

# AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管氢气传感器\*

王新华<sup>†</sup> 王晓亮 冯 春 冉军学 肖红领 杨翠柏 王保柱 王军喜

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 通过溅射的方法制作了 Pt/AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管并测试了该器件对氢气的响应. 研究了 Pt/AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管在 25 和 100℃ 时对于 10% H<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> 气中) 的响应, 计算了器件的灵敏度; 并比较了两种温度条件下器件对于氢气响应的快慢; 空气中的氧气对于器件电流的恢复有重要的作用; 最后由热电子发射公式计算了器件在通入 10% 的氢气前后有效势垒高度的变化.

**关键词:** GaN; 气体传感器; 肖特基二极管

**PACC:** 8280T; 7280E; 7360P

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)01-0153-04

## 1 引言

GaN 作为第三代半导体材料具有优良的材料特性: 物理上坚固耐用, 化学性质比较稳定, 耐辐射, 可以在恶劣的环境中工作; 制作的器件具有良好的电学特性: 高击穿电场、直接带隙、低的漏电流等. 因此 GaN 基材料在高温、高频、大功率电子器件、LED、光探测等领域都有广泛的应用前景<sup>[1~4]</sup>. 近年来 GaN 基材料也广泛应用在各种传感领域<sup>[5~7]</sup>. 基于 GaN 的传感器可以工作在 600℃ 以上, 这是传统 Si 材料无法比拟的. GaN 基气敏传感器可用于航天器燃料泄露的探测、有毒及腐蚀性气体监测, 也可直接置于汽车内燃机中探测有害气体成分, 减少环境污染, 提高燃料效率. 采用 GaN 等宽带隙材料的电子设备和传感器可省去卫星和飞机的部分散热系统以实现更多的功能. 因此 GaN 基气敏传感器材料和器件的研究对于我国国防、航空航天有着极其重要的意义, 在有害气体检测 and 环境保护等方面也拥有广阔的市场前景.

1999 年, 美国 Pennsylvania 州立大学的 Luther 等人<sup>[8]</sup> 在世界上第一个研制出基于 Pt/n-GaN 肖特基二极管的传感器, 在 200~400℃ 温度范围测试了器件对于氢气、丙烷等气体的响应. Schalwig 等人<sup>[9]</sup> 较早地研究了 Pt/GaN 肖特基二极管气体传感器, 对比了 Ga, N 两种表面极性对气体响应的不同, 并探讨了气体传感的机理. Kim 等人<sup>[10]</sup> 进一步计算了传感器在通入 10% 的氢气后其肖特基势垒高度的可逆变化: 在 298~423K 的温度范围内 Pd/GaN 二极管的势垒改变了 50~70meV; 在 443~473 K 的范围内 Pt/GaN 二极管的势垒改变了 30~60meV. Song 等人<sup>[11]</sup> 制作了 AlGaIn/GaN 肖特基二极管氢气传感器, 他们主要研究了器件在高温下的响应, 其灵敏度数值随着温度的升高而增大. Matsuo 等人<sup>[12]</sup> 的实验结果表明, 基于 AlGaIn/GaN

异质结的气体传感器与 GaN 的气体传感器相比具有更大的响应.

本文制作并测试了 Pt/AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管气体传感器. Pt 是采用溅射的方法沉积在 AlGaIn/GaN 异质结材料表面, 这与大多数文献中用电子束蒸发的沉积方法有所不同. 背对背肖特基二极管结构是一种简单的器件结构, 两个电极都是肖特基接触, 工艺比较简单; 气氛的改变将引起两个 Pt 肖特基接触的势垒高度发生改变, 电流的变化会更加明显; 背对背接触的 *I-V* 曲线为对称的 S 形, 这使器件在正向和反向偏置条件下都能工作. 目前国内对基于宽带隙半导体材料的气体传感器研究较少, 这种背对背肖特基二极管结构的 GaN 基气体传感器在文献中也少有报道. 本文主要研究了在通入 10% 氢气前后器件 *I-V* 的变化和不同温度条件下器件对于氢气的响应特性, 探讨了空气中的氧气对于器件电流的影响, 根据灵敏度的计算公式计算了传感器在 25 和 100℃ 条件下对氮气中 10% 氢气的灵敏度, 最后计算了氢气引起的器件势垒高度的变化.

## 2 实验

### 2.1 材料生长和器件制备

实验中使用的样品是采用 MOCVD 方法在 (0001) 面蓝宝石衬底上生长. 首先在 500℃ 生长 20nm 厚的低温 GaN 形核层, 然后在 1050℃ 生长了 3.63μm 厚的非故意掺杂的高阻 GaN 层和 100nm 厚的高迁移率 GaN 沟道层, 接着生长了 4nm 的非掺杂 AlGaIn 势垒层, 然后是 16nm 的 n 型掺杂 AlGaIn 层. 材料的具体结构如图 1 所示. AlGaIn 层都是在 1000℃ 生长的. 更详细的生长过程可参照文献 [1~4]. AlGaIn 层的 Al 组分经 XRD 测试大致为 30%. 霍尔测试的结果为: 二维电子气氧浓度在  $1.68 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以上, 电子迁移率为

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 60576046)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: wxh@mail.semi.ac.cn

2007-07-05 收到, 2007-08-10 定稿

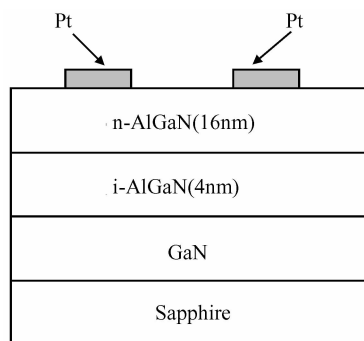


图 1 器件的横截面结构示意图

Fig. 1 Cross-sectional schematic of the device

$1020\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

器件的制作过程如下:样品依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 3min,并用去离子水漂洗,用高纯  $\text{N}_2$  吹干;然后在 30% 的盐酸中漂洗 60s,10% 的氢氟酸中漂洗 60s 以去除自然氧化层,去离子水漂洗.采用溅射的方法通过不锈钢掩模版在 AlGaIn 表面沉积直径为 1 和 2mm 的金属 Pt 圆点,Pt 的厚度为 45nm.沉积的金属 Pt 的图形如图 2(a) 所示.图 2(b) 为金属 Pt 的表面 AFM 形貌,从图中可以看到 Pt 表面具有很多裂纹和孔洞,它们使表面的接触面积更大,更有利于气体的吸附和扩散.最后将样品放在丙酮溶液中超声剥离.在样品的有些空白部分还点了金属 In 点,作为对比.测试时将两个电极都为催化金属 Pt 的器件记为器件 A,将一个电极为催化金属 Pt,另一个电极为 In 的器件记为 B. Pt 是一种具有催化特性的金属,氢分子可以很容易地在金属 Pt 的表面分解成氢原子,而金属 In 对氢分子没有催化特性.本文就器件 A 和 B 对氢气的响应特性进行了

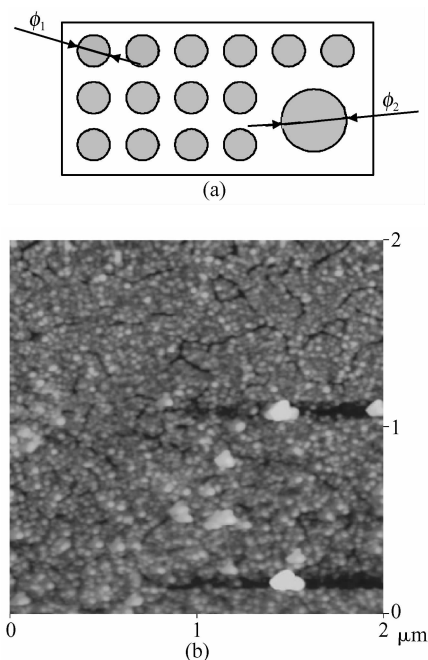


图 2 (a) 沉积的 Pt 的示意图;(b) 金属 Pt 的表面的 AFM 图( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ )  
Fig. 2 (a) Schematic of the sputtered Pt; (b) AFM photo of the surface of the platinum

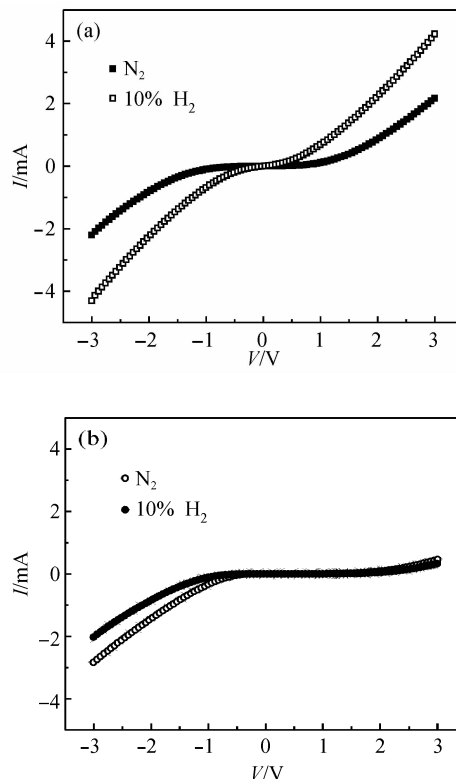


图 3 25℃ 时氮气气氛和 10% 的氢气气氛下,器件 A (a) 和 B (b) 的电流-电压特性

Fig. 3  $I$ - $V$  characteristics of devices A (a) and B (b) measured in  $\text{N}_2$  or 10%  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$  ambient at 25℃

对比实验.

## 2.2 测试装置

测试装置主要由气体质量流量控制器、加热电源和 Keithley 2602 数字源表等组成.器件通过两个 W 探针固定在样品台上同时实现电学连接,探针的连线通过航空插头引出后连接到 Keithley 数字源表.测试时将样品台推入测试室,在实验过程中,氢气和氮气按照一定的氧浓度配比通入测试室,气体的总流量保持在 200sccm,尾气经排气管路排出.

## 3 结果与分析

首先测试了器件 A 和 B 在氮气气氛和 10% 氢气气氛下的  $I$ - $V$  特性曲线,如图 3 所示.从图中可以看到从  $-3\text{V}$  到  $+3\text{V}$  偏压下器件 A 的电流曲线呈对称的 S 形,这与器件 A 为两个背对背的 Pt 肖特基接触是一致的,其正向和反向电流在接触氢气后都有较大的变化;而器件 B 的电流正反向的变化不对称,其正向电流变化幅度较小而反向电流变化幅度较大.经计算,正向 3V 偏压时器件 A 的电流变化幅度大约为器件 B 的 15 倍,反向 3V 偏压时器件 A 的电流变化幅度大约为器件 B 的 2.6 倍.这表明两个电极均为催化金属 Pt 的器件对相同氧浓度的氢气具有更大的响应.

图 4(a) 给出了 25 和 100℃ 条件下器件 A 在 1V 直

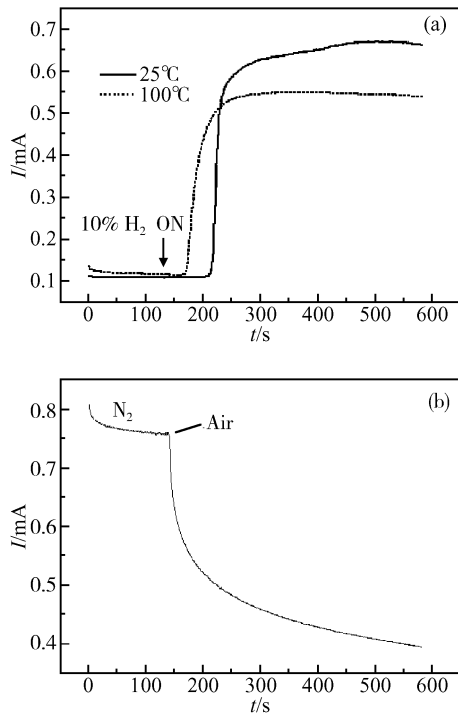


图 4 (a)25 和 100℃ 时器件 A 在 1V 正向偏压下通入 10% H<sub>2</sub> 前后电流的变化；(b)1V 正向偏压下，将通入 10% H<sub>2</sub> 后的器件 A 从氮气气氛移出暴露于大气气氛后电流的变化

Fig. 4 (a) Time response at 25°C and 100°C of forward current of device A biased at 1V, upon switching from N<sub>2</sub> ambient to 10% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; (b) Decay of forward current for device A at 1V forward bias after switching from N<sub>2</sub> ambient to air

流偏压下电流在通入氢气前后的变化. 可以看到时器件 A 在 25℃ 的电流的变化幅度比 100℃ 时要大, 这可能与氢气响应的动态反应是一个放热的过程有关, 升高温度将使器件对氢气的响应探测能力减小<sup>[13]</sup>; 由灵敏度的计算公式  $S = (I_{H_2} - I_{N_2}) / I_{N_2}$ , 可以得到器件 A 在 25 和 100℃ 下的灵敏度分别为 5.07 和 4.5. 随着温度的升高, 灵敏度的数值有所降低. 这与 Song 等人<sup>[11]</sup> 在较高温度下测得的灵敏度随温度升高而增大的结果有所不同; 不同温度条件下向测试室开始通入氢气的时间大致相同 (都是在 130s 左右开始通入氢气), 100℃ 时器件 A 的电流在通气后 37s 左右开始迅速增大, 而 25℃ 时器件 A 的电流则在过了约 80s 后才开始迅速增大; 这个响应

时间包括了气体在气路中传输的时间和器件对气体的响应时间. 不同温度条件下气体的总流量都保持在 200sccm, 测试室内的压力是一定的, 气体的流速也是相同的, 不同温度下氢气到达器件的时间是基本相同的, 这表明 100℃ 时器件 A 的响应更快. 器件 A 在氮气气氛下的解吸附过程非常缓慢, 需要数天甚至更长的时间电流才恢复到初始值. 图 4(b) 给出了通入 10% 氢气后的器件 A 从氮气气氛移出测试室暴露于大气气氛后电流的变化, 可以明显观察到电流由氮气时的平台到接触大气后的突然下降, 电流突然下降的时间与打开测试室的时间基本一致, 表明空气中的氧气对器件的电流有很大影响.

器件对氢气响应的机理是: 第一步, 氢气分子在催化金属 Pt 表面分解成氢原子, 氢原子吸附在金属的表面; 第二步, 吸附在金属表面的氢原子可以很快地扩散通过催化金属; 第三步, 氢原子吸附在金属和半导体的界面上形成一个偶极子层; 第四步, 这个偶极子层会减小肖特基接触的势垒高度, 使器件的电流、电压等信号发生变化<sup>[5,9]</sup>. 在稳态条件下, 表面上吸附的氢原子数量和界面上形成偶极子层的氢原子数量将达到一个动态的平衡<sup>[14]</sup>. 空气中的氧气可以在催化金属表面与氢原子反应生成水, 形成的水蒸气将会被气体带走, 这将减少吸附在金属表面的氢原子的数量, 表面的氢原子数量和偶极子层的氢原子数量的平衡被打破, 更多体内的氢原子将扩散出来, 从而氧可以使氢从器件的解吸附过程加快. 同时, 随着温度的升高, 氢分子分解成氢原子的效率和氢原子扩散通过金属的速率都将增大, 这将使器件的响应更加迅速.

器件 A 为背对背串联的两个金属半导体二极管, 其中一个工作在正向, 另一个工作在反向, 击穿前的器件电流主要来源于反偏二极管的热电子发射电流的贡献. 因此势垒高度和理想因子由热电子发射理论决定<sup>[15]</sup>

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

$$I_s = AA^{**} T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

其中  $I_s$  是反向饱和电流;  $R$  是串联电阻;  $n$  是理想因子;  $A^{**}$  是有效理查德常数;  $A$  是肖特基接触的面积;  $T$

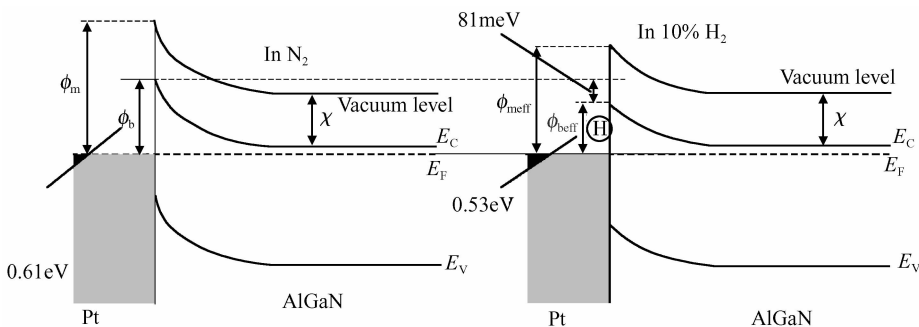


图 5 Pt/AlGa<sub>n</sub> 肖特基接触在氮气气氛和 10% 的氢气气氛下相应的能带示意图

Fig. 5 Corresponding schematic energy band diagram for the Pt/AlGa<sub>n</sub> Schottky contact in N<sub>2</sub> and 10% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>

为测量温度;  $\phi_b$  是势垒高度. 在计算势垒高度  $\phi_b$  时, GaN 的有效质量为  $0.22m_0$ , AlN 的为  $0.30m_0$ ,  $\text{Al}_{0.3}\text{-Ga}_{0.7}\text{N}$  的有效 Richardson 常数通过线性插值确定为  $29.28\text{A}/(\text{K}^2 \cdot \text{cm}^2)$ . 由(1)和(2)式, 结合图 3(a)中器件 A 的  $I$ - $V$  曲线可以得到氢气引起器件 A 的有效势垒高度的变化. 从器件 A 的正向电流得到 A 在氮气气氛下的势垒高度为  $0.61\text{eV}$ , 而在 10% 的氢气气氛下的势垒高度为  $0.53\text{eV}$ , 势垒高度降低了  $81\text{meV}$ . 相应的能带变化可如图 5 所示.

## 4 结论

采用溅射的方法在 AlGaIn/GaN 异质结表面沉积金属 Pt, 制作了 Pt/AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管并测试了该器件对氢气的响应. 实验结果表明, 对相同氧浓度的氢气, 两个电极都是催化金属 Pt 的器件 A 的电流的变化要更加明显; 而只有一个电极是催化金属 Pt 的器件 B 的电流变化要小很多; 对于相同氧浓度的氢气, Pt/AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管在  $25^\circ\text{C}$  具有比  $100^\circ\text{C}$  时更大的电流变化,  $25$  和  $100^\circ\text{C}$  条件下器件的灵敏度分别为  $5.07$  和  $4.5$ , 随着温度的升高, 灵敏度的数值有所降低, 器件在  $100^\circ\text{C}$  具有更快速的响应; 空气中的氧气能够加速氢的解吸附和器件电流的恢复; 由器件 A 的正向电流计算得到器件在 10% 的氢气气氛下势垒高度降低了约  $81\text{meV}$ . 本文的结果表明 AlGaIn/GaN 背对背肖特基二极管气体传感器可以在室温下正常工作, 并且具有较高的灵敏度.

## 参考文献

[1] Wang Xiaoliang, Wang Cuimei, Hu Guoxin, et al. Improved DC and RF performance of AlGaIn/GaN HEMTs grown by MOCVD on sapphire substrates. *Solid-State Electron*, 2005, 49(8): 1387

- [2] Wang Xiaoliang, Liu Xinyu, Hu Guoxin, et al. X-band GaN power HEMTs with power density of  $2.23\text{W}/\text{mm}$  grown on sapphire by MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(10): 1865
- [3] Wang Xiaoliang, Wang Cuimei, Hu Guoxin, et al. Growth and characterization of  $0.8\text{-}\mu\text{m}$  gate length AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire substrates. *Science in China F*, 2005, 48(6): 808
- [4] Wang Cuimei, Wang Xiaoliang, Hu Guoxin, et al. The effect of AlN growth time on the electrical properties of  $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N}/\text{AlN}/\text{GaN}$  HEMT structures. *J Cryst Growth*, 2006, 289(2): 415
- [5] Pearton S J, Kang B S, Kim S, et al. GaN-based diodes and transistors for chemical, gas, biological and pressure sensing. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16(29): R961
- [6] Steinhoff G, Hermann M, Schaff W J, et al. pH response of GaN surfaces and its application for pH-sensitive field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 177
- [7] Eickhoff M, Schalwig J, Steinhoff G, et al. Electronics and sensors based on pyroelectric AlGaIn/GaN heterostructures: Part B. Sensor applications. *Phys Status Solidi C*, 2003, 6: 1908
- [8] Luther B P, Wolter S D, Mohney S E. High temperature Pt Schottky diode gas sensors on n-type GaN. *Sensors and Actuators B*, 1999, 56(1): 164
- [9] Schalwig J, Müller G, Eickhoff M, et al. Group-III-Nitride based gas sensor for combustion monitoring. *Mater Sci Eng B*, 2002, 93(1~3): 207
- [10] Kim J, Gila B P, Abernathy C R, et al. Comparison of Pt/GaN and Pt/4H-SiC gas sensors. *Solid State Electron*, 2003, 47(9): 1487
- [11] Song J, Lu W, Flynn J S, et al. Pt-AlGaIn/GaN Schottky diodes operated at  $800^\circ\text{C}$  for hydrogen sensing. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(13): 133501-1
- [12] Matsuo K, Negoro N, Kotani J, et al. Pt Schottky diode gas sensors formed on GaN and AlGaIn/GaN heterostructure. *Appl Surf Sci*, 2005, 244(1~4): 273
- [13] Huang J R, Hsu W Ch, Chen Y J, et al. Comparison of hydrogen sensing characteristics for Pd/GaN and Pd/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  Schottky diodes. *Sensors and Actuators B*, 2006, 117(1): 151
- [14] Lundström I, Petersson L G. Chemical sensors with catalytic metal gates. *J Vac Sci Technol A*, 1996, 14(3): 1539
- [15] Schroder D K. *Semiconductor material and device characterization*. New York: John Wiley & Sons, 1990

## Hydrogen Sensors Based on AlGaIn/GaN Back-to-Back Schottky Diodes\*

Wang Xinhua<sup>†</sup>, Wang Xiaoliang, Feng Chun, Ran Junxue, Xiao Hongling, Yang Cuibai, Wang Baozhu, and Wang Junxi

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

**Abstract:** Hydrogen sensors based on AlGaIn/GaN back-to-back Schottky diodes have been produced. Platinum is sputtered on the surface of the sample. The response of the device to 10%  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$  is measured at  $25\sim 100^\circ\text{C}$ . The oxygen in the air has great influence on the current of the device. Finally, the variation of the Schottky barrier height induced by the hydrogen is calculated.

**Key words:** GaN; gas sensor; Schottky diode

**PACC:** 8280T; 7280E; 7360P

**Article ID:** 0253-4177(2008)01-0153-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60576046)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: wxh@mail.semi.ac.cn

Received 5 July 2007, revised manuscript received 10 August 2007