

硅衬底的 SrTiO_3 淀积膜的 湿敏特性与机理研究

李观启 尤文俊 黄美浅 曾绍洪

(华南理工大学应用物理系, 广州 510641)

黄钊洪

(华南师范大学量子电子学研究所, 广州 510630)

(1997 年 3 月 31 日收到)

对无定形多孔 SrTiO_3 膜电导率随相对湿度的变化进行了理论模型分析. 该模型也适用于其他多孔半导体陶瓷材料. 实验样品用氩离子束镀膜技术在 SiO_2/Si 衬底上淀积 SrTiO_3 膜并制成平面型电阻结构. 结果表明, 在室温下, 当相对湿度从 12% 变化至 53% 时, 电流缓慢下降; 而当相对湿度从 53% 变化至 92% 时, 电流又显著上升, 即在高湿度条件下具有良好的湿敏特性. 电流及其在高湿条件下的上升率随测试频率而增大. 吸附响应时间明显长于脱附时间.

PACC: 8115J; 7360; 7360H

1 引 言

陶瓷材料因具有良好的热稳定性而被认为是一种有前途的理想湿敏材料. 从 70 年代起, 对陶瓷湿敏材料的研究已成为热门课题^[1-5]. 随着自动控制和测量技术的发展, 传感器的微型化和集成化将成为一个重要的研究领域. 1984 年 Chen 等^[6]在硅衬底上用射频溅射技术淀积 BaTiO_3 膜和制造 MIS 结构, 发现该结构有良好的湿敏特性. 在此基础上, 我们研究了用氩离子束镀膜法制造的 $\text{Al}/\text{BaTiO}_3/\text{Si}$ 结构的湿敏特性, 并建立了描述电容-相对湿度 (C-RH) 特性的物理模型^[7].

Shimizu 等^[2]在对钙钛矿材料的研究中发现, 在 400 °C 的环境中, 烧结型 SrTiO_3 晶体的电阻率随 RH 的增大而增大. 本文利用氩离子束镀膜技术在 SiO_2/Si 衬底上淀积 SrTiO_3 膜并制造平面型电阻结构, 研究室温下 RH 和频率对电流-电压特性 (I-V 特性) 的影响, 以及吸附和脱附的响应时间, 并建立了用于定量分析实验结果的化学吸附和物理吸附的理论模型.

2 吸附机理分析

一般而言, 吸附包括化学吸附和物理吸附, 而且 SrTiO_3 膜的介质电容对电流会产生

影响,因而有必要对这些问题进行探讨。

2.1 化学吸附对电导率的影响

假定 SrTiO₃ 膜有 N_0 个吸附中心,则单位表面吸附的水分子数目为^[8]

$$N_a = \frac{bP_{H_2O} N_0}{1 + bP_{H_2O}}, \quad (1)$$

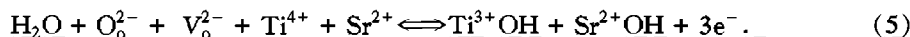
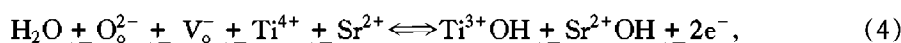
其中

$$b = C \exp\left(\frac{\theta}{kT}\right),$$

其中 C 为常量, θ 为产生化学吸附时固体分子与水分子交换的能量.若温度 T 较高,则(1)式可写成

$$N_a = N_0 bP_{H_2O} = N_0 C P_{H_2O} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{kT}\right). \quad (2)$$

SrTiO₃ 膜的化学吸附过程可描述为



(3)式为水分子直接放出一个电子的过程.(4)和(5)式为描述水分子促使氧空位放出电子的过程,式中 O_2^- 为氧离子, V_O^- 和 V_O^{2-} 分别为有一个和两个电子的氧空位, Ti^{4+} 和 Sr^{2+} 为表面悬挂键.化学吸附产生的电子浓度可表示为

$$[e] = K(N_0 bP_{H_2O})^a = K[N_0 bP_s(RH)]^a, \quad (6)$$

其中 K 和 a 为常数, P_s 为饱和蒸气压, RH 为相对湿度。

SrTiO₃ 的电导率可表示为

$$\sigma = q\mu_s n_s, \quad (7)$$

其中 μ_s 和 n_s 分别表示载流子的迁移率和浓度.对于 n 型半导体陶瓷,电子浓度随吸附水量而增大,则有

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 + q\mu_s[e] = \sigma_0 + q\mu_s K[N_0 bP_s(RH)]^a \\ &= \sigma_0 K_1[N_0 bP_s(RH)]^{a_1}, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 σ_0 为 $RH=0$ 时的电导率, K_1 和 a_1 为常数.对于 p 型半导体陶瓷,化学吸附产生的电子会使空穴浓度减小,电导率可表示为

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - q\mu_s[e] \\ &= \sigma_0 K_2[N_0 bP_s(RH)]^{-a_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

其中 K_2 和 a_2 为常数.根据 Shimizu 等^[2]的研究结果, SrTiO₃ 属于 p 型材料,化学吸附对电导率的影响可用(9)式描述。

2.2 物理吸附对电导率的影响

物理吸附的影响较复杂.因为 SrTiO₃ 淀积膜是无定形多孔陶瓷,其电导率与工艺和

晶向有关,而且电流线要在微孔的边缘弯曲,如图 1(a)和(b)所示.电流线弯曲会产生附加电阻.当孔中充满水时,电流线弯曲程度减缓,附加电阻减低.要确定微孔形状和半径分布是困难的.作为分析,假定微孔为圆柱体且贯穿膜的上下表面,如图 2 所示.设孔的半径

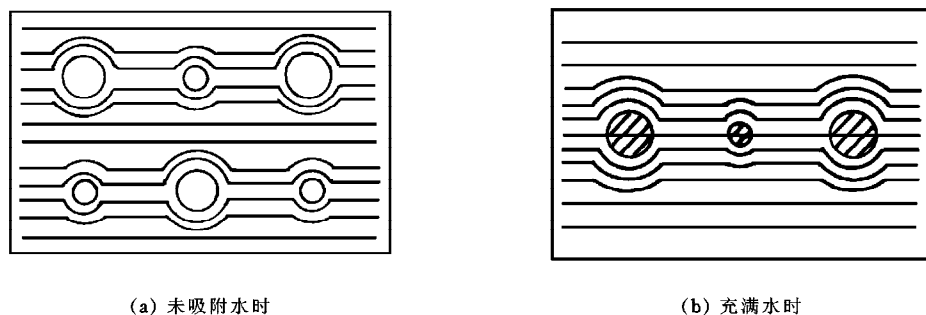


图 1 多孔结构电流线示意图

为 r , 高度(即 SrTiO_3 膜的厚度)为 h , 通过面积 $dS = h \cdot dy$ 的电流线长度为 $2x$. 当孔中充满水时的电导率为 σ , 利用极坐标求得电导为

$$\begin{aligned} dG_1 &= \frac{\sigma h dy}{2x} = \frac{\sigma h r \cos \theta d\theta}{2r \cos \theta} \\ &= \frac{\sigma h d\theta}{2}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$G_1 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dG_1 = \frac{\sigma h \pi}{2}, \quad (11)$$

则 n 个微孔的电阻为

$$R_1 = \frac{n}{G_1} = \frac{2\rho}{h\pi}. \quad (12)$$

上述结果与 r 无关,这是由于模型图在 x, y 方向对称的缘故.

当微孔充满空气时,电流线的分布如图 3 所示.这时电流线的路程为 $r(\pi - 2\theta)$, 由 (10) 式得

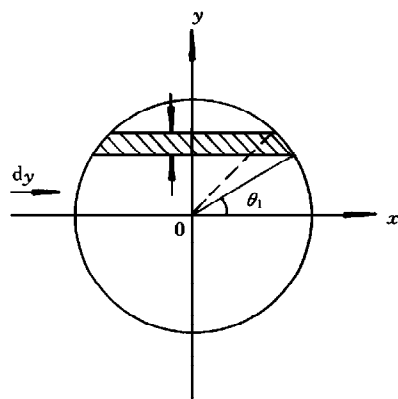


图 2 圆柱体的电导模型

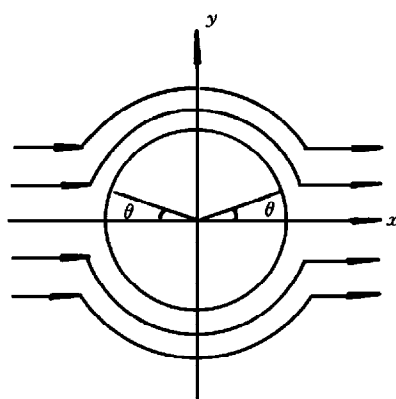


图 3 电流线弯曲的电导模型

$$dG_2 = \frac{\sigma_s h \cos \theta d\theta}{\pi - 2\theta} = \frac{\sigma_s h \sin(\pi/2 - \theta) d\theta}{2(\pi/2 - \theta)}, \quad (13)$$

其中 σ_s 为孔隙以外区域的电导率. 利用幂级数展开并积分, 得

$$\begin{aligned} G_2 &= 2 \int_0^{\pi/2} dG_2 = \sigma_s h \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \phi}{\phi} d\phi \\ &= \sigma_s h \left[\frac{\pi}{2} - \frac{(\pi/2)^3}{3 \times 3!} + \frac{(\pi/2)^5}{5 \times 5!} - \dots \right]. \end{aligned}$$

由于等号右端第二项远大于第三项, 级数收敛, 得

$$G_2 = \sigma_s h(\pi/2 - \Delta), \quad (14)$$

其中

$$\Delta = \frac{(\pi/2)^3}{3 \times 3!} \approx 0.215,$$

则 n 个微孔的电阻为

$$R_2 = \frac{2n\rho_s}{(\pi - 2\Delta)h}. \quad (15)$$

因此, 干燥时样品的总电阻为

$$\begin{aligned} R_D &= (R_0 - R_1) + R_2 \\ &= R_0 - \int_0^\infty \frac{2\rho_s}{h} \left[\frac{1}{\pi} - \frac{1}{\pi - 2\Delta} \right] n f(r) dr, \end{aligned} \quad (16)$$

其中

$$R_0 = \frac{\rho_s d}{Lh},$$

R_0 为样品无任何微孔时的总电阻, d 和 L 分别为样品的长和宽, $(R_0 - R_1)$ 为微孔以外区域的电阻, n 为微孔的个数, $f(r)$ 为孔径分布函数, 有

$$\int_0^\infty f(r) dr = 1.$$

吸附包括半径较小的微孔的毛细凝聚效应和孔径较大的微孔的内壁吸附. 毛细凝聚的最大半径为^[1,4,8]

$$r_K = \frac{2FM}{\rho RT \cdot \ln(RH)}, \quad (17)$$

其中 F , M 和 ρ 分别为水的表面张力、质量和密度, R 为比例常数. 当 $RH=0$ 时, $r_K \rightarrow 0$; 当 $RH=1$ 时, $r_K \rightarrow \infty$. 毛细效应使微孔充满水时的电流线如图 4

所示, 其电阻 R_3 为 R_K 与 R_h 并联. 由图 2 和图 3 所示的模型, 得

$$R_h = \frac{2\rho_h}{h\pi}; \quad R_K = \frac{2\rho_s}{h(\pi - 2\Delta)},$$

其中 ρ_h 为水的电阻率, 得

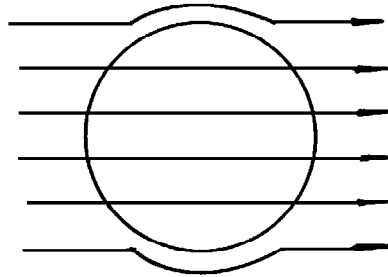


图 4 微孔充满水时的电导模型

$$R_3 = R_h // R_K = \frac{2 \rho_s \rho_h}{h [\rho_s \pi + \rho_h (\pi - 2 \Delta)]}. \quad (18)$$

对于 $r \leq r_K$ 的所有微孔, 有

$$R_3 = \int_0^{r_K} n R_3 f(r) dr. \quad (19)$$

对于 $r > r_K$ 的微孔, 其内壁吸附水层的厚度为^[8]

$$t = t_0 \left(\frac{-5}{\ln(RH)} \right)^{1/3}, \quad (20)$$

其中 t_0 为水单分子层厚度. 此时的电流线如图 5 所示. 电导可视为 G_{K1} , G_{K2} 和 G_h 的并联, 利用图 2 和图 3 所示的模型, 则有

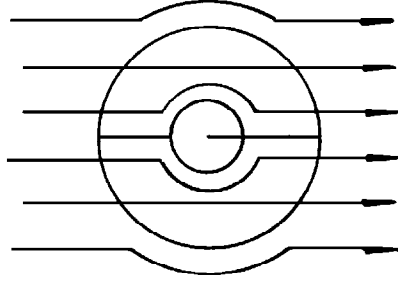


图 5 微孔内壁有水层时的电导模型

$$\begin{aligned} G_{K1} &= \frac{h(\pi - 2\Delta) \sigma_s}{2}, \\ G_{K2} &= \frac{h(\pi - 2\Delta) \sigma_h}{2}, \\ G_h &= 2 \int_{\theta_1}^{\pi/2} \frac{\sigma_h h}{2} d\theta, \\ &= \sigma_h h \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{r-t}{r}\right) \right] \\ &\approx \sigma_h h \left\{ \frac{\pi}{2} - \left[\frac{r-t}{r} + \frac{(r-t)^3}{6r^3} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

因而单孔的电导和 n 个微孔的总电阻分别为

$$\begin{aligned} G_4 &= G_{K1} + G_{K2} + G_h \\ &= h \sigma_s \left\{ \left(\frac{\pi}{2} - \Delta \right) + \frac{\sigma_h}{\sigma_s} \left[(\pi - \Delta) - \frac{r-t}{r} - \frac{(r-t)^3}{6r^3} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$R_4 = \int_{r_K}^{\infty} \frac{n}{G_4} f(r) dr. \quad (23)$$

由此可见, 当 RH 增大使 r_K 和 t 增大时, R_4 减小.

综上所述, 得到样品的总电阻为

$$\begin{aligned} R &= (R_0 - R_1) + R_3 + R_4 \\ &= \frac{\rho_s}{h} \left\{ \left(\frac{d}{L} - \frac{2n}{\pi} \right) + \frac{2n\rho_h}{[(\pi - 2\Delta)\rho_h + \rho_s\pi]} \int_0^{r_K} f(r) dr \right\} \\ &\quad + \int_{r_K}^{\infty} \frac{2n\rho_s}{h \left\{ (\pi - 2\Delta) + \frac{2\rho_s}{\rho_h} \left[(\pi - 2\Delta) - \frac{r-t}{r} - \frac{(r-t)^3}{6r^3} \right] \right\}} f(r) dr. \end{aligned} \quad (24)$$

下面对上式的两种极端情形进行讨论.

当 $RH=0$ 时, $r_K \rightarrow 0$, $t=0$, ρ_h 即为孔中空气的电阻率 ($\rho_h \gg \rho_s$), 则上式变为

$$R(r_K \rightarrow 0) = \frac{\rho_s}{h} \left[\frac{d}{L} - 2n \left(\frac{1}{\pi} - \frac{1}{\pi - 2\Delta} \right) \right], \quad (25)$$

此即干燥时的(16)式.

当 $RH=1$ 时, $r_K \rightarrow \infty$, 则有

$$R(r_K \rightarrow \infty) = \frac{\rho_s}{h} \left[\frac{d}{L} - 2n \left(\frac{1}{\pi} - \frac{\rho_h}{(\pi - 2\Delta)\rho_h + \pi\rho_s} \right) \right]. \quad (26)$$

可见, $R(r_K \rightarrow \infty) < R(r_K \rightarrow 0)$, 因而在 $0 < RH < 1$ 的一般情况下, $R(r_K \rightarrow \infty) < R < R(r_K \rightarrow 0)$, 即 R 随 RH 的增大而减小。

若同时考虑这种 p 型材料的化学吸附, 则(24)式随 RH 变化的关系较复杂。因为当 RH 增大时, ρ_s , r_K 和 t 均增大, 使式中前三项的值增大, 但末项受到两种相反影响的制约。若化学吸附使 ρ_s 的增大占主导, 则末项值增大而使 R 增大; 若物理吸附使 r_K 和 t 的增大占主导, 则 R 减小。

此外, 铁电材料 SrTiO₃ 有较强的极化特性, 因而存在介质电容与电阻并联。这个电容是两个金属电极分别与硅片之间的 MIS 电容的串联, 再与两电极之间以 SrTiO₃ 为介质的电容并联而构成。显然, 随着测试频率的升高, 阻抗减小而电流增大。

3 实验程序

在电阻率为 $3\sim 6\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型(100)硅单晶片上, 热生长 $25\ \text{nm}$ 的 SiO₂ 膜作绝缘层, 然后用氩离子束镀膜技术在 SiO₂ 上淀积厚度为 $1.3\ \mu\text{m}$ 的 SrTiO₃ 膜。采用常规的蒸铝和光刻技术制成平面型电阻结构, 铝电极长为 $2\ \text{mm}$, 电极间距为 $500\ \mu\text{m}$ 。利用饱和盐溶液蒸汽的相对湿度作测试环境。用低频信号发生器提供测试电压, 用毫伏表测量串联电路中取样电阻的压降。

4 结果与分析

图 6 示出 I - RH 特性与电压的关系。由图 6 可见, 当 RH 从 12% 变化至 53% 时, I 缓慢下降(线段 a); 当 RH 从 53% 变化至 92% 时, I 显著上升(线段 b)。这是化学吸附和物理吸附综合作用的结果, 可用前面的理论模型进行解释。因为线段 a 与(9)式的规律一致, 说明在低湿条件下, 化学吸附产生的电子使 p 型材料电阻率的增大占主导。线段 b 与(24)式的变化趋势相符合, 是由于在较高湿度下, 物理吸附使 r_K 和 t 增大, 导致电阻率的减小占主导。结果表明, 在 $10^3\ \text{Hz}$ 和 $5\ \text{V}$ 的条件下, 当 RH 从 12% 变化至 53% 时, I 下降约 5.1% , 而当 RH 从 53% 变化至 92% 时, I 增大约 54% , 即高湿条件下有良好的敏感特性。

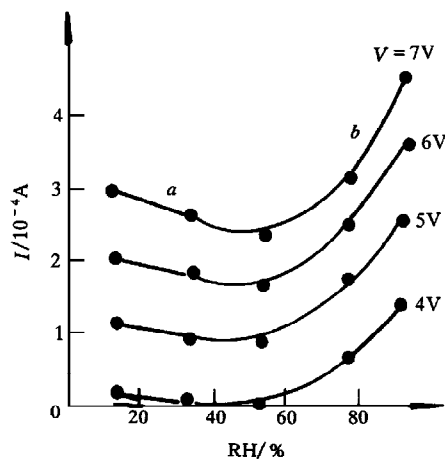


图 6 以电压为参变量的 I - RH 特性

Shimizu 等^[2]的研究表明,在 400 ℃ 环境下,对于烧结型 SrTiO_3 晶体, I 随 RH 增大而单调减小,这显然是化学吸附导致的结果.对于本文研究的多孔 SrTiO_3 膜,化学和物理吸附分别在低、高湿条件下起主导作用.而且由于测试温度较低(室温),不利于化学吸附的进行,因而在低湿条件下 I 随 RH 变化不明显.

频率对 I - RH 特性的影响如图 7 所示.对于给定的 V 和 RH , I 随 f 升高而增大,这与前面的理论分析相符合,即介质电容对淀积膜电阻的 I - V 特性有影响.由图 7 可见,在 $\text{RH}=53\%—92\%$ 范围内,当 $V=1\text{ V}$, f 从 10^3 Hz 变化至 $5\times 10^4\text{ Hz}$ 时, I 的变化从 54% 增大至 73%.

图 8 示出 SrTiO_3 膜的湿敏响应特性.在 $\text{RH}=12\%—92\%$ 范围内,吸附响应时间(16 min)明显长于脱附时间(8 min),这可能是吸附过程先形成化学吸附层,然后通过范德瓦耳斯引力形成物理吸附层,而这种静电引力较微弱^[9],因而水分子的吸附要比逃脱困难.

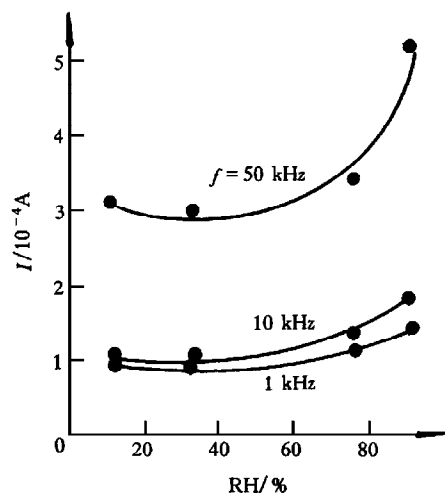


图 7 频率对 I - RH 特性的影响

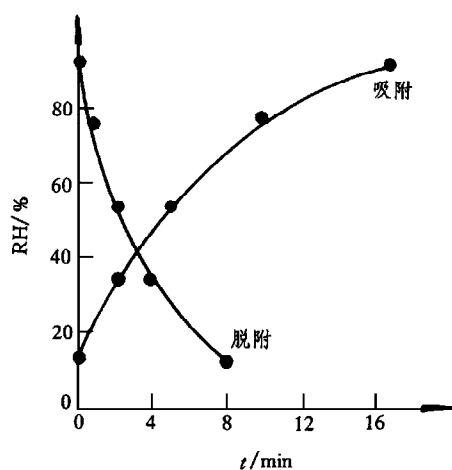


图 8 响应特性

5 结 论

在 SiO_2/Si 衬底上,用氟离子束镀膜法制成的 SrTiO_3 膜平面型电阻结构,在室温下有湿敏特性.结果表明,随着 RH 的增大,电流先缓慢减小,然后又显著增大.在 RH 从 53% 变化至 92% 范围内,有良好的湿敏特性.电流及其在高湿时的上升率均随测试频率而增大.吸附响应时间明显长于脱附时间.利用本文建立的化学和物理吸附模型,能对实验结果进行较完整的分析.

- [1] T. Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai, *Sensors and Actuators*, **4**(1983), 85.
- [2] Y. Shimizu, M. Shimabukuro, T. Tiseiyama, *Chem. Lett.*, **163**(1985), 917.
- [3] Zhou Zhi-gang, Zhao Gang, Wei Ming, Zhang Zhong-tai, *Sensors and Actuators*, **19**(1989), 71.
- [4] N. Yamazoe, Y. Shimizu, *Sensors and Actuators*, **10**(1986), 379.

- [5] Y. Ykomizo, S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, *Sensors and Actuators*, **4**(1983), 599.
- [6] S. N. Chen, E. S. Ramakrishnan, R. S. Huang, W. W. Grannemann, *IEEE Elect. Device Lett.*, **EDL-5**(1984), 45.
- [7] 李观启、吴英才、黄美浅、曾绍鸿、刘百勇, 物理学报, **44**(1995), 1628.
- [8] 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).
- [9] 张瑞福译, 表面物理学(中南工业大学出版社, 长沙, 1987).

SENSITIVITY OF HUMIDITY AND ITS MECHANISM FOR SrTiO_3 FILMS DEPOSITED ON SiO_2/Si SUBSTRATE

LI GUAN-QI YOU WEN-JUN HUANG MEI-QIAN ZENG SHAO-HONG

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

HUANG ZHAO-HONG

(Institute for Quantum Electronics, South China Normal University, Guangzhou 510630)

(Received 31 March 1997)

ABSTRACT

A new theoretical model for SrTiO_3 physisorption and chemisorption has been developed to quantitatively analyze the effect of relative humidity on electrical conductivity of the amorphous porous SrTiO_3 film. This model may also be applied to other type of porous semiconductor ceramics. In this paper, the SrTiO_3 film is deposited on SiO_2/Si substrate by using the argon-ion beam plating technique, and then formed a planar resistor structure on SrTiO_3 film. The experimental results show that, at room temperature, the current decreases slowly when relative humidity changes from 12 % to 53 %, and then increases rapidly with the increase of relative humidity from 53 % to 92 %. The current and its rate of change increase with increasing test frequency. The response time of water adsorption is longer than desorption.

PACC: 8115J; 7360; 7360H