

TiO₂ 薄膜氧敏特性研究

姚红军 汪荣昌 戎瑞芬 徐 飞 金海岩

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘要 金属氧化物(如 ZrO₂, TiO₂ 等)随氧分压不同而改变其电导率这一性质被广泛地用来制作氧敏传感器. 传统的传感器大多采用体材料或厚膜材料, 工作时需加高温. 本文描述了 TiO₂ 薄膜材料与 Pt 薄膜形成的肖特基势垒高度随氧分压不同而改变的氧敏现象, 测定了该肖特基二极管的氧敏特性, 讨论了其敏感机理.

PACC: 0670, 7360

1 引言

传统的氧敏传感器多采用 ZrO₂ 陶瓷体材料加以 Y₂O₃ 等稳定剂制成, 为浓差电池型或体电阻型, 采用烧结工艺, 工作时需加高温^[1]. 近年来, 对 TiO₂ 的氧敏特性已有较多的研究, 但大多仍采用厚膜材料及烧结工艺, 在较高的工作温度下(800~1200℃)检测其电导率随氧气氛的变化, 电导率 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/m}$, m 随温度和氧浓度的不同有不同值(4~6 之间)^[2]. 上述这些传感器由于牵涉到体材料内部与氧气的交换和吸附反应, 所以工作时必须加高温, 结构较复杂, 响应时间很长. 烧结工艺本身所需的高温, 使得传统的传感器无法与集成电路工艺兼容. 本文所述的 TiO₂ 氧敏传感器采用的是薄膜材料, 半导体表面与金属形成的肖特基势垒高度随氧分压不同而产生变化, 反映到二极管的 $I-V$ 特性上^[3]. 传感器采用半导体集成电路工艺, 结构简单, 工作时无需加热就有很高的灵敏度和较短的响应时间.

2 实验

2.1 TiO₂ 薄膜的制备

TiO₂ 是一种应用较多的金属氧化物氧敏材料, 呈弱 n 型, 禁带宽度很大, 约为 3eV. 本文所述的传感器, TiO₂ 薄膜采用金属有机化学汽相淀积(MOCVD)工艺生长, 金属有机源为异丙醇钛(Ti(OC₃H₇)₄), 氩气(Ar)作为载气, 通过鼓泡, 携带有机源蒸汽进入石英管. 硅衬底通过高频感应线圈加热, 有机源遇热分解, 淀积在硅衬底上形成 TiO₂ 薄膜. 生长条件见表 1.

姚红军 男, 1970 年生, 硕士研究生, 从事氧敏传感器研究
汪荣昌 男, 1942 年生, 教授, 从事氧敏传感器研究
1996 年 2 月 11 日收到初稿, 1997 年 4 月 28 日收到修改稿

2.2 Pt 薄膜的制备

我们在生成的 TiO_2 薄膜上用溅射的方法制备一层 Pt 薄膜, 形成肖特基接触势垒, 它的 $I-V$ 特性曲线对氧气气氛的变化非常敏感, 通过检测电流或电压的变化即可探测氧气气氛的变化.

器件的结构简图如图 1 所示.

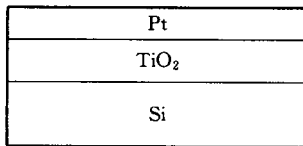


图 1 器件的结构简图

其中 Pt 层厚度 $0.2\mu\text{m}$, TiO_2 膜厚约 $1\mu\text{m}$, 单元器件尺寸: $2\times 2\text{mm}$.

表 1 TiO_2 薄膜的生长条件

钛源温度	35℃
载气流量	170ml/min
稀释气体流量	50ml/min
反应压强	$1.6\times 10^3\text{Pa}$
衬底温度	540℃
生长时间	90min

3 结果与讨论

3.1 氧敏特性测试

将传感器置于氧气氛围中, 测量其 $I-V$ 曲线. 气体的浓度可通过流量计较为精确地调控. 用晶体管特性图示仪可以观测到该肖特基二极管的 $I-V$ 曲线随氧分压的变化有明显的移动, 如图 2 所示.

采用恒流源, 对该肖特基二极管分别通以 $20\mu\text{A}$ 和 $40\mu\text{A}$ 的电流, 测量其两端电压降随氧气含量改变的变化, 特性如图 3 所示.

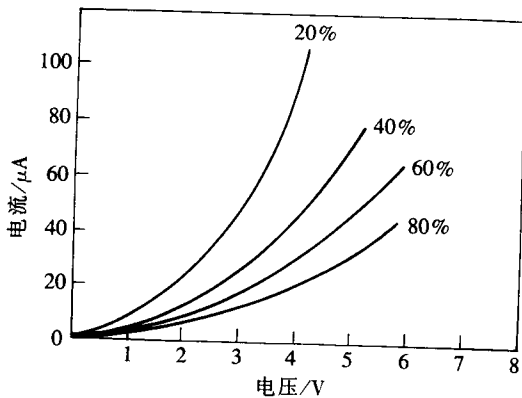


图 2 肖特基的氧敏 $I-V$ 曲线

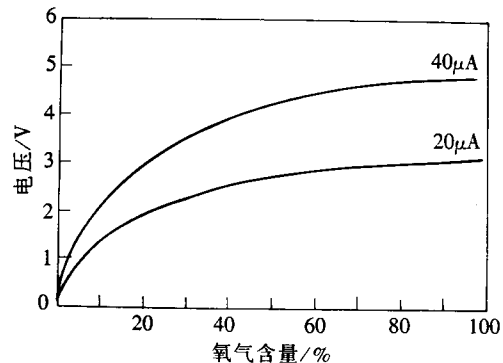


图 3 肖特基二极管两端电压降与氧浓度的关系

从图中可看出, 该肖特基两端的电压降与氧浓度近似呈对数关系, 氧浓度从 0 到 30% 时变化最为明显, 浓度更高则趋于饱和.

3.2 稳定性及寿命

在大气气氛中, 对该二极管通以较长时间的恒流 ($20\mu\text{A}$), 测量其两端电压降随时间的变化. 由图 4 可知, 该二极管的工作点随时间有缓慢而小量的漂移, 而这种漂移是可恢复

的,只要停止通电让二极管“休息”短一段时间后,工作点基本回复.实验中发现,这种漂移的幅度和速度与器件制作的具体工艺条件有关,不同工艺条件产生的器件,其漂移不尽相同,这一现象从而可望通过不断优化工艺条件克服.同时,实际应用中,也可通过模拟量脉冲采集和保持线路中调节占空比来使漂移量恢复.

该二极管经过较长时间(半年)的放置,再检测其特性曲线和氧敏特性,发现基本保持不变,说明其具有较长的有效寿命.

在普通的大气气氛中(N₂, O₂, CO₂ 等),该二极管仅对氧气敏感,而对其它气体没有反应.一些可燃性气体(如 H₂, CO 等)因其具有还原性,对该二极管具有与氧气相反的作用,其中 H₂ 的作用非常明显,而 CO 在室温条件下观察不到明显变化.所以该二极管在通常情况下可用来检测大气中氧含量的变化,在某些场合,可以用来检测 H₂ 的泄漏.

3.3 氧敏机理:

运用 Pt/TiO₂ 肖特基的能带模型能初步解释该二极管的敏感特性.如图 5 所示, E_{VAC} 代表真空能级, E_F^{Pt} 和 E_F^{TiO₂} 分别代表 Pt 和 TiO₂ 的费米能级, E_{CB} 和 E_{VB} 分别代表 TiO₂ 的导带能级和价带能级.理想的肖特基势垒,势垒高度 Ψ_{SB} 由金属的功函数 Φ_{Pt} 和 TiO₂ 的亲势 χ_{TiO_2} 所决定:

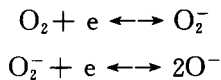
理想的肖特基势垒,势垒高度 Ψ_{SB} 由金属的功函数 Φ_{Pt} 和 TiO₂ 的亲势 χ_{TiO_2} 所决定:

$$\Psi_{SB} = \Phi_{Pt} - \chi_{TiO_2}$$

在空间电荷区施主浓度 N_d 衡定的情况下,肖特基势垒高度与界面的电荷陷阱浓度 N_t 有以下关系:

$$e\Psi_{SB} = e^2 N_t^2 / (2\epsilon_s N_d)$$

其中 ϵ_s 为 TiO₂ 介电常数.在发生 O₂ 吸附的过程中,存在如下的反应平衡:



在多孔的界面,吸附的 O₂ 在 TiO₂ 的能带间隙引入了分立能级,俘获大量的电子,形成 O₂⁻ 或 O⁻ 离子状态, $N_t = [O_2^-] + [O^-]$,肖特基的势垒高度上升,因而耗尽层的电子浓度降低,引起了 I-V 曲线的变化.在简化的模型下,可以定性地推出恒流情况下,肖特基二极管两端电压降与氧气浓度的关系.根据 Rantala 等人的模型推算,肖特基势垒高度 Ψ_{SB} 正比于氧分压的对数^[4],即 $\Psi_{SB} = \gamma \ln P_{O_2}$, γ 是一个与温度有关的常数.根据肖特基二极管理论,电流密度:

$$j = evN_c \exp(-\Psi_{SB}/(kT)) (\exp(eV/(kT)) - 1) / 4$$

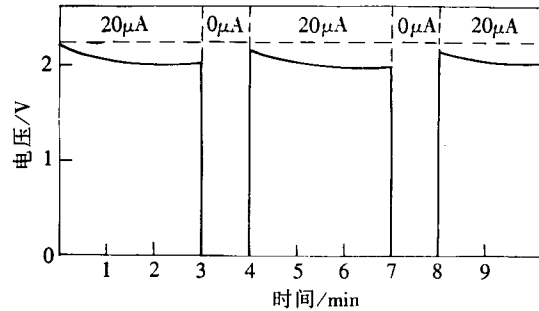


图 4 肖特基二极管两端电压降与时间关系

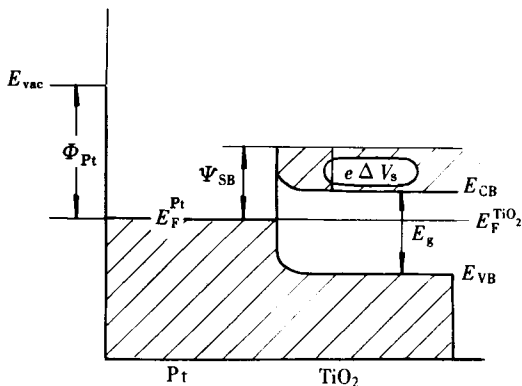


图 5 Pt 与 TiO₂ 接触形成肖特基势垒

其中 v 为电子平均热运动速度; N_c 为等效态密度, 均与温度有关. 为简单起见, 令 $1/A = evN_c/4$, 则 $j = \exp(-\Psi_{SB}/(kT))(\exp(eV/(kT)) - 1)/A$.

在 j 恒定的情况下

$$\exp(eV/(kT)) = jA \exp(\Psi_{SB}/(kT)) + 1$$

则

$$\begin{aligned} V &= kT \ln(jA \exp(\Psi_{SB}/(kT)) + 1)/e \\ &= kT \ln(jA \exp(\gamma \ln P_{O_2}/(kT)) + 1)/e \\ &= kT \ln(jA P_{O_2}^{\gamma/kT} + 1)/e \end{aligned}$$

由上式可看出, 电压降 V 与氧分压 P_{O_2} 成对数关系, 接近于我们的实验结果.

4 结论

在 MOCVD 方法制备的 TiO_2 薄膜上溅射一层 Pt 薄膜可以形成一肖特基接触, 该肖特基二极管的 $I-V$ 特性随气氛中氧分压的变化有明显的改变, 而且响应时间短, 灵敏度高, 工作时无需加高温.

参 考 文 献

- [1] H. Dietz, *Solid State Ionics*, 1982, **6**: 175~183.
- [2] U. Balachandran, N. G. Eror, *Journal of Materials Science*, 1988, **23**: 2676~2682.
- [3] Wolfgang Gopel, *Sensors and Actuators B*, 1994, **18~19**: 1~21.
- [4] T. S. Rantala, V. Lantto, T. T. Rantala, *Sensors and Actuators B*, 1993, **13~14**: 234~237.

Characteristics of Oxygen Sensitivity of TiO_2 Thin Films

Yao Hongjun, Wang Rongchang, Rong Ruifen, Xu Fei and Jin Haiyan

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

Received 11 February 1996, revised manuscript received 28 April 1997

Abstract The ability of metal oxides (such as zirconia, titania, etc.) to change their electric conductivity on variations of the partial pressure of oxygen has been utilized for development of oxygen sensors. Traditional sensors are mostly made from bulk or thick film materials, which need high working temperature. The objective of this paper is to describe the change of the height of Schottky barriers at the surface of titania when the partial pressure of oxygen changed. The properties of this Schottky diode are measured and the mechanism is discussed.

PACC: 0670, 7360