

Al/BaTiO₃/Si 结构的湿敏特性与机理研究

李观启 吴英才 黄美茂 曾绍鸿 刘百勇

(华南理工大学应用物理系, 广州 510641)

(1994年5月9日收到)

利用氩离子束镀膜技术,在N型(100)硅单晶片上淀积钛酸钡膜,并制成 MIS 结构. 在室温下测试其电容-相对湿度 ($C-RH$) 特性和电流-相对湿度 ($I-RH$) 特性. 研究退火条件与固定电荷密度和吸湿灵敏度的关系. 结果表明: 当相对湿度从 12% 变化到 92% 时,在 1MHz 的测试频率下,电容值变化了 48%. 在 3V 偏压下,电流变化了 430%,且高湿时的灵敏度比低湿时高. 随着膜中氧组分的增大,固定电荷密度减小,吸湿响应时间增长,电流变化率下降. 文中利用等效方法确定膜中的孔隙体积比和 BaTiO₃ 成分的介电常数,建立了描述 $C-RH$ 特性的物理吸附模型. 考虑化学吸附产生的 H^+ 对界面势垒和电场的影响,结合 Fowler-Nordheim (F-N) 隧穿机构对 $I-RH$ 特性进行了解释.

PACC: 8115J; 7360; 7360H

1 引 言

随着科学技术的发展和社会生活水平的提高,湿度传感器的应用已日益广泛. 为寻求性能稳定,高灵敏度的湿敏材料,人们对电解质、有机高分子聚合物和多孔陶瓷等系列产品进行了广泛研究^[1]. 陶瓷传感器具有良好的稳定性和可靠性,已成为热门的研究对象^[1-5].

由于自动控制和测量技术发展的需要,传感器的微型化和集成化已成为一个重要的研究课题. Chen 等人采用射频溅射技术,在硅衬底上淀积 BaTiO₃ 膜^[6],制成 MIS 结构,并发现该结构具有良好的湿敏特性,但尚未探讨用于定量描述的模型和其它有关问题. 迄今国内外也未见有关方面的报道.

本文采用氩离子束镀膜方法,在硅衬底上淀积 BaTiO₃ 膜,并制成 MIS 电容器. 在室温条件下,研究相对湿度对 $C-V$ 和 $I-V$ 特性的影响. 研究退火条件与淀积膜中的组分、固定电荷密度和湿敏特性的关系. 利用等效方法确定淀积膜中的小孔体积比和“BaTiO₃”成分的介电常数,建立描述 $C-RH$ 特性的物理吸附模型. 考虑化学吸附产生的 H^+ 对界面势垒和电场的影响,结合 F-N 隧穿机构解释了 $I-RH$ 特性.

2 湿敏机理的分析

2.1 Al-BaTiO₃-Si 系统的电容

实验结构如图 1 所示。由于 BaTiO₃ 淀积膜为多孔结构, 其在干燥和吸附水分时可分别等效于图 2(a) 和 (b) 所示的模型。因而, MIS 结构的总电容为

$$C = \frac{C_i \cdot \sum_{i=1}^n C_i}{C_i + \sum_{i=1}^n C_i}, \quad (1)$$

式中 $C_i = dQ_i/d\psi_i$ 。当硅衬底表面层为积累状态时, $C_i \gg \sum_{i=1}^n C_i$, 则 (1) 式变为

$$C \approx \sum_{i=1}^n C_i = \frac{\epsilon_0}{W} \cdot \sum_{i=1}^n \epsilon_{ri} A_i, \quad (2)$$

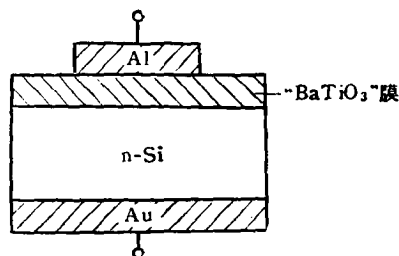


图 1 试验结构的剖面示意图

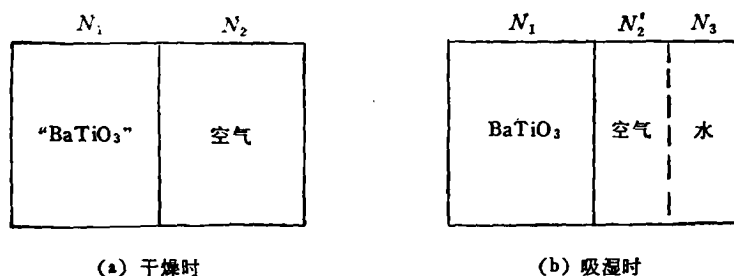


图 2 “BaTiO₃”膜的结构等效图

式中 W 为膜厚度; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_{ri} 和 A_i 为各等效区的相对介电常数和面积。当相对湿度为零时, 有

$$C_D = C_1 + C_2 = \frac{\epsilon_0}{W} (\epsilon_{r1} A_1 + \epsilon_{r2} A_2) = \frac{\epsilon_0 A}{W} (\epsilon_{r1} N_1 + \epsilon_{r2} N_2) = \frac{\epsilon_0 A}{W} \epsilon_{rD}, \quad (3)$$

式中 ϵ_{rD} 为淀积膜的综合相对介电常数; ϵ_{r1} , A_1 和 ϵ_{r2} , A_2 分别为图 2(a) 中两个等效区 (“BaTiO₃” 成分和空气) 的相对介电常数和面积, 且 $A_1 + A_2 = A$; N_1, N_2 分别为两个区域的面积分数。对于相同的厚度 W , N_1, N_2 亦表示体积分数, 且 $N_1 + N_2 = 1$ 。由于空气中 $\epsilon_{r2} \approx 1$, (3) 式可写成

$$C_D \approx \frac{\epsilon_0 A}{W} [(1 - N_2) \epsilon_{r1} + N_2]. \quad (4)$$

由上式可确定孔隙的体积分数为

$$N_2 = \left(\frac{WC_D}{A\epsilon_0} - \epsilon_{r1} \right) / (1 - \epsilon_{r1}) = (\epsilon_{rD} - \epsilon_{r1}) / (1 - \epsilon_{r1}), \quad (5)$$

式中 ϵ_{rD} 可由测定 C_D 由 (3) 式求出。由于淀积膜中 “BaTiO₃” 成分的组分和结构不同

于靶材料的 BaTiO_3 晶体, 因而其相对介电常数 ϵ_{r1} 有别于靶材料的实测值 ϵ'_{r1} . 可先用 ϵ'_{r1} 代入(5)式算出一个 N_2 , 然后采用逐渐逼近法由(4)式确定 ϵ_{r1} 和 N_2 .

对于相对湿度不等于零的情形, 有

$$C_w = \frac{A\epsilon_0}{W} \epsilon_{rw} = \frac{A\epsilon_0}{W} (\epsilon_{r1}N_1 + \epsilon_{r2}N'_2 + \epsilon_{r3}N_3), \quad (6)$$

式中 ϵ_{rw} 为淀积膜的综合相对介电常数; N_1 , N'_2 , N_3 分别为图 2(b) 中三个等效区域 (“ BaTiO_3 ” 成分、空气和水) 的体积分数; ϵ_{r3} 为水的相对介电常数. 由于淀积膜中 “ BaTiO_3 ” 成分的体积分数 N_1 不变, 故有 $N_2 = N'_2 + N_3$. 设吸附的水体积为 V , 则 $N_3 = V/WA$, 有

$$\begin{aligned} C_w &= \frac{\epsilon_0 A}{W} \left[\epsilon_{r1}N_1 + \epsilon_{r2} \left(N_2 - \frac{V}{WA} \right) + \epsilon_{r3} \frac{V}{WA} \right] \\ &= \frac{\epsilon_0 A}{W} \left[\epsilon_{r1}N_1 + \epsilon_{r2}N_2 + (\epsilon_{r3} - \epsilon_{r2}) \frac{V}{WA} \right] \\ &= C_D + \frac{V\epsilon_0}{W^2} (\epsilon_{r3} - \epsilon_{r2}), \end{aligned} \quad (7)$$

式中 C_D 为相对湿度为零时的电容值. 已知 $\epsilon_{r3} = 81$, $\epsilon_{r2} \approx 1$, 由(7)式可见, 当吸附水的体积 V (或 N_3) 增大时, 综合介电常数 ϵ_{rw} 增大, 导致 C_w 增大. 显然 N_2 和相对湿度愈大, 则 V 愈大, ϵ_{rw} 和 C_w 的变化愈大.

由测量 C_D 和 C_w 值, 从(7)式可算出在不同相对湿度时吸附水的体积 V (或 N_3). 由于水吸附包括小孔毛细凝聚和大孔内壁的吸附, 有必要进行具体分析.

对于给定的相对湿度 RH 和温度 T , 发生毛细凝聚的最大半径为^[2,7]

$$r_k = \frac{2GM}{\rho RT \ln(P_s/P_{H_2O})} = \frac{2GM}{\rho RT \ln(1/RH)}, \quad (8)$$

式中 G 为表面张力; M 为水分子的质量; ρ 为体材料密度; P_s 为饱和蒸气压; P_{H_2O} 为蒸气压; R 为比例常数.

淀积膜中的孔隙形状和孔径分布是难于确定的问题. 为简化分析, 假定孔隙均为圆柱状, 则发生毛细凝聚的水体积为

$$V_1 = \int_0^{r_k} n f(r) 2\pi r w dr, \quad (9)$$

式中 $f(r)$ 为孔径分布函数; n 为孔的个数; r 为孔的半径; w 为孔深度. 对于较大孔径的孔隙, 其内壁吸附层的体积为

$$V_2 = \int_{r_k}^{\infty} n f(r) 2\pi [r - (r - \iota)] w dr = \int_{r_k}^{\infty} n f(r) 2\pi \iota w dr, \quad (10)$$

式中 ι 为吸附层的厚度, 可表为^[7]

$$\iota = \iota_0 \left(\frac{-5}{\ln RH} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (11)$$

式中 ι_0 为单分子层的厚度.

淀积膜中孔隙总体积可表为

$$N_1 A W = \int_0^{r_k} n f(r) 2\pi r w dr + \int_{r_k}^{\infty} n f(r) 2\pi r w dr. \quad (12)$$

将(9)~(12)式代入(7)式得

$$C_w = C_D + \frac{\epsilon_{r3} - \epsilon_{r2}}{W} \cdot \epsilon_0 N_0 A - \frac{\epsilon_{r3} - \epsilon_{r2}}{W} \cdot \epsilon_0 \int_{r_k}^{\infty} n f(r) 2\pi(r-t) dr$$

$$= C_D + \frac{\epsilon_{r3} - \epsilon_{r2}}{W} \cdot \epsilon_0 N_0 A - \int_{r_k}^{\infty} n f(r) 2\pi(r-t) dr. \quad (13)$$

由(8)和(11)式可知,随着 RH 增大, r_k 和 t 增大,从而导致(13)式的积分值(对应大孔隙未被水占据部分的体积)减小,使 C_w 增大(已知 $\epsilon_{r3} \gg \epsilon_{r2}$),且 C_w 随 RH 的变化呈非线性关系。

2.2 Al-BaTiO₃-Si 系统的电流

Al-BaTiO₃-Si 系统的电流传导可用 F-N 隧穿机构描述。在忽略温度和镜像力的影响时, F-N 隧穿电流密度可表为^[8]

$$J = \frac{qm}{16\pi^2 \hbar m^*} \cdot \frac{(qE)^2}{\phi} \cdot \exp \left[-\frac{4(2m^*)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar} \cdot \phi^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\phi}{qE} \right], \quad (14)$$

式中 q 为电子电量; $\hbar$ 为普朗克常数 ($\hbar = h/2\pi$); m 和 m^* 分别为自由电子质量和淀积膜 (BaTiO₃) 中电子的有效质量; ϕ 为 N-Si 与 BaTiO₃ 膜之间的势垒高度; E 为电场强度; ϕ/qE 为三角势垒的隧道长度。由上式可见, ϕ 的减小和 E 的增大将使 J 显著增大。

根据一般的吸附原理, BaTiO₃ 膜对水的吸附包括物理吸附和化学吸附。在化学吸附过程中有



OH⁻ 在孔隙表面上与金属离子相互作用,形成第一吸附层——化学吸附。随着 RH 的增大, H⁺ 与 H₂O 充滞孔隙表面。由于 BaTiO₃ 膜中 H⁺

的存在,不仅会破坏 BaTiO₃-Si 界面的原始状态,使 ϕ 降低,而且会产生附加电场 E_1 , 使能带更加弯曲,导致隧道长度减小(如图 3 所示),从而使 J 随 RH 增大而显著增大。

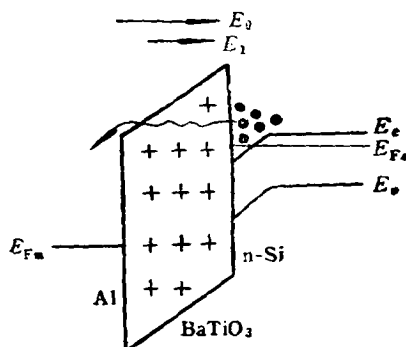


图3 MIS 结构在正偏压和吸湿时的能带图

3 实验程序

采用电阻率为 3—5Ω·cm 的 N 型 (100) 单晶硅片作衬底, BaTiO₃ 靶的纯度为 99.9%, 淀积在国产 LD-1 型离子镀膜机中进行, 淀积膜厚度为 $1.05 \times 10^4 \text{ \AA}$ 和 $2.86 \times 10^4 \text{ \AA}$ 。将样片置于高温炉 (400—900℃) 中在氮气氛围保护下退火 15—60min, 然后用常规蒸铝和光刻技术形成 MIS 结构, 其上电极面积为 $2.82 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。样品安装在金属管座上。

利用饱和盐溶液产生的已知相对湿度作为测试环境。本实验采用五种饱和盐溶液 (氯化锂、氯化镁、重铬酸钾、氯化钠和硝酸钾), 其相对湿度分别为 12%, 33%, 53%, 75.8% 和 92%。

采用高频 $C-V$ 特性测试仪测量样品的 $C-V$ 特性, 用常规电路测量 $I-V$ 特性, BaTiO_3 靶及其淀积膜的组分分布用俄歇电子能谱仪测定。

4 结果与分析

由测量知道, 干燥时(用红外灯照射样品)的 $C_D = 214\text{pF}$, 靶材料的 $\epsilon'_{r1} = 408$. 利用(3)和(5)式分别算出 $\epsilon_{rD} = 245$, $N_2 = 40.0\%$, 但 N_2 的数值不满足(4)式的要求. 经选取 ϵ_{r1} 试验计算, 最后确定淀积膜中“ BaTiO_3 ”成分的 $\epsilon_{r1} = 405$, 孔隙体积分数 $N_2 = 39.6\%$. $\epsilon_{r1} < \epsilon'_{r1}$, 是由于结构和组分的差异导致极化强度不同的结果。

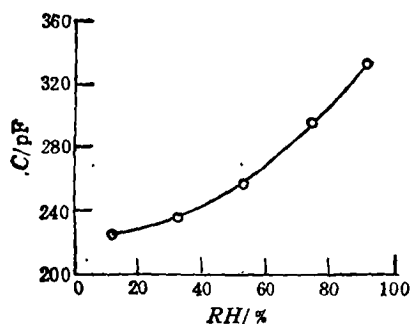


图4 电容随相对湿度的变化

图4给出该 MIS 结构的最大电容值 C 随相对湿度 RH 变化的曲线。由图4可见, 随着 RH 的增大, C 非线性地增大, 这与前面的理论分析符合。当 RH 从 12% 变化到 92% 时, 在 1MHz 的测试频率下, 电容量改变了 48%, 而且高湿度下的变化比在低湿度时明显。

电流 I 随电压 V 和相对湿度 RH 的变化如图 5(a) 和 (b) 所示。由图 5 可见, I 随 V 和 RH 的增大而呈指数增加, 这与前面的分析相一致。当偏压为 3V、 RH 从 12% 变化到 92% 时, I 变化了 430%。

淀积膜中正的固定电荷密度 N_{it} 随退火温度和时间的增加而减小, 如图 6 所示。 N_{it}

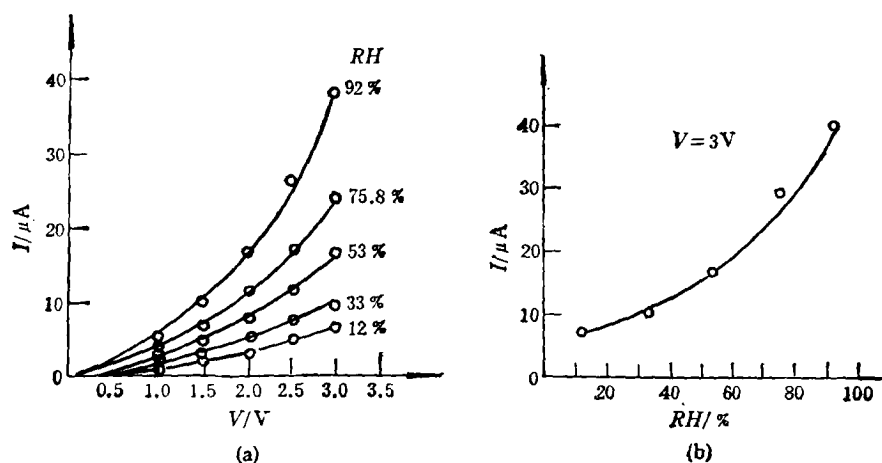


图5 电流随电压 (a) 和相对湿度 (b) 的变化

的减小可归因于淀积膜中氧含量的增大。俄歇电子能谱的分析结果表明, BaTiO_3 靶中的氧含量为 62% (见图 7(a)), 而淀积膜中的氧含量仅为 39% (见图 7(b)), 但经退火 (400°C, 15min) 后, 氧含量在表面处为 60%, 在体内约为 46% (见图 7(c)). 氧含量的增

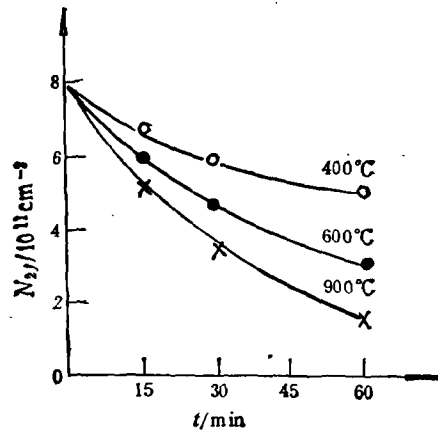
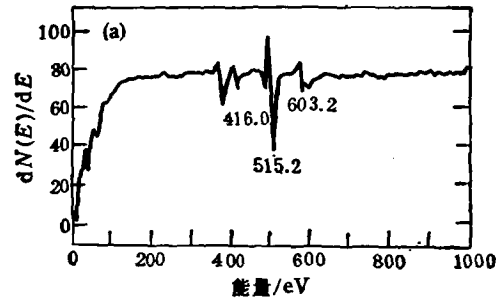
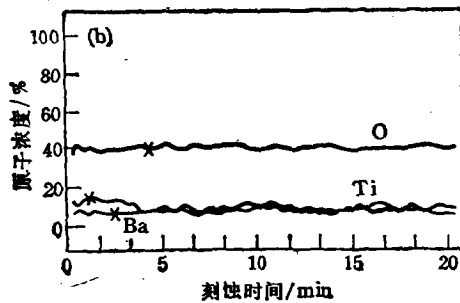


图6 退火时间与固定电荷密度的关系

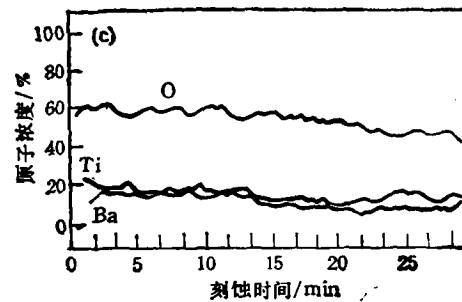


(a) 靶源

符号	能量	系数	分量
Ti	416.0	0.44	20.40%
O	515.2	0.68	62.65%
Ba	603.2	0.28	16.45%



(b) 淀积膜退火前



(c) 淀积膜退火后

图7 BaTiO₃ 靶源及淀积膜俄歇组分分布

加是氮气气氛中的痕量氧进入淀积膜内与悬挂金属键结合的结果。

淀积膜吸湿达到饱和的响应时间与退火条件有关。退火温度较高、时间较长的样品，

其吸湿响应时间增长。经 400°C , 15min 退火的样品, 当 RH 从 12% 变化到 92% 时, 其

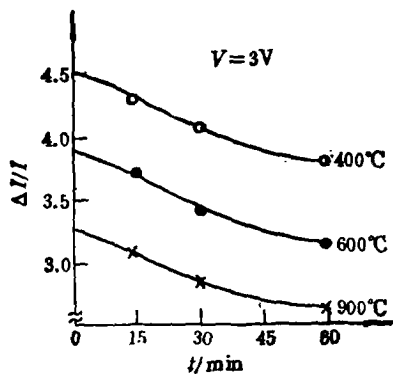


图 8 退火条件对电流变化率的影响

响应时间约为 120s; 而经 900°C , 60min 退火的样品则为 180s。此外, 退火条件对 $I-RH$ (在 $V=3\text{V}$ 时) 特性的影响如图 8 所示。随退火温度 and 时间的增加, I 随 RH 的变化率减小。上述结果可能是退火后淀积膜中氧组分增大, 使正的固定电荷密度减小的缘故。由于化学吸附的羟基 (OH^-) 呈负电性, 而正的固定电荷密度的减小则不利于化学吸附的产生, 因此, 一方面使吸湿达到饱和和所需时间增长, 另一方面, H^+ 和正的固定电荷密度减小, 会使界面势垒高度增高和隧道长度增加。

5 结 论

1. 采用氩离子束镀膜技术形成的 $\text{Al-BaTiO}_3\text{-Si}$ 结构具有良好的湿敏特性。当 RH 从 12% 变化到 92% 时, 在 1MHz 的测试频率下, 综合介电常数和电容值变化了 48%。在 3V 的偏压下, 电流变化了 430%。在高湿条件下的灵敏度比低湿时高。

2. 随着退火温度 and 时间的增加, 淀积膜中的氧组分增加, 正的固定电荷密度减小, 吸湿响应时间增长, 电流变化的灵敏度降低。

3. 采用等效方法可确定淀积膜中的孔隙体积比和 “ BaTiO_3 ” 成分的介电常数。

4. 本文建立的物理吸附模型可用于描述 $C-R_{il}$ 特性。考虑化学吸附产生的 H^+ 对界面势垒和电场的影响, 结合 F-N 隧穿机构, 可解释 $I-RH$ 特性。

- [1] N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sensors and Actuators*, **10**(1986), 379.
- [2] T. Sanyama, N. Yamazoe and H. Arai, *Sensors and Actuators*, **4**(1983), 85.
- [3] Zhou Zhigang, Zhao Gang, Wei Ming and Zhang Zhongtai, *Sensors and Actuators*, **19**(1989), 71.
- [4] R. S. Jachowicz and S. D. Senturia, *Sensors and Actuators*, **2**(1982), 171.
- [5] T. Kimura, K. Yamamoto and S. Yugo, *Jap. J. Appl. Phys.*, **17**(1978), 1871.
- [6] S. N. Chen, E. S. Ramakrishnan, R. S. Huang and W. W. Graessmann, *IEEE Electron Device Letters*, **5**(1984), 45.
- [7] 严继民, 张启元, 高敬琮, 吸附与凝聚(中国科学技术出版社, 北京, 1986).
- [8] M. Lenglinger and E. H. Snow, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 278.

HUMIDITY SENSITIVE CHARACTERISTICS AND MECHANISM OF Al/BaTiO₃/Si STRUCTURE

LI GUAN-QI WU YING-CAI HUANG MEI-QIAN ZENG SHAO-HONG LIU BAI-YONG

(Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(Received 9 May 1994)

ABSTRACT

The argon-ion beam plating technique was used to depositing a thin film of barium titanate (BaTiO₃) on n-type silicon wafers, and then formed the metalinsulator-semiconductor (MIS) structure. These structures have capacitance sensitivity and current sensitivity to changes of relative humidity (RH). The results show that the sensitivity of 48-percent change of capacitance at a testing frequency of 1 MHz, and 430-percent change of current at a testing voltage of 3 volt as a relative humidity change from 12 to 92-percent at room temperature. The sensitivity in higher humidity condition is higher than that in the lower humidity. The response time of adsorption increase and the sensitivity of current decrease with the decreasing of fixed charge density (N_{it}) in BaTiO₃ films, and the decreasing of fixed charge density is relevant to the increasing of oxygen composition in BaTiO₃ films. In this paper, an equivalent method is proposed to determine the volume ratio of pores and the dielectric constant of "BaTiO₃" ingredient in BaTiO₃ film, and a physisorption model has been developed to explain the capacitance-voltage ($C-V$) property, and the effect of H^+ on interface barrier and electric field has been suggested to explain the current-voltage ($I-V$) property.

PACC: 8115J; 7360; 7360H