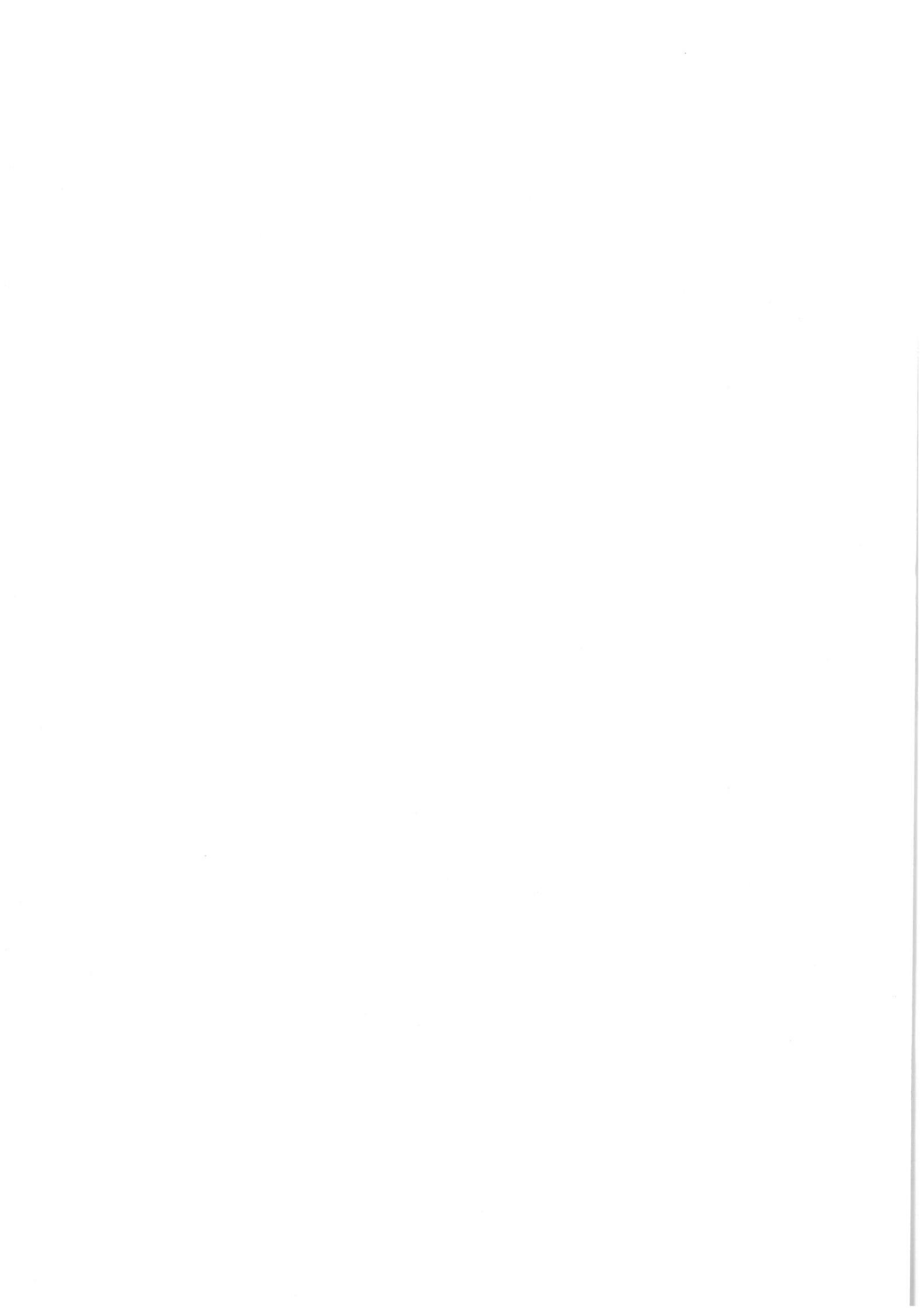


AlGaIn/GaN HEMT 传感器芯片 制作工艺与传感特性研究

(申请清华大学工学硕士学位论文)

培 养 单 位 : 电子工程系
学 科 : 电子科学与技术
研 究 生 : 郭 智 博
指 导 教 师 : 罗 毅 教 授

二〇一二年五月



AlGa_N/Ga_N HEMT

传感器芯片制作工艺与传感特性研究

郭智博

**Studies on Fabrication and Sensing
Characteristics of
AlGaIn/GaN HEMT-based Sensor Chips**

Thesis Submitted to
Tsinghua University
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Science
in
Electronics Science and Technology

by
Guo Zhibo

Thesis Supervisor: Professor Luo Yi

May, 2012

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解清华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：

清华大学拥有在著作权法规定范围内学位论文的使用权，其中包括：（1）已获学位的研究生必须按学校规定提交学位论文，学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文；

（2）为教学和科研目的，学校可以将公开的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所供校内师生阅读，或在校园网上供校内师生浏览部分内容。

本人保证遵守上述规定。

（保密的论文在解密后遵守此规定）

作者签名： _____

导师签名： _____

日 期： _____

日 期： _____

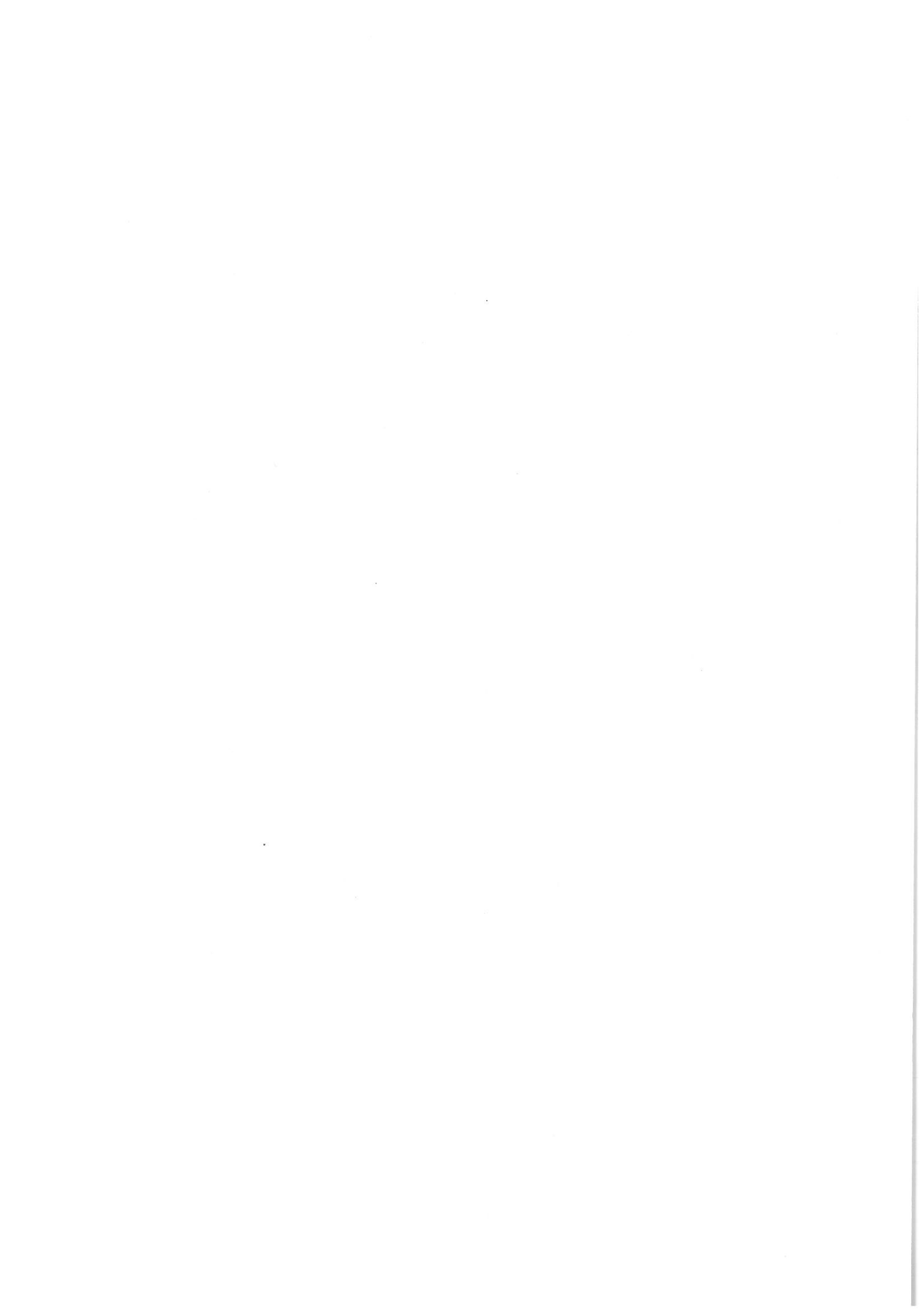
摘 要

GaN 基半导体材料, 具有电子饱和漂移速度快、宽禁带等优良特性, 并已在高频大功率电子器件、LED 照明等领域得到广泛应用。此外, 其良好的化学稳定性和耐高温特性, 使其在传感领域也具有一定的应用潜力。近年来, 基于 AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 结构的传感器成为新的研究热点, 已报道的研究覆盖了针对气体、溶液中离子和抗原等多种物质的传感器。本论文主要研究了氢气传感器和溶液 pH 值传感器的制作工艺和传感特性。

GaN 材料的耐高温特性, 是其应用于高温环境下氢气检测的优势。本论文完成了传感器芯片的制作, 搭建了半导体气体传感器测试系统, 对器件的传感响应度、恢复特性和重复性进行了测试。建立了器件传感响应度的模型, 并对响应度随氢气浓度、栅极偏压和温度的变化趋势进行了理论分析。结果表明, 器件的传感响应度在一定范围内与氢气浓度的对数近似呈线性关系。当 GaN 层漏电流水平一定时, 传感器存在响应度最大的栅极工作偏压。漏电流会严重制约器件在高温下的传感响应度, 减小漏电流是提高响应度、优化高温工作特性和降低功耗的有效途径。

pH 值是水质监测中的基本指标。研究溶液 pH 值传感器, 对溶液中其他物质的传感具有借鉴作用。传感器件通常工作于晶体管的线性区, 而在饱和区进行传感有利于克服电压波动带来的误差, 并可获得更大的传感响应度。本论文分别用减小栅长和栅极修饰 Pt 膜的方法使器件达到饱和, 实现了饱和区传感。此外, 本论文重点对绝缘层材料的选取和制作工艺进行了研究。实验显示, 虽然工艺复杂, 选用苯并环丁烯 (BCB) 作为绝缘层可以获得比氮化硅和光刻胶更好的绝缘性和耐腐蚀性能。

关键词: GaN/AlGaIn HEMT; 氢气传感器; pH 值传感器; 传感响应度



Abstract

GaN-based material has been applied in high-frequency and high-power devices as well as LED illumination, owing to its advantageous characteristics of high electron velocity, high breakdown field and wide band-gap. Furthermore, the features of chemical stability and high temperature resistance determine its potential in sensor applications. In recent years, sensors based on AlGaIn/GaN high electron mobility transistor (HEMT) were reported. In this thesis, fabrication and sensing characteristics of hydrogen sensor and pH sensor are mainly studied.

The chemical stability of GaN-based material determines the ability of hydrogen detection at high temperatures. In this study, fabrication of the sensor chips is implemented, and the test system of semiconductor gas sensor is set up. Sensing response, recovery characteristics and repeatability of the device are tested. By modeling of sensing response, the response variations with H_2 concentration, gate bias and temperature are theoretically analyzed. The results show that sensing response changes linearly with logarithm of H_2 concentration in a certain range. The sensor has an operating gate bias and an operating temperature where maximum responses are obtained. The leakage current will seriously restrict the sensing response at high temperatures. Reducing leakage current is an effective way to improve the sensing response, optimize the high-temperature operating capabilities and lower the power consumption.

The pH value is a basic indicator of water quality. The research about pH sensor is meaningful for the sensing of other substances in the solution as well. Sensors based on transistor normally work in the linear region. However, sensing in the saturation region helps to overcome the measurement error caused by voltage fluctuations and obtain higher sensing response. In this study, the methods of reducing gate length as well as sputtering Pt on gate region are adopted to promote saturation. Furthermore, candidate materials for insulating layer are mainly discussed. Though the fabrication process is complex, BCB has better insulativity and corrosion resistance compared with SiN_x and photoresist.

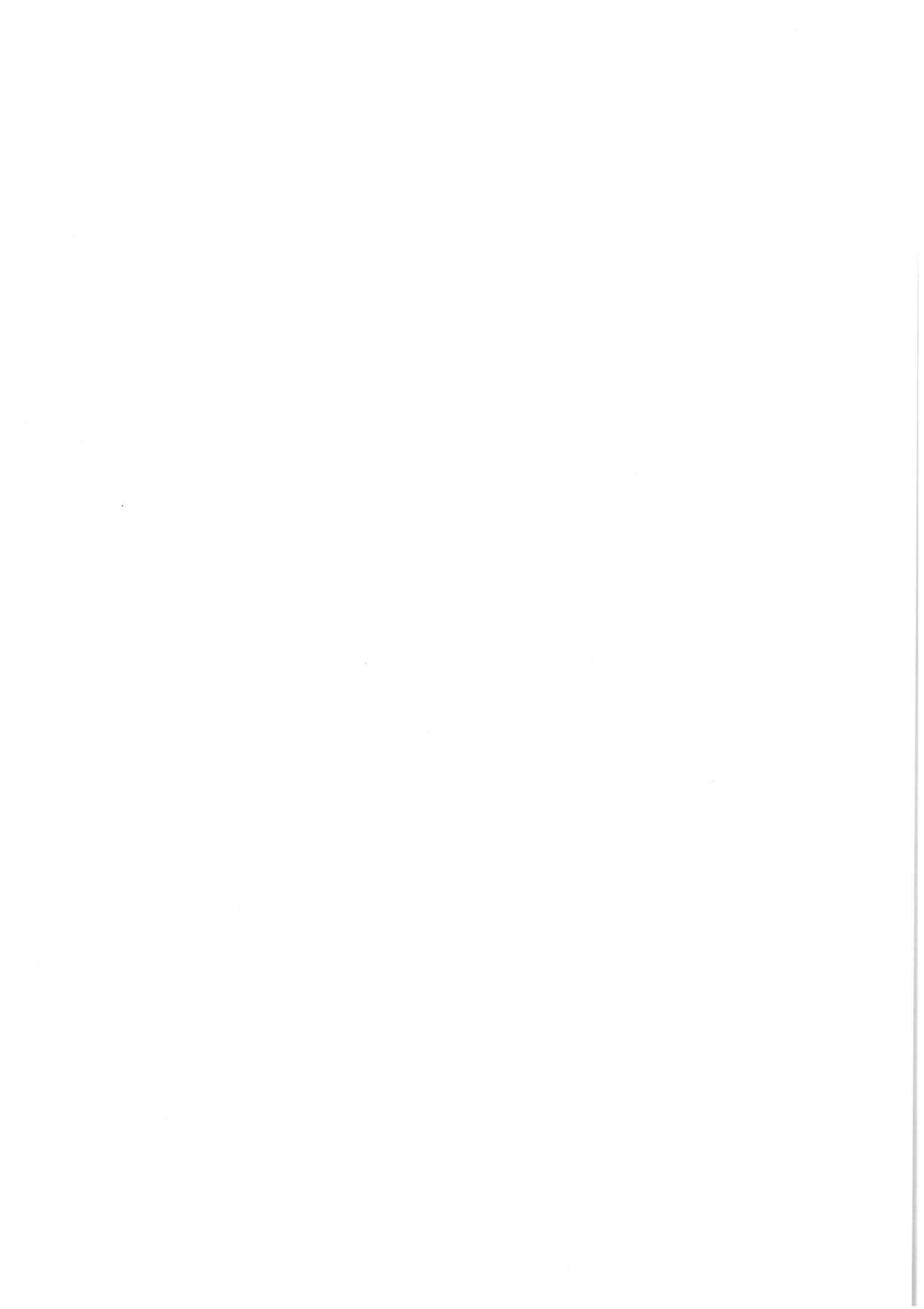
Key words: GaN/AlGaIn HEMT; hydrogen sensor; pH sensor; sensing response

目 录

第 1 章	引言	1
1.1	AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器的研究意义	1
1.2	研究现状和面临的问题	2
1.3	论文的主要研究内容	4
第 2 章	AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器的工作原理和评测	5
2.1	传感器的基本结构和原理	5
2.2	传感器的评测方法和指标	6
2.3	本章小结	7
第 3 章	AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器的研究	8
3.1	传感器的结构和制作工艺	8
3.2	传感器测试系统的搭建	9
3.3	传感响应度的测试和理论分析	11
3.3.1	传感响应度的模型建立	11
3.3.2	传感响应度随氢气浓度的变化趋势	13
3.3.3	传感响应度随栅极偏压的变化趋势	15
3.3.4	传感响应度随温度的变化趋势	18
3.4	传感器的恢复特性和重复性测试	21
3.4.1	传感器的恢复特性	21
3.4.2	传感器的重复性	24
3.5	传感器的耐高温测试	25
3.5.1	高温对传感器的性能影响	25
3.5.2	传感器性能变化的原因分析	28
3.6	本章小结	32
第 4 章	AlGaIn/GaN HEMT 结构溶液 pH 值传感器的研究	33
4.1	传感器的结构和制作工艺	33
4.2	传感器的测试方法	35
4.3	传感器的测试结果分析	36
4.3.1	测试目标：在饱和区获得传感特性	36

目 录

4.3.2 控制栅极长度实现载流子速度饱和	36
4.3.3 栅极修饰金属 Pt 实现 2DEG 夹断饱和	38
4.4 绝缘层材料的选取和工艺研究	41
4.4.1 氮化硅作绝缘层	41
4.4.2 BCB 作绝缘层	43
4.4.3 光刻胶作绝缘层	45
4.5 本章小结	46
第 5 章 结论	48
5.1 研究总结	48
5.2 需进一步开展的工作	48
参考文献	49
致 谢	52
声 明	53
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果	54



主要符号对照表

GaN	氮化镓
AlGaN	铝镓氮
HEMT	高电子迁移率晶体管 (High Electron Mobility Transistor)
Si	硅
GaAs	砷化镓
LED	发光二极管 (Light Emitting Diode)
MOSFET	金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)
Sapphire	蓝宝石
ICP	感应耦合等离子体刻蚀 (Inductively Coupled Plasma)
MOCVD	金属有机物化学气相沉积 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)
PECVD	等离子体增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
SEM	扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope)
2DEG	二维电子气 (Two-Dimensional Electron Gas)
Pt	铂 (Platinum)
H ₂	氢气
N ₂	氮气
SiN _x	氮化硅
BCB	苯并环丁烯 (Benzocyclobutene)

第1章 引言

1.1 AlGaIn/GaN HEMT结构传感器的研究意义

半导体材料是现代信息技术的基石之一，极大的促进了社会生产力的发展，变革了人类的生活方式。以硅（Si）为代表的第一代半导体材料主要应用于集成电路，以砷化镓（GaAs）为代表的第二代半导体材料在光通信器件和微波器件等领域得到重要应用。这些应用除了利用材料性质之外，很大程度上也得益于半导体器件小型化、响应速度快和易集成的优点。而这些优点也是半导体应用于传感器领域的优势所在。半导体传感器的小型化使其具有便携性和低成本，在民用领域具有明显的优势；此外，半导体传感器可以与信息处理模块集成于同一芯片，以实现其智能化和多功能。半导体传感器主要分为电阻式、二极管式和场效应晶体管式几种类型。其中，场效应晶体管的原理在于当其栅极与待测化学物质接触时，栅极与溶液（或气体）界面处的电位发生变化，通过漏极电流变化检出。由于晶体管对栅极信号的放大作用，使栅极的电位变化在浓度很低的情况下也可以被检出，因此具有很高的灵敏度^[1]。但由于材料性质的限制，基于 Si 或 GaAs 的场效应传感器不能在高温、腐蚀性、辐射等恶劣环境下工作。对于气体检测，Si 基传感器不能在高于 250 °C 的环境下工作^[2,3]，GaAs 在高于 600 °C 时会被空气氧化。此外，GaAs 的毒性也使其不适合应用于生物传感。

近年来，基于 GaN 基第三代半导体材料的传感器成为新的研究热点。GaN 基材料具有宽禁带、电子饱和漂移速度高、击穿电压高、化学稳定性好等优良特性^[4,5]，已经在高频大功率电子器件、LED 照明等领域得到广泛应用。其中，AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管（AlGaIn/GaN HEMT）具有截止频率高，输出功率大，击穿电压高，工作温度范围宽等突出的特点，被认为是未来微波应用领域中的核心器件之一。AlGaIn/GaN HEMT 异质结处的二维电子气（2DEG）十分接近表面（20-30 nm），对表面状态十分敏感^[6]。如果用于制作传感器，对其栅极区域进行选择性的修饰，当栅极与特定物质接触时，二维电子气浓度的变化十分显著，理论上比 Si 基 MOSFET 的灵敏度更高。基于这种原理的 AlGaIn/GaN HEMT 结构的传感器可以对气体、溶液中离子以及抗原等多种物质进行传感^[7,8]。GaN 基材料良好化学稳定性和耐高温特性决定了该种传感器具有在腐蚀性、高温等恶劣环境下进行传感的潜在优势。

氢气是一种重要的化工原料,也是航天器的主要燃料^[9]。此外,氢能作为新兴的环境友好型能源之一^[10],在氢燃料电池、氢能源汽车等领域的应用日趋成熟,有着广阔的发展前景。而作为易燃易爆气体,氢气泄漏的检测对于氢能的安全使用至关重要。AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器可以进行高温环境下的氢气检测,此外应用在航天器中还可以耐受宇宙空间中的辐射,这些都是其用于氢气传感的优势。已报道的由俄亥俄州立大学的 J. Song 等人研制的 AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器最高可以工作在 800 °C^[11]。对于氢气传感, Pt 是常用的栅极修饰材料,在形成肖特基接触的同时对氢分子具有催化裂解作用^[2,12]。

溶液的 pH 值传感在水质监测、血液 pH 值检测方面具有广阔的应用需求。pH 值传感器也是离子敏场效应传感器中研究最早、应用最广的一类^[13]。此外,大多场效应管生物传感器的结构也都是基于 H⁺离子敏场效应晶体管而设计^[14]。因此,研究 AlGaIn/GaN HEMT 结构溶液 pH 值传感器,对于其用于溶液中其他物质(如离子、有机分子、抗原等)的传感具有重要的借鉴意义。GaN 基材料良好的耐腐蚀性有助于延长溶液传感器的使用寿命。同时,其无毒性决定了该种传感器可以用于生物传感,在酶所对应的底物的检测、抗体所对应的抗原的检测等方面具有诱人的应用前景。

1.2 研究现状和面临的问题

目前,关于 AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器的研究包括分析工作偏压^[11,15]、温度^[11]、栅长^[16]对传感响应度的影响以及器件在具有氧气^[2,16]、潮湿环境^[17]等不同气氛下的传感特性和恢复特性。J. Song 等人研究了工作偏压对响应度的影响,认为 V_{GS} 在临界截止处, V_{DS} 在膝电压处时,器件可以获得最大的响应度^[11]。日本石卷专修大学的 T. Higuchi 等人的研究表明,器件的栅长越长,响应度越高^[16]。在器件恢复特性的研究上,中科院半导体所的 X. H. Wang 等人认为氧气的存在可以加速器件的恢复^[15],佛罗里达大学的 C. F. Lo 等人的工作表明,在湿度较大的情况下,虽然器件的响应度会降低,但可以获得更好的恢复特性^[17]。

对于气体传感,除报道最多的氢气传感之外, AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器还可以用于二氧化碳、氧气等气体的检测。T. Anderson 等人在器件的栅极修饰了聚乙烯亚胺(PEI)和淀粉,检测了器件对浓度为 0.9%~50%的 CO₂ 气体的响应特性^[18]。通过在栅极修饰氧化铟锌(IZO), Y. L. Wang 等人实现了该种器件对 O₂ 的传感效应^[19]。此外,通过在栅极敏感区域以外的部分覆盖绝缘层,该种结构传感器还可以用于溶液中的物质检测。对于化学传感,栅极修饰巯基乙酸可以感测汞离子^[20],修饰氯化铟可以感测氯离子^[21]。有关生物传感的报道包括对肉毒杆菌

毒素^[22]、卵黄蛋白原^[23]和伯金斯病原体 (Perkinsus) ^[24]的检测, 原理均为在栅极修饰相应的抗体, 通过抗原抗体的结合来改变栅极电位。

溶液检测中, 有关 pH 值传感的报道最多, 主要包括无栅极修饰和栅极修饰氧化物两种结构。台湾长庚大学的 Hsin-Shun Huang 等人报道了无栅极修饰的 pH 值传感器^[25], 栅长 15 μm 的器件在源漏偏压为 0.25 V 处的灵敏度为 0.923 mA/mm-pH。文章指出, 溶液中的离子与 AlGaIn 表面极化正电荷的相互作用影响了二维电子气浓度。Abidin 等人制作了栅长为 40 μm 的无栅极修饰的器件, 在源漏偏压为 5 V 处的灵敏度为 3.88 mA/mm-pH^[26]。日本北海道大学的 T. Kokawa 等人对其制作的栅长为 10 μm 的器件测得栅极电位随 pH 值变化的灵敏度为 57.5 mV/pH^[27]。此外还有对栅极修饰氧化物的研究, 如美国佛罗里达大学的 B. S. Kang 等人制作了栅极修饰 10 nm Sc_2O_3 , 栅长为 20 μm 的器件^[28], 并用于检测人呼出气体的冷凝物的 pH 值。器件在源漏偏压为 0.25 V 处的灵敏度为 0.74 mA/mm-pH。该研究组的研究还表明, 栅极修饰高质量的氧化物 (如 Sc_2O_3) 的器件性能比栅极为天然氧化或臭氧人工氧化的器件更好, 主要表现为更高的分辨率 ($< 0.1 \text{ pH}$)^[29]。慕尼黑工业大学的 G. Steinhoff 等人也指出栅极氧化物对 pH 传感特性起到了重要作用^[30]。

本文拟对气体传感器中应用背景最广的氢气传感器和溶液传感器中最为基础的 pH 值传感器进行研究。目前这两种传感器的研究还面临如下问题:

- 1) 目前国内关于 AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器, 只有中科院半导体所的 X. H. Wang 等人报道了氢气传感器的相关研究, 在浮栅状态下对浓度为 10% 的氢气进行了检测, 传感响应度约为 20%。该结果的低浓度检测极限尚有提升的空间。其他物质 (包括溶液中 H^+) 的传感尚无相关报道;
- 2) 目前关于氢气传感器的传感响应度随氢气浓度、栅极偏压和温度的变化趋势已有一些实验结果的报道, 但尚未建立响应度的模型, 对测得的变化趋势进行理论分析;
- 3) 对氢气传感器的传感特性进行理论分析, 需用到吸附等温方程 (即一定温度下吸附平衡时, Pt 表面吸附位覆盖度随氢气分压的变化规律^[31])。文献报道中的理论分析, 大都采用朗缪尔等温方程 (Langmuir isotherm)^[32-34], 但该方程依据的模型假设 Pt 表面各吸附位等价^[31], 与实际情况不符, 有必要对该等温方程进行修正;
- 4) 目前文献中关于 pH 值传感器的测试结果均是在器件的线性区获得的, 尚无在饱和区进行测量的相关报道。如果能够在饱和区进行测量, 有利于减小电压波动带来的误差, 降低对电压源恒压性的要求;

- 5) 对于进行溶液检测的器件, 需要用绝缘层将敏感区域以外的部分覆盖。除了要有良好的绝缘性之外, 绝缘层要能够在测试条件下不被腐蚀。绝缘层的材料选取和工艺对于传感器的寿命也十分重要, 目前关于这方面的研究还少有报道。

1.3 论文的主要内容

本论文的主要内容是完成 AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器和溶液 pH 值传感器的工艺, 搭建测试系统, 测试器件的传感特性并进行理论分析。各章节的内容安排如下:

第2章主要介绍了 AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器的基本结构和工作原理, 传感器一般的测试方法, 以及评价传感性能的主要指标。

第3章介绍了 AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器的相关研究, 主要包括器件工艺、传感器测试系统的搭建和传感特性的测试与分析。实验中测试了器件的传感响应度、恢复特性、重复性和耐高温性能。建立了传感响应度的理论模型, 得到了一定浓度范围内传感响应度随对数氢气浓度的线性变化的规律, 与实验结果相符。讨论了在有一定 GaN 层漏电流存在的情况下, 传感响应度随栅极偏压和温度的变化趋势, 并利用传感响应度的模型进行了理论分析。模型建立的过程中, 在 Pt 表面各吸附位具有不同吸附热的前提下, 对朗缪尔等温方程进行了修正。同时, 所测器件对浓度为 2 ppm 的氢气获得了明显的响应特性, 为目前国内报道的低浓度检测极限的最好结果。

第4章介绍了 AlGaIn/GaN HEMT 结构溶液 pH 值传感器的相关研究。首先介绍了传感器的制作工艺和测试方法, 进而对测试结果进行了分析。在器件的饱和区获得传感特性是测试拟达到的目标, 论文提出了两种实现思路, 减小栅极长度或在栅极修饰金属 Pt。结果表明, 栅长变短使器件更容易达到载流子速度饱和, 栅长为 15 μm 的器件在其饱和区测得了 2.19 mA/mm-pH 的灵敏度。栅极修饰 Pt 使器件容易达到沟道夹断饱和, 在饱和区对不同 pH 值溶液可以测得一定的响应, 但 $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$ 曲线不够平滑, 且重复性不佳, 还需要进一步优化。此外, 针对绝缘层的选取和工艺, 分别研究了氮化硅、BCB 和光刻胶三种材料, 讨论了器件采用这几种材料时的传感特性, 并比较了它们的性能。

第5章对本论文的研究成果进行了总结, 并提出了有待进一步开展的工作。

第2章 AlGaN/GaN HEMT 结构传感器的工作原理和评测

2.1 传感器的基本结构和原理

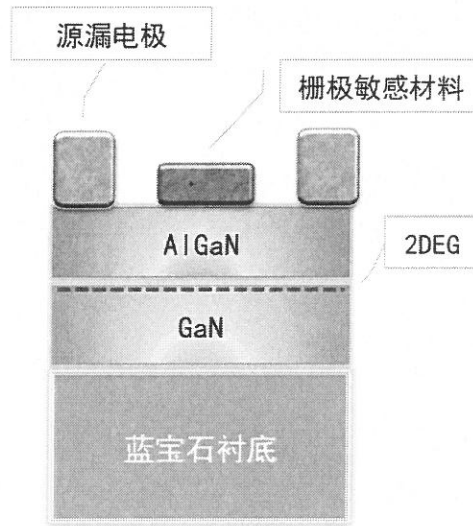


图2.1 AlGaN/GaN HEMT传感器的结构示意图

AlGaN/GaN HEMT 结构传感器的外延材料结构和器件结构如图 2.1 所示。衬底一般选用蓝宝石(亦可选碳化硅或硅),其上生长 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的 GaN 体材料和 $20\sim 30\ \text{nm}$ 的 AlGaN 势垒层, Al 组分一般为 $0.25\sim 0.30$ 。在 AlGaN/GaN 异质结界面处,由导带的不连续产生的极化效应,会使界面处形成准三角势阱,大量电子被局限在界面处 GaN 一侧而形成了二维电子气(2DEG)^[35]。这层二维电子气具有很高的浓度($10^{13}\ \text{cm}^{-2}$ 量级),同时因为避开了施主杂质的散射而具有很高的迁移率($10^3\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 量级)^[36,37]。源漏电极均为欧姆接触,在栅极区域修饰特定的敏感材料,用于检测相应的物质。待测分子或离子与敏感材料发生作用,使得栅极表面电势发生变化,从而调制二维电子气浓度,改变源漏电流。

对于不同的待测物质,与敏感材料的作用机理各不相同。表 2.1 列出了不同待测分子(或离子)所对应的栅极功能化材料,以及相应的作用机理。其中,氢气的传感以对氢分子裂解有催化作用的 Pd 或 Pt 为栅极金属; pH 值的传感在栅极修饰 Sc_2O_3 或 ZnO 等氧化物,利于 H^+ 的吸附;在葡萄糖或乳酸的传感中,氧化锌纳米线被作为葡萄糖氧化酶(GO_x)或乳酸氧化酶(LO_x)的载体;当器件用于肾脏损伤分子-1(KIM-1)、乳腺癌、肉毒杆菌毒素等的检测时,栅极表面则被修饰相

应的抗体。

表 2.1 不同待测物质对应的敏感材料和作用机理^[7]

待测物质	作用机理	表面敏感材料
H ₂	催化裂解	Pd, Pt
肉毒杆菌毒素	与抗体结合	巯基乙酸/抗体
pH	极性分子的吸附	Sc ₂ O ₃ , ZnO
Hg ²⁺	螯合作用	巯基乙酸/Au
KIM-1	与抗体结合	KIM-1 抗体
葡萄糖	对 GO _x 的固定作用	ZnO 纳米线
乳酸	对 LO _x 的固定作用	ZnO 纳米线
乳腺癌	与抗体结合	巯基乙酸/c-erbB 抗体
O ₂	氧化反应	InGaZnO

2.2 传感器的评测方法和指标

AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器的基本评测方法是，固定源漏电压 V_{DS} ，将栅极敏感区域与待测气体或溶液相接触，测量一定浓度下的源漏电流 I_{DS} 。根据所测物质或测试条件的不同，可以进行浮栅测量（即栅极悬空）或给予栅极一定的偏置电压。对于栅极修饰金属的气体传感（如 H₂ 传感栅极修饰 Pt 或 Pd），可以直接施加栅极偏压；对于溶液中的传感，则要通过在溶液中置放参考电极，对溶液施加偏压（如图 2.2 所示），此时溶液即为器件的“栅极”。与浮栅测量相比，栅极施加偏压能较好的避免随机电荷对栅极电势的影响，使测量更加稳定，也可以提高器件的灵敏度和传感响应度。

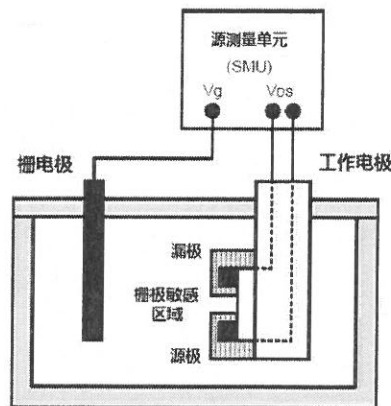


图 2.2 溶液中栅极施加偏置电压的示意图

传感器主要有如下评测指标:

- 传感响应度 (Sensing Response)。主要用于评测气体传感器, 定义为所测气体引起的电流变化量占本底电流的百分比。该指标在一些文献中被称为灵敏度 (Sensitivity) [11,15], 本文认为该名称易与通常理解的灵敏度的意义相混淆, 故作修正。
- 灵敏度 (Sensitivity)。主要用于评测溶液传感器 (如 pH 值的检测)。定义为单位浓度变化引起的电流变化量。对于 pH 值传感器, 定义为单位 pH 值变化引起的电流变化量 (单位为 mA/mm-pH, 用栅宽作归一化)。
- 恢复特性 (Recovery Characteristics)。主要指器件在一次测量后置于本底环境中, 电流值恢复到本底值的程度和所需时间。良好的恢复性是器件可重复性的基础。
- 重复性 (Repeatability)。主要指器件多次测量下对相同浓度待测物的响应的可重复性, 只有重复性良好的器件才能尽可能的减少校准次数, 有实际应用的价值。
- 选择性 (Selectivity)。理想的传感器, 应当只对某种特定的物质产生响应, 否则会造成测量的误报。在待测物质通常所在的测试环境下, 传感器对其他物质产生的响应越小, 表明其选择性越好。栅极修饰的主要目的即为实现良好的选择性。
- 响应时间 (Response Time)。指从测试环境浓度变化到器件响应达到稳定所需的时间。尽可能短的响应时间有利于实现测量的实时性。

2.3 本章小结

本章介绍了 AlGaIn/GaN HEMT 结构传感器的器件结构和工作原理。通过对器件的栅极进行选择性修饰, 对特定物质产生响应, 表现为源漏电流的变化。器件的基本评测方法是测量恒定偏压下的源漏电流值, 有浮栅和栅极加偏压两种方式, 后者会提高测量的稳定性。同时介绍了传感器的主要评测指标, 本论文针对氢气传感器, 主要讨论其传感响应度、恢复特性和重复性; 针对溶液 pH 值传感器, 讨论了其灵敏度和重复性。

第3章 AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器的研究

3.1 传感器的结构和制作工艺

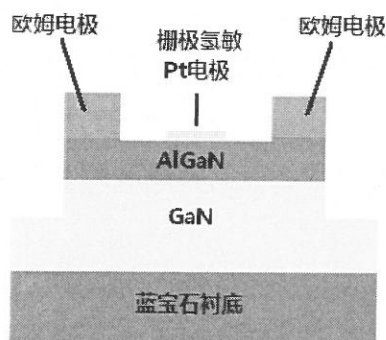


图3.1 AlGaIn/GaN HEMT氢气传感器的器件结构

AlGaIn/GaN HEMT 氢气传感器的器件结构如图 3.1 所示，其栅极的 Pt 电极为敏感材料，可以催化氢分子裂解，同时形成肖特基接触。实验中使用的 HEMT 外延片采用金属有机物化学气相沉积（MOCVD）方法在 c 面蓝宝石衬底上制备而成。首先采用“两步法”生长 2 μm 的 GaN 体材料，接着生长 5 nm 的非掺杂 AlGaIn 势垒层，最后是 15 nm 的 n 型掺杂 AlGaIn 层，AlGaIn 的 Al 组分约为 30%。生长完成后，制作了台面结构器件。台面隔离采用感应耦合等离子（ICP）刻蚀，刻蚀气体为 Ar/Cl_2 ，平均刻蚀深度为 250 nm，有效隔断了器件之间的二维电子气。之后，用氟硝酸去除器件表面的氧化层，用溅射的方法制作了 Ti/Al/Ti/Au（25/250/50/50 nm）源漏电极，在氮气气氛下 820 $^{\circ}\text{C}$ 退火 3 min 形成良好的欧姆接触。随后溅射了厚度为 12 nm 的栅极 Pt 电极和 Ti/Au（50/50 nm）电极焊盘。器件栅极 Pt 的长度为 5 μm ，宽度为 400 μm 。器件的光学显微镜照片如图 3.2 所示。

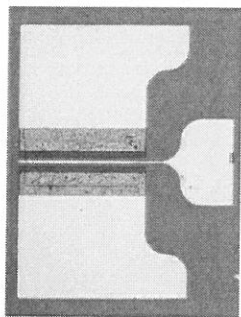


图3.2 AlGaIn/GaN HEMT氢气传感器的光学显微镜照片

图3.3 半导体气体传感器测试系统框图

测试系统共分为供气单元、加热单元和测试单元三个模块。样品的测试腔为石英管，与其相连的金属接头用于连接通气管路和测试仪表。供气单元用于通入和抽出待测气体，包括控制进气流量的微调阀、用于两路进气的三通接头、直接向大气中排放的排气头以及用于抽真空的机械泵。加热单元对石英管腔体进行加热，以实现高温下的传感测量。所用为红外线灯管加热炉，配以温控器，拟设计加热的最高温度为 600 °C。测试单元主要起到将腔内样品的电极连接至腔外以进行电学测量的作用。

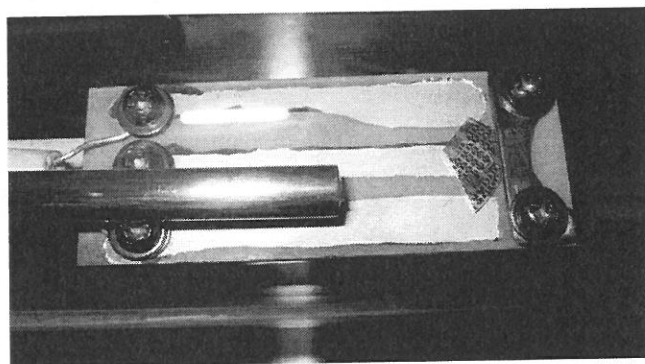


图3.4 样品台照片

图 3.4 为测试腔内样品台的照片。样品台基板选用耐高温的氮化铝陶瓷材料，在其上溅射三条 Cr/Au (100 nm/1.8 μm) 电极引线，分别用于连接传感器的源极、漏极和栅极。如图所示，样片固定在基板上后，通过打金线将器件的电极与基板上的引线相连。基板上的引线通过螺柱连接至陶瓷套管铜线，该铜线的表面无绝缘层，也未镀有低熔点的锌、锡等金属，用外部套有的陶瓷管实现绝缘，以满足高温下测量的需要。陶瓷套管铜线与金属接头壁上的真空密封插头相连，从而实现了与腔外测试仪器的连接。



图3.5 半导体气体传感器测试系统照片

图 3.5 为测试系统平台的照片，其上方为测试腔体及加热炉，前面板上为机械泵、加热炉等的开关和温度、压强显示。所测气体为已配制好的一定氢气浓度的 H_2/N_2 混合气（如图 3.5 右侧所示，为 8L 规格的标准气），以 N_2 作为本底气体。所测氢气浓度分别为 2 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 249 ppm, 1279 ppm 和 6216 ppm。实验中用 Agilent 4155c 半导体参数测试仪测量器件在不同 H_2 浓度和不同栅极偏压 V_{GS} 下，源漏电流 I_{DS} 随源漏电压 V_{DS} 变化的 I-V 特性。测试温度分别为 22 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、240 $^{\circ}\text{C}$ 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 。测试气体总压强均控制在 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

3.3 传感响应度的测试和理论分析

3.3.1 传感响应度的模型建立

评价 AlGaIn/GaN HEMT 结构氢气传感器性能的一项重要指标是传感响应度，定义为一定浓度氢气引起的 I_{DS} 变化量与无氢气环境下本底电流的比值^[11,38]。本底气体为氮气时，传感响应度 (S) 定义为

$$S = \frac{I_{H_2} - I_{N_2}}{I_{N_2}} = \frac{\Delta I_{2DEG}}{I_{N_2}} \quad (3-1)$$

其中 I_{H_2} 为器件在一定浓度氢气下的电流， I_{N_2} 为器件在纯氮气下的电流，差值即为二维电子气电流的变化量 ΔI_{2DEG} 。为了对传感特性进行定量分析，需要对传感响应度建立理论模型。(3-1) 式中的本底电流 I_{N_2} 包括二维电子气电流 I_{2DEG} 和 GaN 体材料漏电流 I_{leak} ，即

$$I_{N_2} = I_{2DEG} + I_{leak} \quad (3-2)$$

将 I_{2DEG} 和 I_{leak} 写为载流子浓度和电子迁移率的表达式，得到

$$I_{2DEG} = n_{2DEG} \mu_{2DEG} q W E \quad (3-3)$$

$$I_{leak} = n_{leak} \mu_{leak} q W d E \quad (3-4)$$

其中 n_{2DEG} 和 n_{leak} 分别为二维电子气和 GaN 体材料载流子的浓度， μ_{2DEG} 和 μ_{leak} 分别为对应的电子迁移率， q 为电子电荷， W 为栅宽， d 为 GaN 层厚度， E 为平均电场强度。类似的有

$$\Delta I_{2DEG} = \Delta n_{2DEG} \mu_{2DEG} q W E \quad (3-5)$$

其中 Δn_{2DEG} 为氢气引起的二维电子气浓度的变化。再定义

$$\alpha_\mu = \frac{\mu_{leak}}{\mu_{2DEG}} \quad (3-6)$$

将 (3-2) ~ (3-6) 式代入 (3-1) 得到

$$S = \frac{\Delta n_{2DEG}}{n_{2DEG} + n_{leak} \alpha_\mu} \quad (3-7)$$

(3-7) 式中的 Δn_{2DEG} 由 Pt 和 AlGaIn 界面处肖特基势垒高度的变化 $\Delta \Phi_B$ 决定，定义一个类似于晶体管跨导的比例系数 g_n ，则在器件的非截止区，有

$$\Delta n_{2DEG} = g_n |\Delta \Phi_B| \quad (3-8)$$

$\Delta\Phi_B$ 与 Pt 表面所吸附的氢原子密度相关。Pt 表面的氢原子会向 Pt 与 AlGaIn 界面处扩散，在稳态扩散情况下，认为界面处会达到和 Pt 表面相同的氢原子密度。稳态下的 $\Delta\Phi_B$ 由下式决定^[32]：

$$\Delta\Phi_B = -\frac{\mu}{\varepsilon}N = -\frac{\mu}{\varepsilon}N_0\theta \quad (3-9)$$

其中负号表示氢原子吸附引起肖特基势垒高度降低， μ 为界面处每个氢原子形成的电偶极矩， ε 为界面处介电常数， N 为稳态下界面处的氢原子密度， N_0 为 Pt 表面有效氢原子吸附位的密度， θ 为稳态下吸附位被占有的比例。

θ 由氢气在环境中的分压 P_{H_2} 决定。寻找 θ 与 P_{H_2} 的关系需要借助吸附体系在恒温下吸附平衡时的规律，之前的文献报道中主要采用朗缪尔等温方程 (Langmuir isotherm) 进行描述^[32-34]。其推导基于 Pt 表面发生的如下吸附与脱附反应平衡^[33]：



下标 a 表示吸附状态， c_1 和 d_1 均为反应速率常数。反应 (3-10) 的速率方程为^[31,32]：

$$\frac{d\theta}{dt} = c_1 P_{H_2} (1-\theta)^2 - d_1 \theta^2 \quad (3-11)$$

等号右端第一项对应吸附过程，与 $(1-\theta)^2$ 成正比，指数为 2 是因为裂解的两个氢原子都要找到吸附位；第二项对应脱附过程，与 θ^2 成正比，类似的，指数为 2 是因为需要两个氢原子才可以脱附合并为氢分子^[31]。 θ 不变时，(3-11) 式具有稳态解

$$\theta = \frac{(KP_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (KP_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (3-12)$$

此为朗缪尔等温方程，其中 $K = c_1 / d_1$ 为反应平衡常数。在有氮气或氧气存在的情况下， θ 与 P_{H_2} 的关系仍满足 (3-12) 式，只是 K 值会发生变化，与氮气或氧气的分压以及两者所参与反应的速率常数相关，这些反应会消耗已吸附的氢原子^[32,33]。

朗缪尔等温方程所依据模型的一个重要假设，是 Pt 表面每个吸附位均是等价的，即吸附热相同^[31]。但实际上，不同吸附位的吸附热并不相同，吸附热大说明吸附键更强。吸附过程中，氢原子优先占据吸附热较大的位置，相应的，脱附先发生在吸附热较小的位置。吸附热越大，吸附速率越快；吸附热越小，脱附速率越快^[39]。因此，随着 θ 的增加，吸附速率会逐渐减小，同时脱附速率会逐渐增大。如果将吸附位差异这一因素考虑到 (3-11) 式中，则等号右端两项的指数均应大

于2。设该指数为 r ，则(3-11)式变为

$$\frac{d\theta}{dt} = c_{10}P_{H_2}(1-\theta)^r - d_{10}\theta^r \quad (3-13)$$

其中 c_{10} 是当 $\theta=0$ 时的吸附速率常数， d_{10} 是当 $\theta=1$ 时的脱附速率常数。两者与 c_1 和 d_1 的关系满足 $c_1 = c_{10}(1-\theta)^{r-2}$ 和 $d_1 = d_{10}\theta^{r-2}$ 。可以理解为，我们将 c_1 和 d_1 随 θ 的变化一并考虑到了指数 r 当中。(3-13)式的稳态解为

$$\theta = \frac{(K_0P_{H_2})^{\frac{1}{r}}}{1 + (K_0P_{H_2})^{\frac{1}{r}}} \quad (3-14)$$

定义 r 为反应速率变化指数($r>2$)，该式为考虑吸附位差异的等温方程。 r 值越大，表示各吸附位的吸附热差异越大； $r=2$ 时(3-14)式则回到朗缪尔等温方程((3-12)式)，表示各吸附位等价。在只有反应(3-10)发生的情况下，反应平衡常数 $K_0 = c_{10}/d_{10}$ 。与(3-12)式中的 K 类似， K_0 的值由本底气氛决定。

将(3-8)(3-9)(3-14)式代入(3-7)式，定义器件的饱和响应度 S_0 ：

$$S_0 = \frac{\mu}{\varepsilon} N_0 \frac{g_n}{n_{2DEG} + n_{leak} \alpha_{\mu} d} \quad (3-15)$$

则有

$$S = S_0 \cdot \frac{1}{(K_0P_{H_2})^{\frac{1}{r}} + 1} \quad (3-16)$$

此为采用修正后的等温方程得出的传感响应度 S 的模型公式。

3.3.2 传感响应度随氢气浓度的变化趋势

实验中测量了当 $V_{GS} = -1.8$ V，温度为130 °C时，器件在不同浓度氢气下的 I_{DS} - V_{DS} 曲线(图3.6(a))。可见在一定的 V_{DS} 下， I_{DS} 随着氢气浓度的增大而增加。氢分子首先在Pt的催化作用下裂解为氢原子，吸附于Pt表面，之后在Pt中扩散到达Pt和AlGaIn的界面，形成一个偶极子层，这个偶极子层会降低肖特基势垒的高度，使得栅极电势升高，进而增大二维电子气浓度，使得源漏电流 I_{DS} 升高^{[2][15][32]}。氢气浓度越高，偶极子层的密度越大，肖特基势垒越低， I_{DS} 的变化量越大。取 $V_{DS} = 6$ V时的电流值，计算器件在不同氢气浓度下的传感响应度如图3.6(b)所示，横坐标采用对数坐标。可以看出，器件的传感响应度近似与氢气浓度的对数呈线性关系。

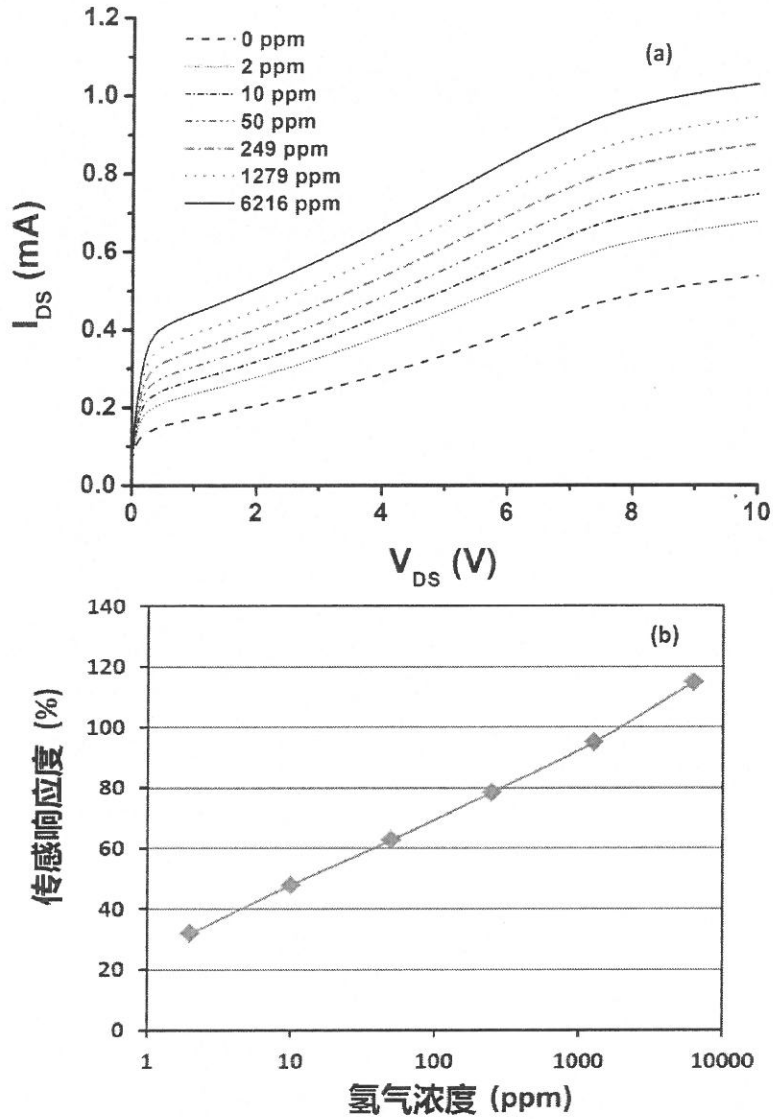


图3.6 (a) 器件在不同氢气浓度下的 I_{DS} - V_{DS} 曲线 (130 °C, $V_{GS} = -1.8$ V)

(b) 传感响应度随氢气浓度的变化曲线 ($V_{DS} = 6$ V)

为了从理论上对传感响应度随对数氢气浓度的变化趋势进行分析, 需要对 (3-16) 式作进一步的推导。氢气分压 P_{H_2} 满足

$$P_{H_2} = P \cdot n_{H_2} \quad (3-17)$$

其中为 P 测试环境总气压, n_{H_2} 为氢气浓度。设对数氢气浓度 $n = \lg n_{H_2}$, 将 (3-17) 代入 (3-16), 则传感响应度 S 可以写为

$$S = S_0 \cdot \frac{1}{10^{\frac{n+\lg PK_0}{r}} + 1} \quad (3-18)$$

在一定的工作偏压、温度等测试条件下， S_0 即确定，为器件所能达到的最大传感响应度。氢气浓度只与其后的分式项相关。对 (3-18) 式进行 Taylor 展开得到

$$S = S_0 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{4r} (n + \lg PK_0) \ln(10) - \frac{1}{48r^3} (n + \lg PK_0)^3 \ln^3(10) + O[(n + \lg PK_0)^4] \right\} \quad (3-19)$$

由 (3-19) 式可知，当 n 在 $-\lg PK_0$ 附近，也即 n_{H_2} 在 $1/PK_0$ 附近时，响应度 S 近似与氢气浓度的对数 n 呈线性关系。若定义 (3-19) 式中的三次方项与一次方项的绝对值之比小于 δ 的区域为器件的线性传感区，可以算得该范围中的 n 满足 $|n + \lg PK_0| < 1.5044r\sqrt{\delta}$ ，在此区域内， n_{H_2} 每变化 10 倍，引起 S 的变化量近似为 $S_0 \ln(10)/4r$ 。 r 值越大，线性区越宽，但同时会使 S 随氢气浓度的变化量减小。

用 (3-18) 式对图 3.6(b) 中的数据点进行拟合（其中 $P = 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ），可以得到 $S_0 = 176\%$ ， $K_0 = 0.0158 \text{ Pa}^{-1}$ ， $r = 3.93$ 。拟合曲线如图 3.7 所示。由上述结论可以算得线性传感区的中心为 575 ppm，当 $\delta = 0.05$ 时线性传感区的范围为 27 ppm ~ 1.21 %。此区域内， n_{H_2} 每变化 10 倍，引起 S 的变化量约为 25.8 %。

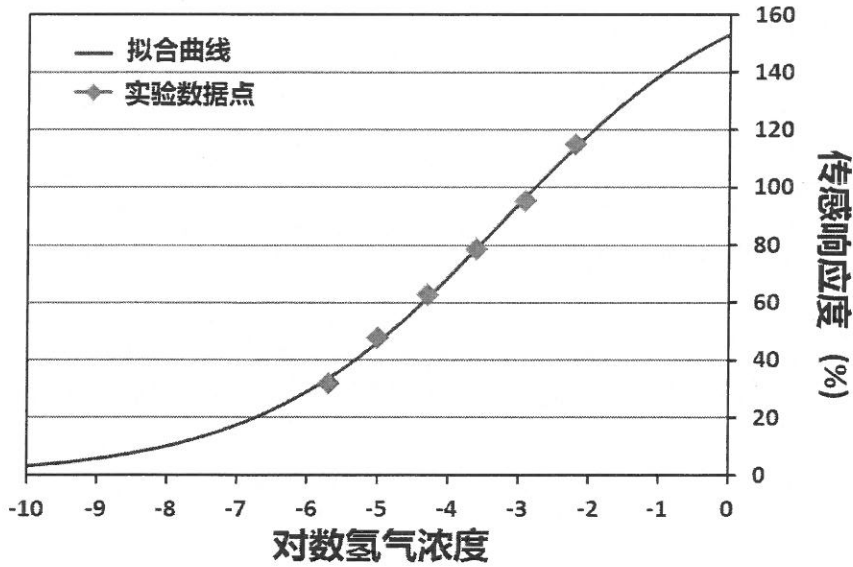


图3.7 传感响应度随对数氢气浓度变化的拟合曲线（130℃， $V_{GS} = -1.8 \text{ V}$ ， $V_{DS} = 6 \text{ V}$ ）

3.3.3 传感响应度随栅极偏压的变化趋势

实验中还测量了不同栅极偏压 V_{GS} 下传感响应度随氢气浓度的变化曲线（图

3.8(a))。 V_{GS} 的测量范围从 -1.4 V 到 -2.1 V，测量间隔为 0.1 V。可见，当 V_{GS} 从 -1.4 V 下降至 -1.8 V 时，曲线逐渐上移，也即响应度逐渐增大； V_{GS} 从 -1.8 V 继续下降，曲线下移，响应度随 V_{GS} 的降低迅速减小。即器件在 $V_{GS} = -1.8$ V 时可以获得最大的传感响应度，为最佳的栅极工作偏压。由图 3.8(b)可以更明显的看到这一变化趋势，对于 2 ppm 的氢气，器件在 $V_{GS} = -1.8$ V 时获得了最大的响应度 31.9 %。

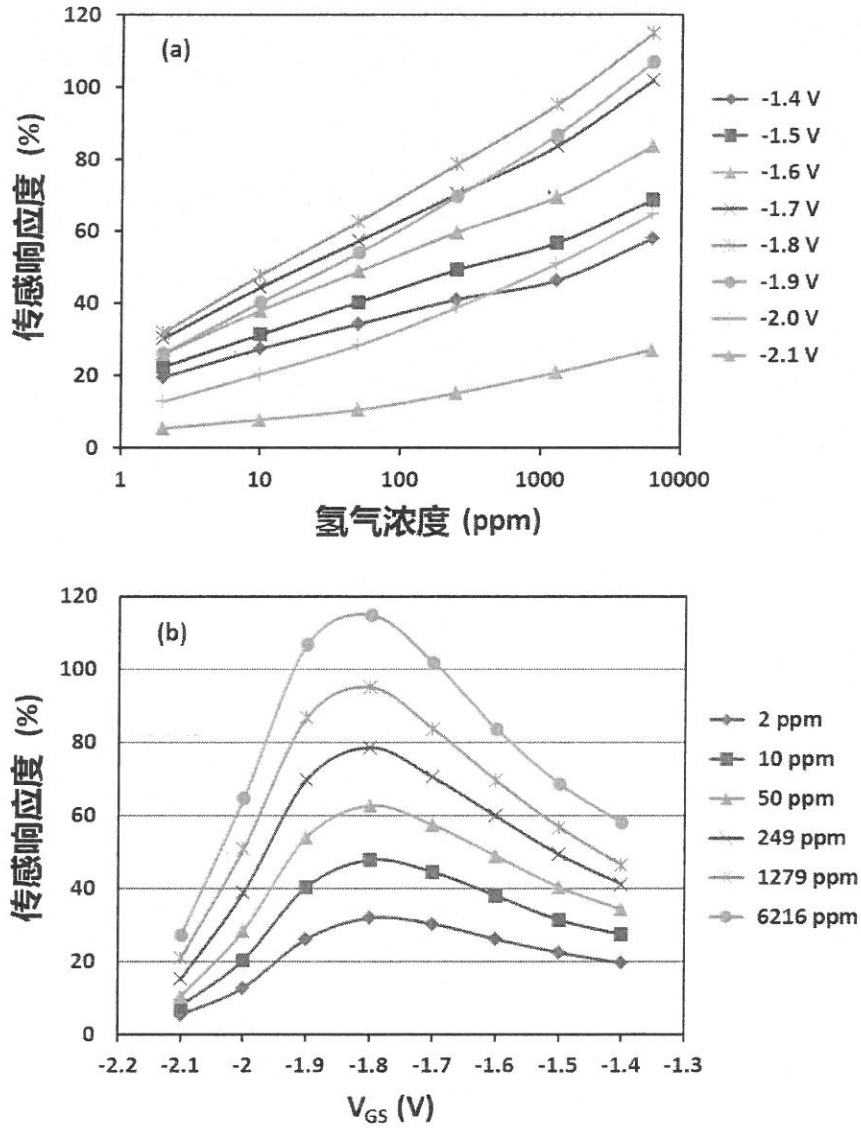


图3.8 (a) 不同栅压下传感响应度随氢气浓度的变化曲线 (130 °C, $V_{DS} = 6$ V)

(b) 不同氢气浓度下传感响应度随栅压的变化曲线 (130 °C, $V_{DS} = 6$ V)

用 (3-18) 式对上述测量结果进行拟合 (固定 $K_0 = 0.0158 Pa^{-1}$)，得到不同栅极偏压下的饱和响应度 S_0 和反应速率变化指数 r 如图 3.9(a)所示。可见， S_0 随

V_{GS} 的降低先增大后减小, 并在 $V_{GS} = -1.8$ V 处有最大值, 决定了传感响应度 S 随 V_{GS} 具有同样的变化趋势。图中还显示出, 指数 r 随着 V_{GS} 的降低而减小。这说明栅极电势的降低使得 Pt 表面不同吸附位之间的吸附热差异减小了。关于 Pt 的吸附性质随电势的变化, 已有的研究表明^[40,41], 在 Pt 吸附氢的伏安图 (voltammogram) 中, Pt 电极在低电位的吸附峰对应低吸附热的吸附位。因此, 当图 3.9(a) 中的栅极偏压降低时, 具有更低吸附热的吸附位的吸附作用会增强, 使得 r 减小。

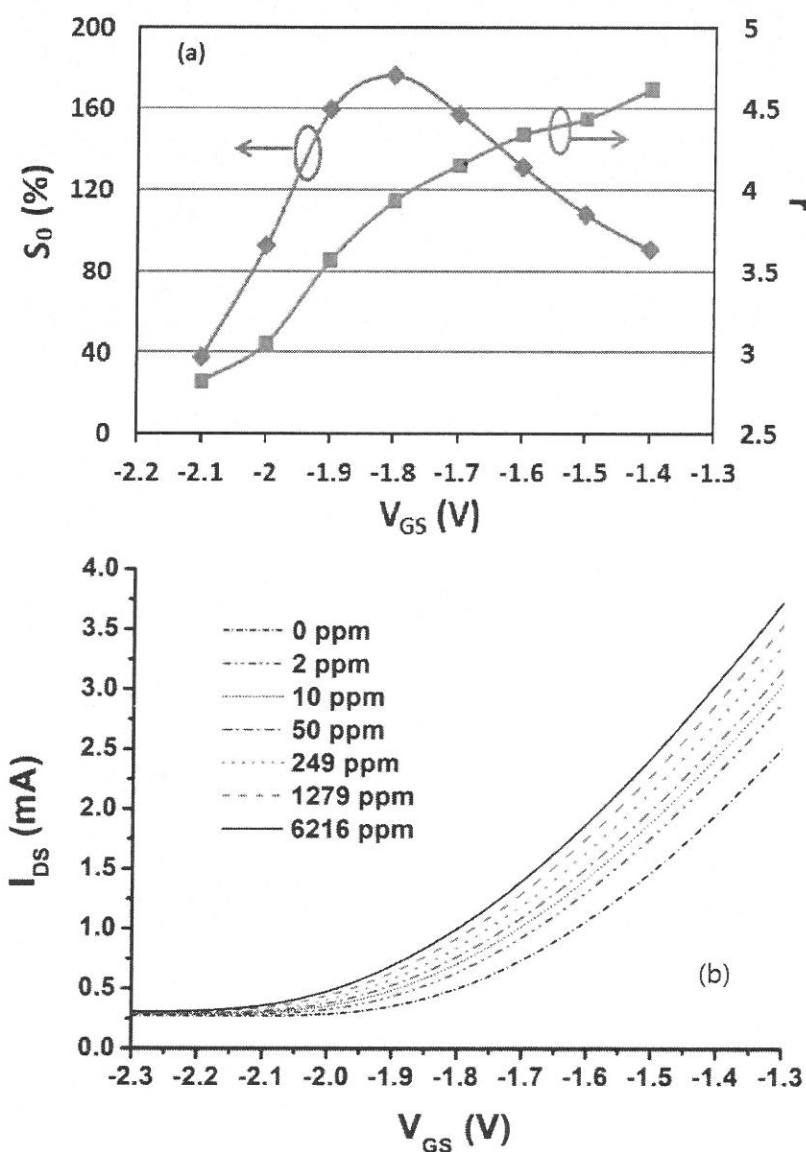


图3.9 (a) S_0 和 r 随栅极偏压的变化曲线 (130 °C, $V_{DS} = 6$ V)

(b) 不同氢气浓度下的转移特性曲线 (130 °C, $V_{DS} = 6$ V)

S_0 的变化主要由 (3-15) 式中的 n_{2DEG} 和 g_n 两项决定。 V_{GS} 主要对 n_{2DEG} 进行调

制, 认为 n_{leak} 不随 V_{GS} 变化。当 $V_{GS} > -1.8 \text{ V}$ 时, 随着 V_{GS} 降低, g_n 变化较小, 而 n_{2DEG} 明显降低, 使得 S_0 增大; 当 $V_{GS} < -1.8 \text{ V}$ 时, 随着 V_{GS} 降低, n_{2DEG} 逐渐趋于零, (15)式的分母由含 n_{leak} 的一项主导而基本不再变化, 而 g_n 由于 n_{2DEG} 逐渐被耗尽而迅速减小, 使得 S_0 随之降低。由器件的转移特性曲线 (图 3.9(b)) 可以更清晰的看到这一变化趋势的原因。由图 3.9(b)可知, 器件的 GaN 层漏电流 I_{leak} 约为 0.28 mA , 是制约传感响应度的重要因素。提高 GaN 体材料的绝缘性从而减小漏电流, 不但可以进一步降低最优栅极工作偏压, 增大传感响应度, 还可以减小工作电流从而减小器件功率。

3.3.4 传感响应度随温度的变化趋势

实验中测量了器件分别在 22°C 、 130°C 、 240°C 和 350°C 下的 I_{DS} - V_{DS} 曲线, 研究了传感响应度随温度的变化趋势。取 $V_{GS} = -1.8 \text{ V}$, $V_{DS} = 6 \text{ V}$ 时的电流值, 计算器件在不同温度下的传感响应度如图 3.10(a)所示。可以看出, 响应度随温度的升高先增大再减小, 在 130°C 左右达到最大值。

为了研究这一趋势的原因, 用 (3-18) 式对上述测量结果进行拟合 (固定 $K_0 = 0.0158 \text{ Pa}^{-1}$), 得到不同温度下的 S_0 和 r 如图 3.10(b)所示。可见, S_0 随温度的变化趋势与图 3.10(a)中的曲线相同, 说明 S_0 是决定 S 随温度变化趋势的主要因素。此外, 各温度下的指数 r 并不相同。一方面, 随着温度的升高, 氢分子的热运动能量、已吸附氢原子的热振动能量会逐渐增大, 使得吸附及脱附速率增大, 由 $c_1 = c_{10}(1-\theta)^{r-2}$ 和 $d_1 = d_{10}\theta^{r-2}$ 可知其表现为 r 值变小; 另一方面, Pt 表面存在一些吸附热较低、吸附活化能较高的吸附位, 在温度较低, 氢分子能量不足时不能吸附氢原子。温度升高使得一部分氢分子的能量超过了所需的活化能, 使得这些吸附位被激活, 具备了吸附氢原子的能力。因此, Pt 表面有效氢原子吸附位的密度 N_0 会随着温度的升高而增加。 N_0 的增加会进一步增大各吸附位的吸附热差异, 表现为 r 值变大。 r 的变化趋势是以上两方面综合作用的效果。

S_0 变化趋势是由 (3-15) 式中的 N_0 和 n_{leak} 共同决定的。近似认为式中的 α_μ 和 n_{2DEG} 不随温度变化。随着温度的升高, S_0 首先因为 N_0 的增加而增大。而在更高的温度下, n_{leak} 会因为 GaN 体材料中杂质电离的增强而显著增大, 导致 S_0 降低。

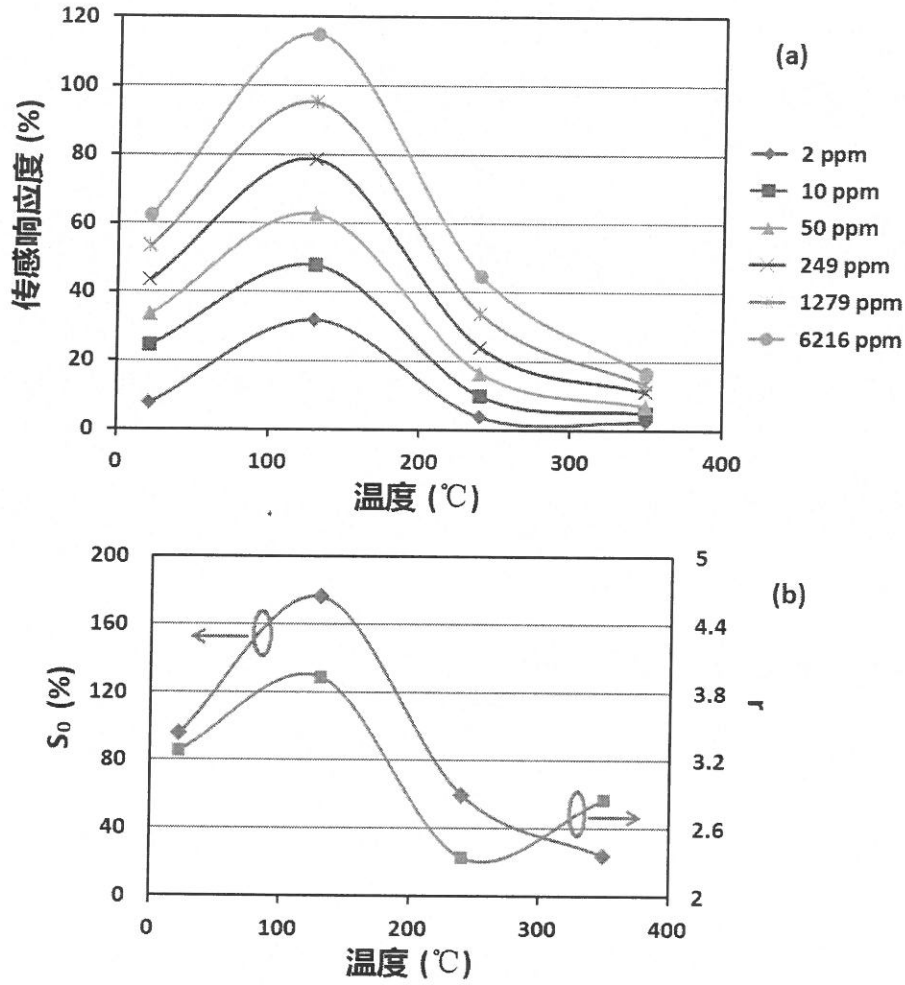


图3.10 (a) 不同氢气浓度下传感响应度随温度的变化曲线 ($V_{GS} = -1.8$ V, $V_{DS} = 6$ V)

(b) S_0 和 r 随温度的变化曲线 ($V_{GS} = -1.8$ V, $V_{DS} = 6$ V)

由(3-9)式可知, 氢原子吸附引起的肖特基势垒高度变化 $\Delta\Phi_B$ 可以反映的 N_0 大小。定义

$$\Delta\Phi_{B_{max}} = -\frac{\mu}{\varepsilon} N_0 \quad (3-20)$$

为吸附饱和时的肖特基势垒高度变化量, 可知 $|\Delta\Phi_{B_{max}}|$ 与 N_0 成正比。由(3-9)和(3-20)有

$$|\Delta\Phi_B| = |\Delta\Phi_{B_{max}}| \cdot \theta \quad (3-21)$$

为了验证 N_0 随温度的变化趋势, 需要计算 $\Delta\Phi_B$ 的大小。为此, 我们测量了不同温度 and 不同氢气浓度下, 源极和栅极构成的肖特基二极管的 I_{GS} - V_{GS} 特性。肖特基势

垒高度 Φ_B 可以用如下热电子发射模型进行数据拟合得到^[34,42]:

$$I_{GS} = aA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{q(V_{GS} - IR)}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (3-22)$$

其中 a 为肖特基接触面积, A^* 为理查德森常数 (对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 约为 $33.7 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$)^[43], T 为开氏温度, k_B 为波尔兹曼常数, R 为串联电阻, n 为理想因子。忽略 R , 取 $|V_{GS}| < 0.6 \text{ V}$ 的数据进行拟合得到 Φ_B , 纯氮气下与一定氢气浓度下的 Φ_B 差值即为 $|\Delta\Phi_B|$ 。由图 3.11(a)可以看出, $|\Delta\Phi_B|$ 总体上随着温度的升高而增大; 在 130°C 到 240°C 的范围内, $|\Delta\Phi_B|$ 在较低浓度氢气下不变或有下降趋势。利用图 3.10(b) 的拟合结果计算出不同温度下各个氢气浓度下的 θ 值, 结合 (3-21) 式可以拟合出不同温度下的 $|\Delta\Phi_{B\max}|$ (图 3.11(b))。可以看出, $|\Delta\Phi_{B\max}|$ 总体上随温度升高而增加, 大约在 130°C 至 240°C 之间基本不变。 $|\Delta\Phi_{B\max}|$ 在这一范围内不再上升, 可能是由本底气氛中的氮气在 Pt 表面参与的如下反应所导致^[33,44]:



上述反应产生的 N 、 NH 和 NH_2 基团会占据氢原子的吸附位而导致 N_0 降低。从 130°C 到 240°C , 这种效应增强到足以抵消 N_0 随温度的增加。同时, NH 、 NH_2 和 NH_3 基团的产生会消耗吸附的氢原子, 导致 θ 的降低, 尤其对于较低氢气浓度下会使得 $|\Delta\Phi_B|$ 减小 (如图 3.11(a) 中 50 ppm 和 249 ppm 的曲线)。在其他的温度范围内, 吸附位随温度升高的激活对 N_0 的增加效应占主导, 使得 N_0 上升。

进一步的, 图 3.10(b) 中 r 的变化趋势可以用图 3.11(b) 中 N_0 的变化趋势来解释。从 130°C 到 240°C , N_0 基本不变从而 r 的变化主要由吸附和脱附反应速率的增加所决定, 从而 r 值随温度降低; 在其他的温度范围内, N_0 随温度的显著增加使得 r 值也增大。