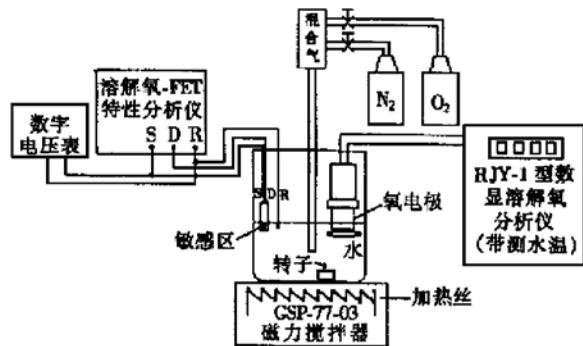


图 2 传感器测试系统

FIG. 2 Measurement System of Sensor

在容器中盛入待测水样, N_2 、 O_2 气瓶发出的气体, 经混合后通入水样中用以改变水样中的溶解氧浓度. 这样, 改变 N_2 、 O_2 气瓶的气体流量比, 即可改变 $[O_2]$, 得到不同溶解氧浓度的水样. 磁力搅拌器带动水中转子转动, 以使溶解氧均匀, 加热丝用于改变水样温度. 使用 RJY-1 型数显溶解氧分析仪作为标定, 显示水样中的溶解氧值. 传感器的源极(S), 漏极(D) 和 参比电极(R) 分别接到溶解氧-FET 分析仪(利用常电流电压法测量^[8,9]) 的 S、D、R 端, 并将传感器敏感部位浸入水中. 用一数字电压表显示器件的输出电压, 即 V_{rs} 值.

3.3 溶解氧-FET 分析仪的工作原理

我们知道, MISFET 的 I_{ds} 表达式为:

$$I_{ds} = k' \frac{W}{L} [(V_{gs} - V_T) - V_{ds}/2] V_{ds} \quad (\text{线性区}) \quad (8)$$

$$I_{ds} = k' \frac{W}{2L} (V_{gs} - V_T)^2 (1 + |\lambda V_{ds}|) \quad (\text{饱和区}) \quad (9)$$

将其中的 V_{gs} 用 V_{rs} 代替, 即得到溶解氧-FET 工作方程. 方程反映了 V_T 、 V_{rs} 、 I_{ds} 、 V_{ds} 四者之间所遵循的关系. 对于一个给定的器件, k' 、 W 、 L 、 λ 为定值, 我们设计电路时, 使 I_{ds} 、 V_{ds} 固定, 而 V_T 通过反馈电路加于器件上, 即可得到 $\Delta V_{rs} = \Delta V_T$. 又由于 $\Delta V_T \propto \Delta [O_2]$, 所以有 $\Delta V_{rs} \propto \Delta [O_2]$.

本文溶解氧-FET 分析仪电路是按上述原理设计的. 这样, V_{rs} 的变化即对应于溶解氧浓度的变化.

3.4 传感器特性测量

利用图 2 所示的测试系统, 我们进行了如下测量: (1) 固定工作点, 固定温度 ($I_{ds} = 80\mu A$, $V_{ds} = 0.8V$, $T = 20^\circ C$) 下的 $\Delta V_{rs} - [O_2]$ 响应曲线, 如图 3 所示; (2) 不同工作点, 相同温度 ($I_{ds} = 80\mu A$, $V_{ds} = 0.8$ 、1.0、1.2V, $T = 20^\circ C$) 下的一族 $\Delta V_{rs} - [O_2]$ 响应曲线, 如图 4 所示; (3) 相同工作点, 不同温度 ($I_{ds} = 80\mu A$, $V_{ds} = 1.0V$, $T = 20$ 、23、24°C) 下的 $\Delta V_{rs} - [O_2]$ 响应曲线, 如图 5 所示; (4) 器件的瞬态响应特性曲线, 如图 6 所示.

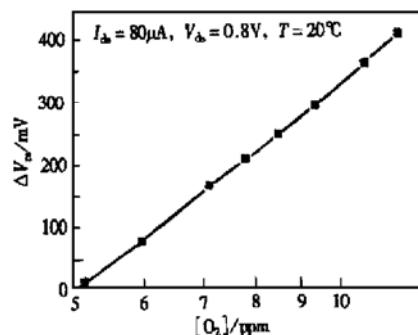


图 3 传感器的 $\Delta V_{rs} - [O_2]$ 响应曲线

FIG. 3 ΔV_{rs} as a Function of Dissolved Oxygen Concentration

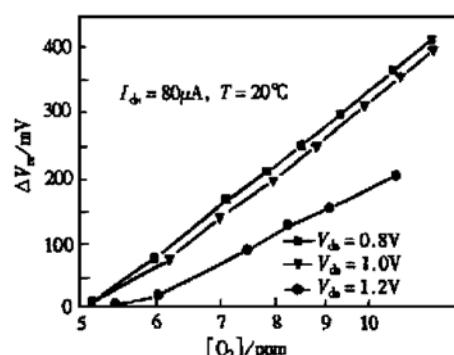


图 4 不同工作点下的 $\Delta V_{rs} - [O_2]$ 响应曲线

FIG. 4 Response Curves of ΔV_{rs} to $[O_2]$ at Different Bias

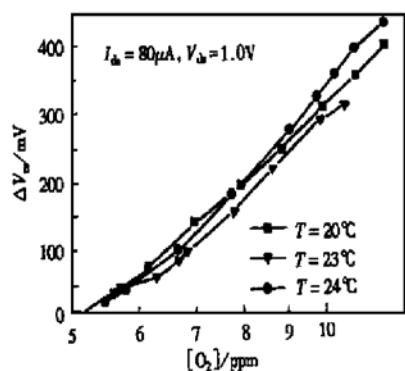
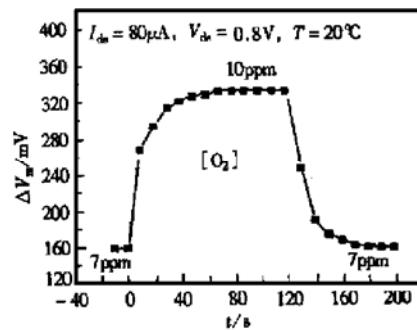
图 5 不同温度下的 ΔV_{rs} -[O₂]响应曲线FIG. 5 Concentration Dependence of ΔV_{rs} at Different Temperature

图 6 传感器的瞬态响应特性

FIG. 6 Transient Response Curve of Sensor's

4 结果分析

如图 3 所示, 在固定的漏电流($I_{ds} = 80\mu\text{A}$)和固定的漏-源电压($V_{ds} = 0.8\text{V}$)下, 在所测范围($[O_2]: 5\text{--}12\text{ppm}$)内, ΔV_{rs} 对在对数坐标下的溶解氧浓度 $[O_2]$ 显示出较好的线性关系, 响应灵敏度约为 $50.0\text{--}80.5\text{mV/ppm}$.

我们在不同的漏-源电压下重复实验, 得到的结果如图 4(测量范围同前)所示, 在不同的工作点下, ΔV_{rs} 对在对数坐标下的溶解氧浓度 $[O_2]$ 仍基本上表现为线性, 但灵敏度发生了变化. 器件工作点越趋于线性区(即 V_{ds} 越小), 灵敏度越大. V_{ds} 为 0.8、1.0 和 1.2V 对应的灵敏度值分别为 $50.0\text{--}80.5\text{mV}/\text{ppm}$ 、 $45.3\text{--}79.5\text{mV}/\text{ppm}$ 和 $30.6\text{--}45.6\text{mV}/\text{ppm}$. 这说明器件工作在线性区时的灵敏度比在饱和区的要大.

由图 5 可知, ΔV_{rs} 要受到温度的影响, 但灵敏度

基本上保持不变. 由图 6 可知, 器件的瞬态响应是上升时间约为 70s, 下降时间约为 60s, 这与溶解氧分子在水中的吸附和脱附速度有关.

5 结论

本文对所研制的 Pt-LaF₃ 混合敏感膜 FET 型溶解氧传感器的器件结构及响应机理进行了分析, 并对其特性进行了实验测试. 结果表明, 基于 FET 结构的 Pt-LaF₃ 混合膜溶解氧传感器, 在所测量的 5—12ppm 范围内, ΔV_{rs} 对在对数坐标下的溶解氧浓度 $[O_2]$ 显示出较好的线性关系, 且响应灵敏度高(可达到 $50.0\text{--}80.5\text{mV}/\text{ppm}$). 并且测试了不同工作点, 不同温度下的响应曲线, 取得了较理想的结果.

本文所述器件与其它器件的不同之处就在于, 我们使用了基于碳糊成膜的方法, 并采用了 Pt 和 LaF₃ 的混合物作为敏感膜. 我们所使用的方法比 PVD 和 CVD 方法要简便易行, 使膜的组分配比容易控制, 且所制成的敏感膜的接触表面积大, 透气孔多, 有助于传感器灵敏度和响应速率的提高, 这使得我们的器件得到了比其它器件更高的灵敏度.

为了使器件能够实际应用, 还需对其制作工艺及响应机理进行更为详尽的研究.

参考文献

- [1] Xi Dan-li et al., Environment Stakeout and Measurement(Revised Edition), Beijing: High Education Press, 1995, 66—68 (in Chinese) [奚旦立, 等编, 环境监测(修订版), 北京: 高等教育出版社, 1995, 66—68].
- [2] Niu Wen-cheng, Yu Mei and Yu Xiang-dong, Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 1993, (2): 85—89 (in Chinese) [牛文成, 俞梅, 庾向东, 南开大学学报(自然科学版) 1993, (2): 85—89].
- [3] N. Miura, J. Hisamoto, N. Yamazoe and S. Kuwata, Sensors and Actuators, 1989, **16**: 301—310.
- [4] N. Yamazoe, J. Hisamoto, N. Miura and S. Kuwata, Sensors and Actuators, 1987, **12**: 415—423.
- [5] Paul Hagenmuller et al., Translated, Solid Electrolytes-General Principles, Characterization, Materials, Applications, Beijing: Science Press, 1984, 278—280 (in Chinese) [P. 哈根穆勒, 等, 固体电解质, 北京: 科学出版社, 1984, 278—280].
- [6] Qiu Si-chou, Semiconductor Surface and Interface Physics, Wuhan: The Publishing House of Huazhong University of Science and Technology, 1995, 84—85 (in Chinese) [丘思畴]

- 编, 半导体表面与界面物理, 武汉: 华中理工大学出版社, 1995, 84—85].
- [7] NIU Wen-cheng, Chinese Journal of Semiconductors, 1993, **14**(5): 313—317[牛文成, 半导体学报, 1993, **14**(5): 313—317].
- [8] Byung-ki Sohn and Chang-soo Kim, Sensors and Actuators, 1996, **B34**: 435—440.
- [9] J. Hendrikse, W. Olthuis and P. Bergveld, Sensors and Actuators, 1999, **B59**: 35—41.

Pt-LaF₃ Mixture Film Dissolved Oxygen Sensor Based on FET Structure*

NA Xing-bo, NIU Wen-cheng, LI Hua-wei and XIE Jian-xiang

(College of Information Technology and Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: A Pt-LaF₃ mixture film solid-state dissolved oxygen sensor is described based on FET structure by using carbon paste film forming method. The sensing mechanism, the device structure and the response characteristics are analyzed. And the device's characteristics are measured as well. The response curves of ΔV_{rs} (the gate voltage variety) - [O₂] (dissolved oxygen concentration) are bound at different bias and different temperature.

Key words: FET structure; Pt-LaF₃ mixture film; dissolved oxygen sensor

PACC: 0670; 7460E; 6855

Article ID: 0253-4177(2001)09-1202-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69476036 and Natural Science Foundation of Tianjin Under Grant No. 941407007.

NA Xing-bo male, was born in 1976. He is a PhD candidate. His major is microelectronics and solid electronics and now he is engaged in the research on sensor technology and novel electron devices.

NIU Wen-cheng male, was born in 1940. He is a professor and tutor of PhD candidate. His research interests are in the sensor technology and novel electron devices.