

以觸媒金屬鈀/氮化鎵半導體式氫氣感測器在混合著空氣和氮氣環境下其感測特性的比較

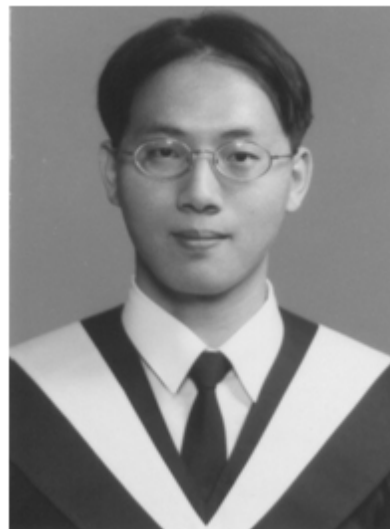
黃俊瑞^{1*}、許渭州¹、陳慧英²、劉文超¹

國立成功大學微電子工程研究所¹、國立成功大學化學工程系²

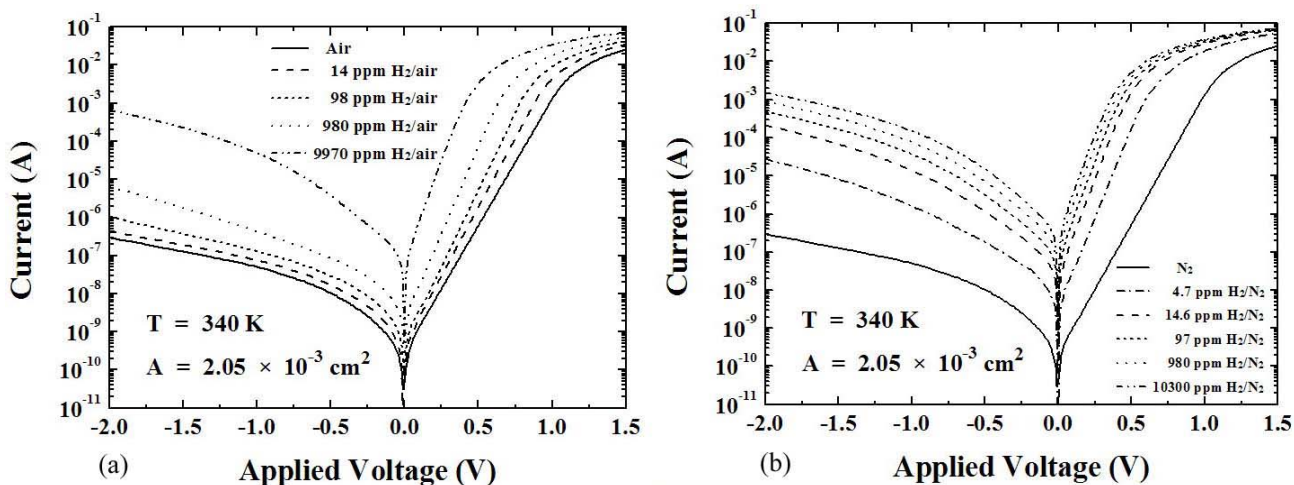
kehua93@yahoo.com.tw

Sensors and Actuators B-Chemical, 123, 1040 (MAY 2007)

隨著科技的發達，目前氫氣已被廣泛地應用在半導體工業製程、化學工業、鋼鐵工業、航太工程、實驗室以及交通運輸工具等方面，做為原料、燃料或其它用途，而氫燃料電池、氫動力汽車的研發更是未來發展的重點；此外，氫在地球上無所不在，沒有用盡的一天，燃燒氫氣並不像石油或煤炭會產生二氧化碳等有毒物質進而產生溫室效應，水和熱是氫燃料電池的唯一產物，使用氫氣這種清潔能源最大的好處就是保護環境，因此，用氫能源來取代石油，建構一個以氫能經濟的未來是值得期待的；然而，氫能經濟的另一項巨大挑戰就是在安全方面，由於氫氣無色無味，它的火焰也是肉眼看不見的，另外，氫氣是一種具有自燃性及爆炸性的氣體，當空氣中濃度達4.65 - 93.9 vol %時，即有爆炸之危險。所以，基於使用上安全的考量，雖然氫氣感測器已大量使用於工廠、實驗室、醫院以及運輸工具中，但是如何更準確地檢測洩漏的氫氣並即時監控，實為當前非常重要的課題。然而，與目前傳統市售氫氣感測器大部分屬於電阻式或被動式元件，尚須其他的附加設備或轉換電路才能進行分析或放大，造成體積必須加大、價格昂貴，而且無法達到積體化的要求，另外，大部份的市售氫氣感測器均是由矽組成的元件，無法耐高溫操作(<200°C)，因此，本研究致力開發一個高性能以氮化鎵為基底的蕭特基二極體式氫氣微感測器，具有體積小、低耗能、製作成本低、再現性高以及耐高溫操作的特性等優點，而本身又是主動式電子元件，能直接以高靈敏度之電流、電壓訊號輸出，來偵測外界環境中微量氫氣的存在和變化，深具實用之潛力。

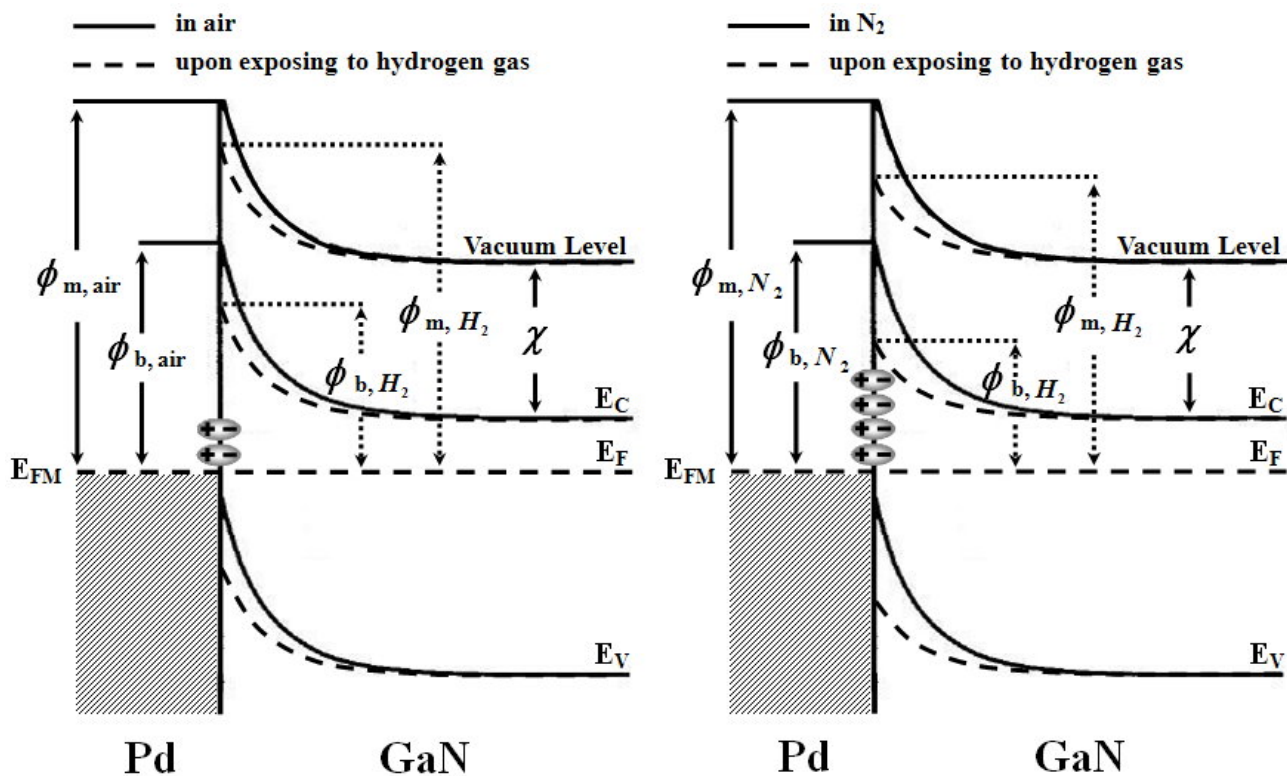


本研究中所製備觸媒金屬鈀(Pd)/氮化鎵(GaN)半導體的蕭特基接觸式氫氣感測器，包含歐姆接觸(Ohmic contact)和蕭特基接觸(Schottky contact)。在元件製作方面，包括(1) 基材前處理，利用鹽酸水溶液(HCl:H₂O = 1:1)去除原生氧化層(native oxide)、(2) 利用電感耦合式電漿蝕刻系統(inductively-coupled-plasma reactive ion etching system)將元件隔離(isolation)、(3) 利用物理性熱蒸鍍(thermal evaporation)鍍上鈦(Ti)/鋁(Al)金屬，其總厚度為100奈米(一奈米即一公尺的十億分之一長度)，並利用快速退火(rapid thermal annealing)系統在通入氮氣氣體及溫度在900°C下歷時90秒形成良好的歐姆接觸，以及(4)蒸鍍觸媒(catalytic)金屬鈀(Pd)，其厚度為35奈米形成蕭特基接觸，其蕭特基接觸區域(Schottky contact area)為 $2.05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 等四步驟。本研究所採用氫氣感測系統，包括(1) 氣體鋼瓶、(2) 溫度控制裝置、(3) 主要感測腔體、(4) 量測儀器等四個組成要件；另外，本研究中量測電流對電壓曲線變化($I-V$ curves)以進行元件之電性的穩態檢測分析，亦量測電流對時間曲線變化($I-t$ curves)以進行元件之響應時間的暫態檢測分析，在氫氣檢測方面，為求實際應用，本實驗以氫氣和空氣之混合氣體以及氫氣和氮氣之混合氣體為檢測對象，並探討氫氣感測能力在通入這兩個混合氣體之下其特性的比較。



圖一(a)和(b)分別為鈀金屬/氮化鎵半導體式蕭特基元件在一大氣壓下對不同的氫氣濃度混合空氣或氮氣在溫度340K所量測到電流-電壓的特性曲線圖。

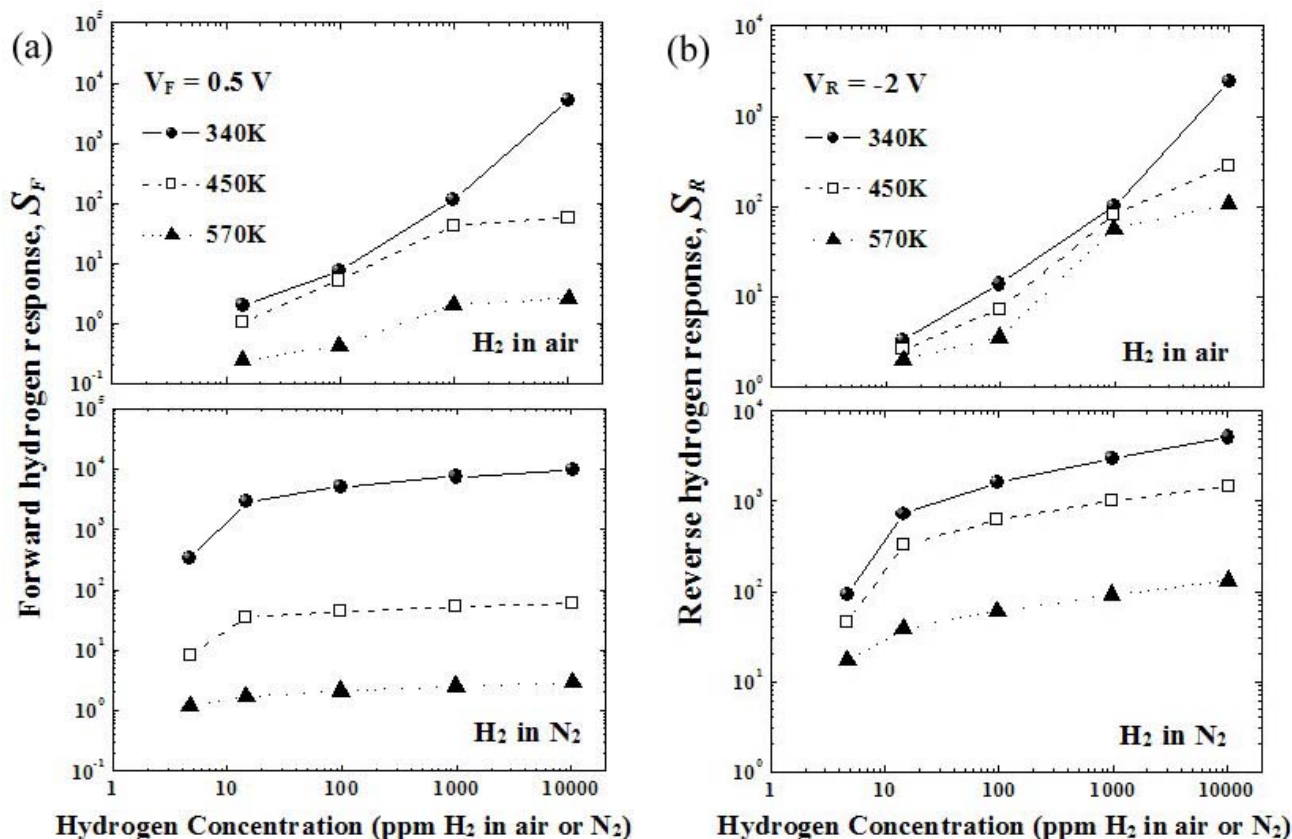
圖一(a)和(b)分別為鈀金屬/氮化鎵半導體式蕭特基元件在一大氣壓下對不同的氫氣濃度混合空氣或氮氣在溫度340K所量測到電流-電壓的特性曲線圖，很明顯地，隨著氫氣濃度增加，其順向和反向電流亦跟著增加，由此可知，本元件可以操作在順向或反向偏壓下對氫氣進行感測，同時可以偵測到最低濃度的氫氣濃度分別為14 ppm H₂/air以及4.7 ppm H₂/N₂。



圖二 蕭特基能障高度變化的氫氣感測機置。

氫氣吸附感測機制如下所述：根據Langmuir 吸附模式，當氫氣通入腔體(chamber)時，會有部份的氫分子(hydrogen molecules)在氮化鎵半導體表面先解離出氫原子(hydrogen atoms)，隨即會有部份氫原子會快速穿過一層很薄的觸媒(catalytic)金屬鈀(Pd)，最後會在金屬鈀(Pd)和氮化鎵(GaN)的界面(interface)極化(polarization)形成偶極層(dipolar layer)，而產生的偶極層會使得蕭特基能障高度(Schottky barrier height)降低，造成所量測到感測電流提高；另外，可以從圖一得知，在混合著氮氣環境之下所感測到的電流比在混合著空氣環境下還大，主要是因為空氣環境下感測氫氣是同時具有吸附及脫附的一種動態平衡，

也因為空氣中含有氧造成有水氣的脫附，使得氫氣吸附量就比在氮氣環境下還來得少，所以由圖二得知，在混合著氮氣環境下蕭特基能障高度下降比較多，因此在混合著氮氣環境下可以跨越此能障高度的載子(carrier)變多，因此不管在順向或反向偏壓下的電流都會比在混合著空氣環境下來得大。



圖三(a)和(b)分別是對不同的氫氣濃度在溫度是340, 450 and 570 K下順向和反向偏壓的氫氣響應圖，其所施加的順向偏壓(V_F)為0.5V。

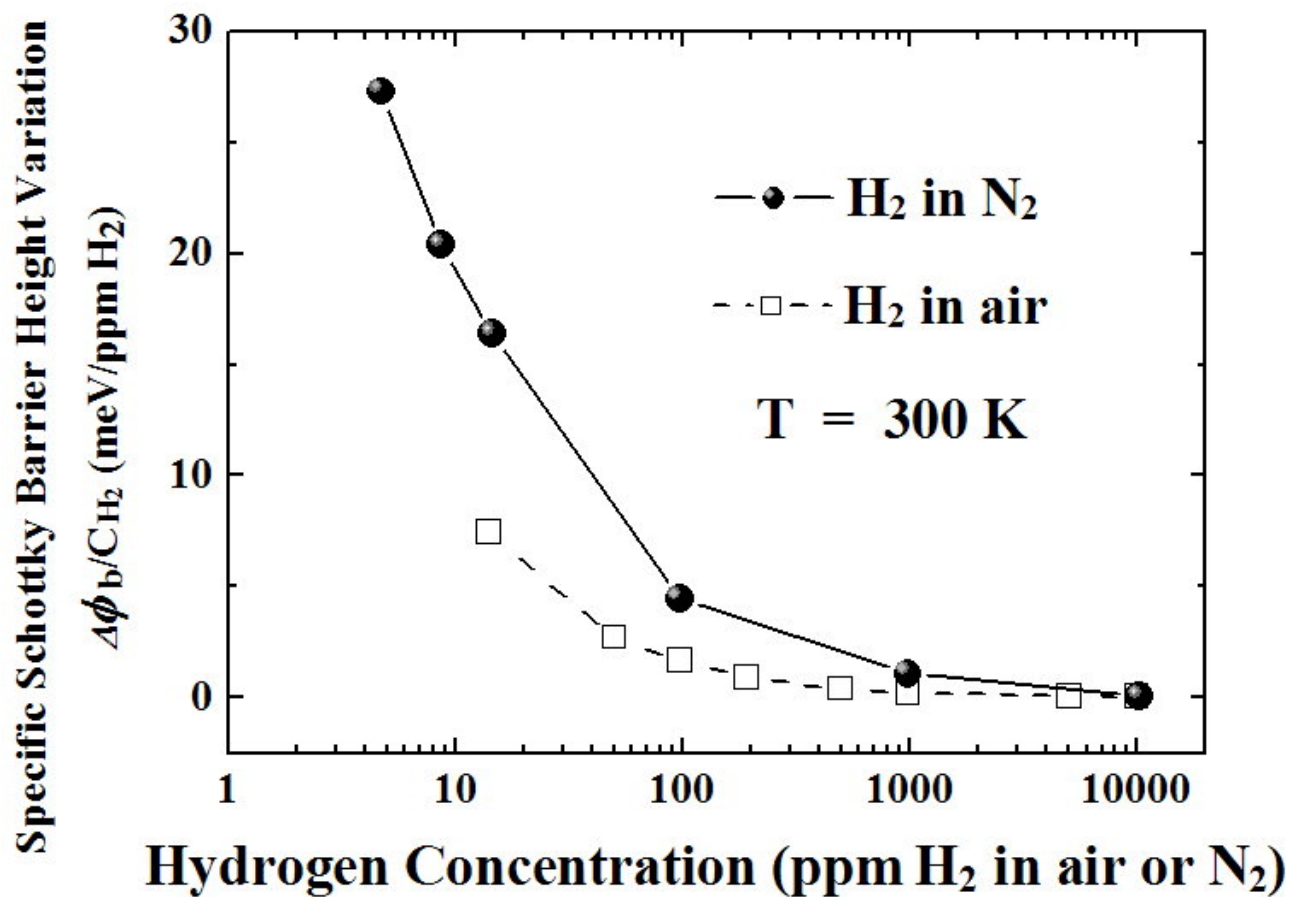
圖三(a)和(b)分別是對不同的氫氣濃度在溫度是340, 450 and 570 K下順向和反向偏壓的氫氣響應圖，其所施加的順向偏壓(V_F)為0.5V，順向氫氣響應(forward hydrogen response, S_F)定義如下：

$$S_F = \frac{I_{H_2} - I_{air}}{I_{air}} \quad (1)$$

其中的 I_{air} 和 I_{H_2} 分別為所量測到在空氣(無氫氣)以及氫氣混合著空氣的電流值，同時在混合著氮氣環境下亦是這樣的定義，而 I_{air} 主要是電子(electron)越過能障(barrier)的熱散射電流(thermionic emission current)，在低溫(340 K)時，由於可吸附氫的位階可以有效地被氫佔據，再加上順向偏壓下蕭特基能障高度下降比較多，造成 I_{H_2} 增加比較多，因此可以得到順向偏壓的氫氣響應(S_F)比反向氫氣響應(S_R)來的大；另一方面，在高溫(570 K)時，因為電子會隨著溫度提高而獲得能量以越過能障使得熱散射電流(I_{H_2})增加，此外，在高溫之下可以被氫原子所能覆蓋位階(coverage sites)相對減少，再加上順向偏壓下的蕭特基能障高度下降幅度比在反向偏壓下來的小，因此可以得到反向偏壓的氫氣響應(S_R)比順向氫氣響應(S_F)來的大；再者不管在順向和反向偏壓下，在混合著氮氣環境下所得到的氫氣響應都比在混合著空氣環境下來的大。

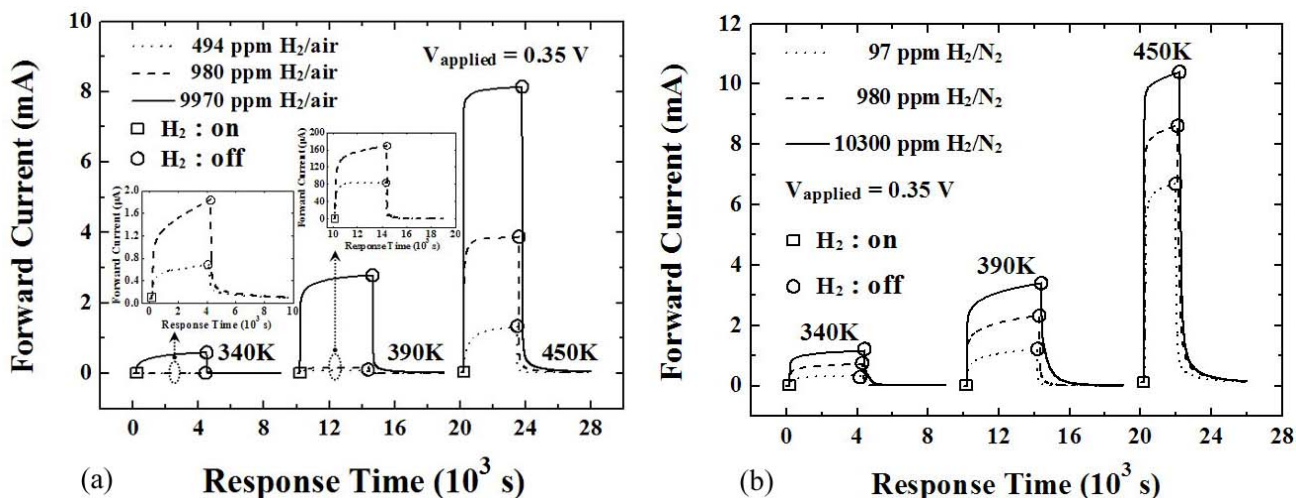
基於熱載子散射傳輸機置(thermionic-emission transport mechanism)，當施加順向偏壓大於 $3kT/q$ ，蕭特基能障高度(Schottky barrier height, Φ_b) 計算公式如下：

$$\phi_b = \left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left(AA^{**} \frac{T^2}{I_0}\right) \quad (2)$$



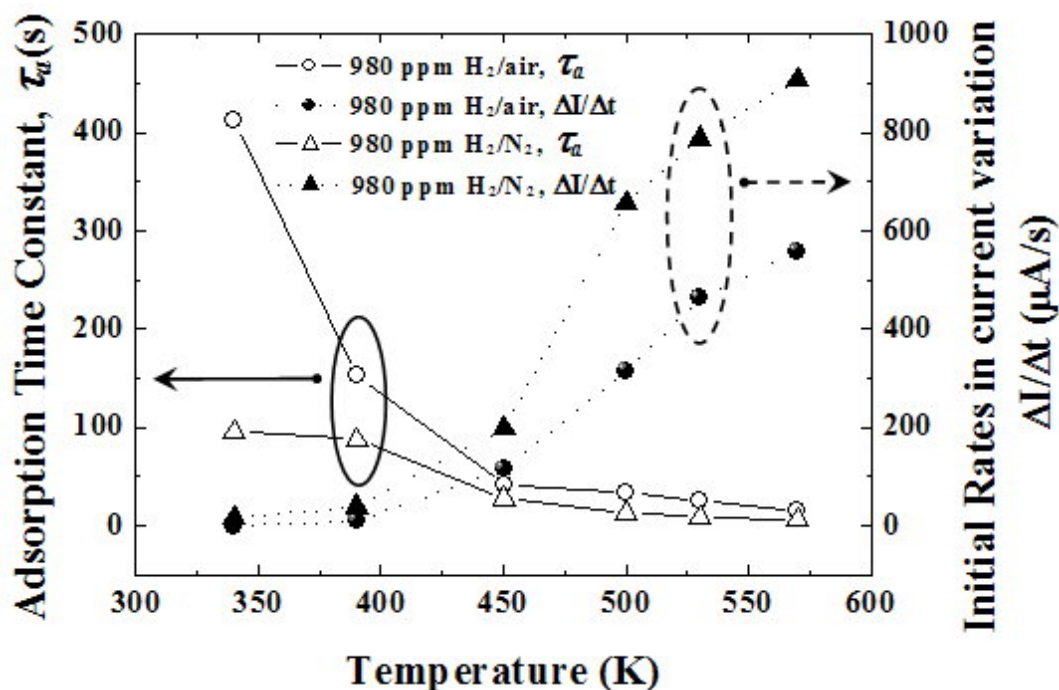
圖四是本元件在溫度300K之下通入不同氫氣濃度所得到蕭特基能障高度變化值(specific Schottky barrier height variation)，其表示式為 $\Delta\phi_b/C_{H_2}$ (meV/ppm H₂)，其中 C_{H_2} 代表通入混合著不同空氣或氮氣環境下的氫氣濃度。

其中 k 是波茲曼常數(Boltzmann constant)、 T 是絕對溫度(absolute temperature)、 A 是蕭特基接觸區域(Schottky contact area)、 A^{**} 是有效理查遜常數(effective Richardson constant, n-GaN 值為 $24 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$) 以及 I_0 為飽和電流(saturation current)；圖四是本元件在溫度300K之下通入不同氫氣濃度所得到蕭特基能障高度變化值(specific Schottky barrier height variation)，其表示式為 $\Delta\phi_b/C_{H_2}$ (meV/ppm H₂)，其中 C_{H_2} 代表通入混合著不同空氣或氮氣環境下的氫氣濃度，即使此值是隨著通入混合著空氣或氮氣環境下的氫氣濃度增加而減少，但是從此圖可以得知通入混合著氮氣環境下的氫氣濃度可以得到較大的蕭特基能障高度的調變。



圖五(a)和(b)是本元件在溫度為340、390和450 K下通入和移除不同混合著空氣和氮氣環境下的氫氣其濃度分別為494、980和9970 ppm H₂/air所量測到的暫態響應曲線圖，其固定施加順向偏壓為0.35 V。

圖五(a)是本元件在溫度為340、390和450 K下通入和移除不同混合著空氣環境下的氫氣其濃度分別為494、980和9970 ppm H₂/air所量測到的暫態響應曲線圖，固定施加順向偏壓為0.35 V，很清楚地，由圖可以得知隨著通入氫氣濃度增加電流變化亦跟著增加；此外，從圖六可以得知在混合著氮氣環境下其電流變化亦較大；圖六是本元件在不同的溫度下通入混合著空氣或氮氣環境下的氫氣其濃度為980 ppm所量測到氫氣偵測吸附時間常數(hydrogen detection adsorption time constant, τ_a)和電流初始變化率(initial rate of change in current, $\Delta I/\Delta t$ ($\mu\text{A/s}$))，其中定義為尚未通入氫氣氣體之前所得到的電流值其所對應的時間，到最後到達穩態(steady-state)的 e^{-1} 電流值其所對應的時間，兩者的時間差就是 τ_a ；由圖可以得知，當溫度從340 K升到570 K時，在混合著空氣或氮氣環境下所得到 τ_a 分別從411.5秒減少到16秒以及從95.5秒減少到6秒，接下來，亦可以得到 $\Delta I/\Delta t$ 分別從0.03 $\mu\text{A/s}$ 增加到279.32 $\mu\text{A/s}$ 以及從17.15 $\mu\text{A/s}$ 增加到907.09 $\mu\text{A/s}$ ，很顯然本元件在混合著氮氣環境下有比較快的響應時間和較大電流變化率，且當溫度升高至450 K以上此結果會更明顯。



圖六是本元件在不同的溫度下通入混合著空氣或氮氣環境下的氫氣其濃度為980 ppm所量測到氫氣偵測吸附時間常數(hydrogen detection adsorption time constant, τ_a)和電流初始變化率(initial rate of change in

current, $\Delta I/\Delta t$ (μAs^{-1})

因此以觸媒金屬鈀/氮化鎵半導體式氫氣感測器在混合著氮氣環境下比在空氣環境下有著以下的優點：(1) 在穩態(steady state)分析方面，展示較高的氫氣偵測能力、較大的蕭特基能障高度變化以及有比較好的高溫操作特性；(2) 在暫態(transient)分析方面，展示較快的吸附響應時間以及較大的電流變化。

Copyright 2009 National Cheng Kung University