

一種新穎之鉑/砷化銮鋁蕭特基二極體式氫氣感測器

洪慶文、林翰聯、陳慧英¹、蔡衍穎、賴柏憲、傅思逸和劉文超*

國立成功大學電機工程系、微電子工程研究所

¹國立成功大學化學工程系

wcliu@mail.ncku.edu.tw

IEEE Electron Device Letters. 27, 951-954 (2006).

由於石油危機及環境保護等議題，使得以氫氣當做一新型且乾淨的能源變得日益重要且已廣泛的應用。然而，當空氣中的氫氣濃度超過4.65%時，氫氣容易自燃和爆炸的性質變成是安全上的考量。因此，發展高效能的氫氣感測器有其必要性，以使用來偵測及監控氫氣的洩漏。

在本文中，吾人研製一新穎之鉑/砷化銮鋁蕭特基二極體式氫氣感測器。由於鉑金屬具有良好的觸媒活性及高功函數，將其作成感測元件，預期能夠展現出寬廣溫度操作範圍。另外，此感測元件具有元件結構簡單、製程容易、高靈敏度、快速響應等優點。值得注意的是，此感測元件亦具備寬廣及穩定之電壓操作區間的重要優勢，展現出高品質的氫氣感測器應用的前景。這些優異的效能是先前所發表的其它蕭特基二極體式氫氣感測器所沒有觀察到的。

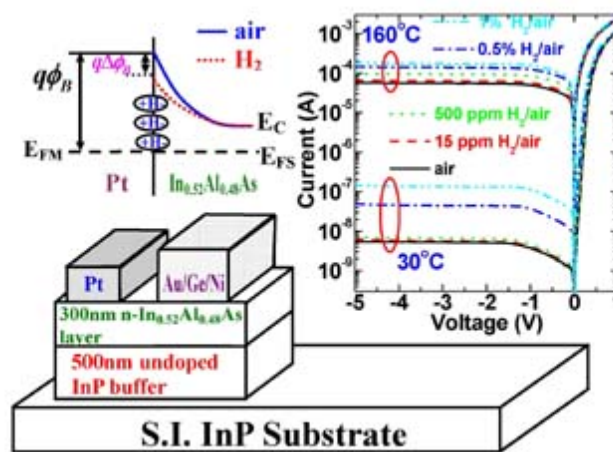
圖一左邊描繪出本感測元件的橫截面結構及能帶示意圖。圖一右邊顯示在30及160°C的溫度下，操作在順、反向偏壓時之典型的電流-電壓特性。良好的電性及整流特性明顯地表現在空氣及含氫的氣氛中。順向及反向電流的增加起因於有效的蕭特基能障高度的降低。氫氣感測機制可大約詮釋如下：首先，氫分子被鉑觸媒金屬解離成氫原子，接著氫原子擴散進入到鉑/砷化銮鋁的界面。氫原子積聚和偶極層形成在鉑/砷化銮鋁界面是由於內建電場所造成的，如圖一所示，偶極層會改變鉑金屬的有效功函數和蕭特基接觸的能障高度，這個效應可以從圖一電流的增加來證實。即使當溫度增加到160°C時，感測元件也能夠偵測非常低的氫氣濃度(15 ppm)。這個值是遠低於當做氣體感測器警報標準的爆炸底限的十分之一。實驗

上，根據熱離子發射模型和Norde理論在30°C所計算出來的蕭特基能障高度在空氣、15、200、500 ppm、0.1、0.5和1%的氫/空氣中分別為736、734、731、729、723、681和649 毫電子伏特。

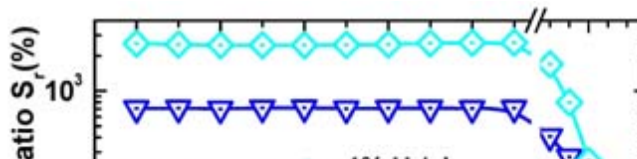
為了研究氫氣感測效能，相對靈敏度比(S_r (%))定義為：

$$S_r(\%) = \left(\frac{I_{H_2}}{I_{air}} - 1 \right) \times 100\% \quad \text{其中 } I_{H_2} \text{ 和 } I_{air} \text{ 分別是在含氫的氣} \quad (1)$$

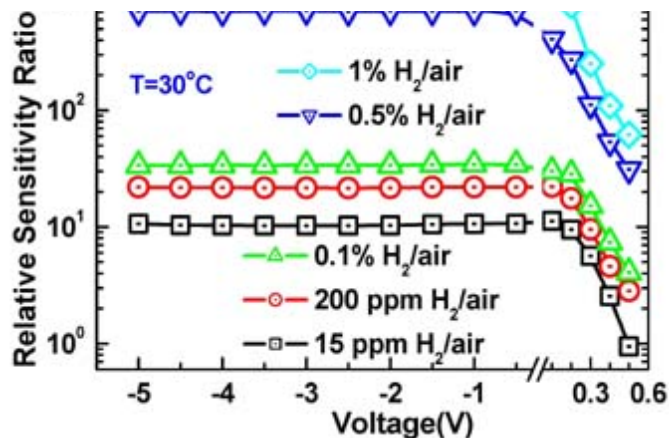
氛和空氣所量測到的電流，圖二顯示在30°C



圖一、左邊描繪出本感測元件的橫截面結構與能帶示意圖，右邊顯示在30及160°C的溫度下，在順向及反向偏壓條件下典型的電流-電壓特性。

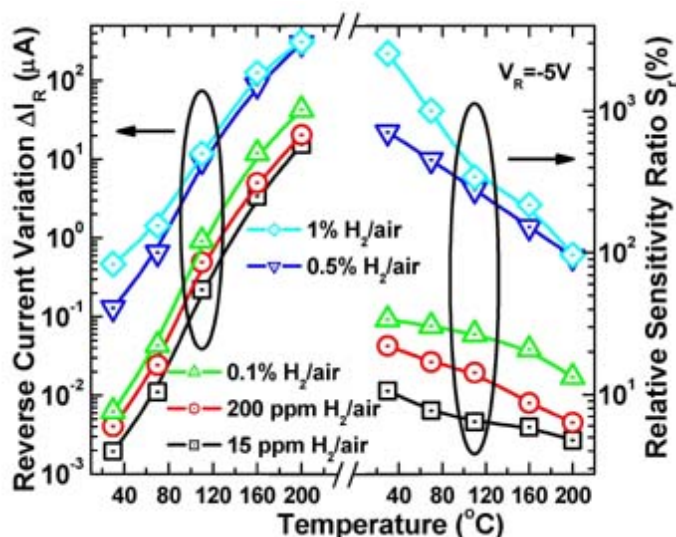


下的相對靈敏度比($S_r(\%)$)和操作電壓的關係圖。對所有導入的氫氣濃度而言，當外加反向電壓介於-0.5到-5V之間時，可以很清楚地發現穩定及平坦的相對靈敏度比的曲線。在30°C的溫度和偏壓為-0.5V下，高 $S_r(\%)$ 值在1%的氫/空氣中大約為2600%。然而， $S_r(\%)$ 值隨著外加的順向電壓增加而劇烈地減少。 $S_r(\%)$ 的減少可以歸因於電阻限制區的存在(電阻效應)。正的 $S_r(\%)$ 濃度相依性起因於更多的氫吸附在鉑/砷化銻鋁界面中被更高濃度的氫原子所佔據，導致更多的偶極數目增加。在低氫氣濃度(<1000 ppm 氫/空氣)的低 $S_r(\%)$ 值可能是因為吸附在鉑膜表面的氧氣有效地阻擋氫氣的解離與吸附。



圖二、在30°C下的相對靈敏度比($S_r(\%)$)和操作電壓的關係圖。

圖三顯示在不同的氫氣濃度下，當反向電壓固定在-5V時的反向電流變化量(ΔI_R)和 $S_r(\%)$ 對溫度的作圖。吾人可以觀察到一個有趣的現象， ΔI_R 和 $S_r(\%)$ 兩者的溫度相依性呈現出相反的趨勢。當溫度從30增加到200°C時，在1%的氫/空氣中的 ΔI_R 從0.47微安培增加到310微安培。



圖三、不同的氫氣濃度下，當反向電壓固定在-5V時的反向電流變化量(ΔI_R)和 $S_r(\%)$ 對溫度的作圖。

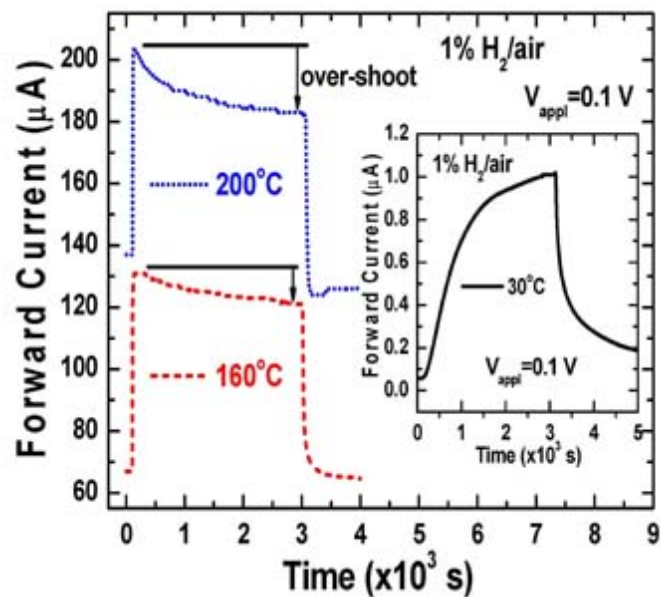
(0~-5V)以獲得改善的氫氣感測特性。

圖四顯示在1%氫/空氣中，溫度為160和200°C的暫態響應曲線圖。插圖顯示在溫度為30°C的暫態響應曲線圖。其中操作電壓固定在0.1V。當1%氫/空氣導入和移除時，感測元件展現出良好的氫氣感測表現。吾人可以觀察到在高溫(>90°C)時over-shoot現象的發生。這個異常的現象可以歸因於氫氧基和水同時形成在鉑觸媒金屬表面。它們減少氫吸附座以及造成界面氫覆蓋率的降低。本文中，反應時間(τ_a)跟回復時間(τ_b)常數定義為在含氫的氣氛和空氣中，分別達到最終穩態電流的指數倒數值(e^{-1})所需花費的時間。 τ_a 和 τ_b 兩者都隨操作溫度增加而減少。在1%氫/空氣中所計算得到的 τ_a (τ_b)值在30、160及200°C分別為758.5 (303)、

然而，相對應的 $S_r(\%)$ 值卻從2543%降低至96.5%。在1%的氫/空氣中的 ΔI_R 值在30和200°C的差異性可以達到2.8個數量級。負的 $S_r(\%)$ 溫度相依性是由於在較高的溫度有較低的氫氣覆蓋率所造成的，這導致上述提及的較低蕭特基能障高度變化量($\Delta \phi_B$)和較小的 $S_r(\%)$ 值。 I_{air} 值深刻地受到熱效應(thermal effects)的影響，因為 I_{air} 是溫度的函數。 ΔI_R 和 $S_r(\%)$ 也深刻地受到熱效應的影響，但只是間接由於氫氣黏滯係數隨溫度提升而減少的原因。因此， ΔI_R 的趨勢呈現出正溫度相依性。此外，較小的 $S_r(\%)$ 和 ΔI_R 的差異性在較高溫度及氫氣濃度下也暗示著 $S_r(\%)$ 和 ΔI_R 的準飽和現象(quasi-saturated phenomena)。因此，本感測元件能夠操作在寬廣的反向電壓

2 (25)及1.5 (20)秒。愈短的反應時間意味著本感測元件適合操作在高溫以獲得快速響應。

結論，吾人已成功研製及展示一新穎的鉑/砷化銻鋁蕭特基二極體式氫氣感測器。良好的電流-電壓特性和溫度相依性可在不同氫氣濃度下觀察到。本感測元件在反向偏壓下展現出重要的特質，包含高Sr(%)值(2600%)、大電流變化量(310微安培)、寬廣溫度操作區間(30~200°C)、寬廣反向電壓操作區間(0~-5V)及穩定的氫氣感測性質。由於具有跟磷化銻系列電子元件整合相容性的優勢，本感測元件可呈現出適合於微機電系統(MEMS)和高效能感測器陣列應用的前景。



圖四、1%氫/空氣中溫度為160和200°C的暫態響應曲線圖。插圖顯示在溫度為30°C的暫態響應曲線圖，其中操作電壓固定在0.1V。

Copyright 2009 National Cheng Kung University