

R. Wahyu Widanarto

Gas Detection with Floating Gate Field Effect Transistor



Cuvillier Verlag Göttingen

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Gas Detection with Floating Gate Field Effect Transistor

R. Wahyu Widanarto

Vorsitzender der Promotionsausschusses : Prof. Dr. H. Baumgärtner
1. Berichterstatter : Prof. Dr. I. Eisele
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Meixner

Tag der Prüfung 12.03.2007

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 14.03.2007

Der Druck dieser Arbeit wurde durch Haushaltsmittel der Universität der
Bundeswehr München gefördert.

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: München, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-193-6

„Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes“

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-193-6

Abstract

Gas detection with the FG-FET sensor system has been demonstrated within this thesis. According to the goal of the thesis, metal and metal oxides were employed as gas sensitive films. Work function changes of metal and metal oxides with respect to gas concentrations have been measured as a function of temperature and humidity.

Ag₂O films were deposited by thermal evaporation a pressure of 2×10^{-2} mbar under oxygen atmosphere. The H₂S sensitivity of the film was characterized in the FG-FET sensor system. The sensing characteristics, which are derived from the work function change of the film, depend strongly on H₂S concentration and temperature. Ag₂O sensors exhibit best performance in H₂S detection at operating temperature of 95°C. Its signals increase with increasing H₂S concentration. From 5 ppm up to 50 ppm the t_{50} response time is about 10 s, whereas at 2 ppm the response time is very slow ($t_{50} \sim 7$ min). No significant humidity effect can be observed during H₂S measurement for elevated relative humidity. An experiment corresponding to the cross sensitivity of the sensor shows that the sensor responds strongly to H₂S with positive signals and NO₂ with negative signals. Furthermore, the sensor shows good the long-term stability.

In a second experiment, ZnO films were investigated in the FG-FET sensor system as NO₂ sensitive films. 200 nm of ZnO film was deposited by thermal evaporation a pressure of 2×10^{-2} mbar under oxygen atmosphere. Interaction between the resulting ZnO film and NO₂ was directly analyzed by using XPS. It has been found that the interaction occurs due to ion exchange at the surface and the bulk conduction electron near the surface. The ZnO sensor signal depends strongly on NO₂ concentration and temperature. It shows best performance in 2-20 ppm NO₂ detection at operating temperature of 165°C, at which negligible base line changes and a fast response time $t_{50} \sim 10$ s as well as reversible signals to NO₂ can be observed. At low operating temperature, the sensor signals need more than 15 min to return to the base line. Humidity affects the output of the signals. The height of the

signals decreases with increasing humidity due to the formation of OH-groups at the ZnO surface. The high selectivity of the sensor can be observed at this operating temperature under dry condition. The sensor responds strongly only to NO₂ exposure. An experiment related to the long-term stability shows that the signal pattern of the sensor remains stable after 1.5 months. Unfortunately the sensor needs high temperature of 190°C to detect NO₂ at low concentrations below 2 ppm.

In order to detect low NO₂ concentrations below 2 ppm, a SnO₂ film modified with Cu clusters was used as gas sensitive film in the FG-FET sensor system. The clusters, which are distributed at the SnO₂ surface, were employed to dissociate NO₂ molecules. The XPS characterization shows that the SnO₂/Cu surface adsorbs nitrogen after exposing it to 2 ppm NO₂ for 15 min at room temperature under dry conditions. Obviously this causes the work function change of SnO₂. The sensing properties of SnO₂/Cu were tested by exposing the SnO₂/Cu sensor to NO₂ concentrations from 200 ppb up to 2000 ppb at elevated temperatures under dry conditions. The sensor signal depends strongly on NO₂ concentration and temperature. Its sensitivity increases with increasing temperature. The sensor exhibits best performance at operating temperature of 165°C under dry conditions.

With the goal improving Pt sensors for H₂ detection, Pt films modified with SnO₂ and TiSi₂ were investigated by using the FG-FET sensor system. As has been known signals of the Pt sensor are unstable with temperatures and humidities due to oxygen chemisorption and formation of OH-groups at the Pt surface. In the new system, the Pt film was used as a catalyst, which will dissociate H₂ or O₂ molecules into hydrogen or oxygen atoms species. Due to the spill-over effect, SnO₂ and TiSi₂ were employed as material, which adsorbs the resulting dissociated molecules, so that reduction and oxidation reactions at the Pt surface can be avoided.

The Pt/SnO₂ sensor proves to be very stable with temperatures up to 135°C and shows long-term stability as well as high selectivity. Unfortunately, the response of the sensor to H₂ exposure is slow, particularly at temperatures below 95°C. Obviously the H₂ molecules must diffuse through SnO₂ film to reach the Pt surface because the interaction between H and O⁻ atoms occur at the SnO₂ surface after Pt catalyst dissociated H₂ molecules.

Therefore, the molecules need more time and higher temperature. Moreover, the sensor is quite sensitive to relative humidity. Signals of the sensor decrease rapidly with increasing humidity at temperatures below 100°C.

Accordingly, new materials and strategies were used to improve the Pt sensor. For this propose TiSi_2/Pt films were employed as gas sensitive films. The gates, which have been coated with 110.6 nm of Ti and 249.4 nm of Pt films, were annealed by using horizontal furnace in oxygen at 800°C for 30 min. It was found that nano-grains of TiSi_2 grow inside the films whereas large Pt islands remains. The Pt islands dissociate directly H_2 and O_2 molecules into H and O^- atoms, and then the atoms spill over onto nano-grains of TiSi_2 .

The TiSi_2/Pt sensor is very stable with temperature. Its response to H_2 exposure is nearly independent of temperature up to 135°C. No significant change of the response time ($t_{90} \sim 10$ s) can be observed due to elevated temperatures and concentrations. Signals of the sensor increase linearly with increasing H_2 in concentration range between 3000 ppm and 20000 ppm at room temperature under dry conditions. No significant relative humidity effect up to 70% is observed during measurements of 9000 ppm H_2 at room temperature. Furthermore, the cross sensitivity and long-term stability of the sensor are very well.

Zusammenfassung

In dieser Dissertation ist die Gasdetektion mit Hilfe eines FG-FET Sensor-Systems demonstriert worden. Entsprechend dem Ziel dieser Arbeit, wurden Metall und Metalloxide als sensitive Filme für die Detektion von Gasen eingesetzt. Hierbei wurden Austrittsarbeitsänderungen des Metalls bzw. der Metalloxide in Abhängigkeit von der Gaskonzentration, Temperatur und Feuchtigkeit gemessen und ausgewertet.

Die Präparation der ersten untersuchten sensitiven Schicht, Ag_2O (50nm), erfolgte durch thermisches Aufdampfen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 2×10^{-2} mbar. Zur Charakterisierung des Ag_2O -Films im Hinblick auf H_2S -Sensitivität wurde dieser in ein FG-FET Sensor-System eingebaut. Die Sensoreigenschaften, die sich aus den Austrittsarbeitsänderungen des Filmes ableiten, hängen stark von der H_2S -Konzentration und der Temperatur ab. Der Ag_2O -Sensor zeigt die besten Resultate bezüglich der H_2S -Detektion bei einer Betriebstemperatur von 95°C . Dabei wird bei zunehmenden H_2S -Konzentrationen ein Anstieg des Signals beobachtet. Während die Antwortzeit t_{50} bei einer Konzentration zwischen 5 ppm und 50 ppm H_2S bei etwa 10 Sekunden liegt, verlängert sie sich bei der Konzentration von 2 ppm auf ca. 7 Minuten. Es konnten keine nennenswerten „Feuchtigkeits-Effekte“ während der H_2S -Messung bei höheren relativen Feuchtigkeiten beobachtet werden. Ein Experiment zur Untersuchung der Querempfindlichkeit des Sensors zeigte ein starkes positives Signal bei H_2S -Beaufschlagung und ein starkes negatives Signal bei NO_2 . Darüber hinaus zeigt der Sensor sehr gute Resultate im Hinblick auf Langzeitstabilität.

In weiteren Experimenten wurden ZnO Filme mit Hilfe von FG-FET Sensor-Systemen für die Detektion von NO_2 untersucht. Die Präparation der 200 nm dicken ZnO Schichten erfolgte durch thermisches Aufdampfen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 2×10^{-2} mbar. Anhand von XPS-Messungen konnte die Reaktion zwischen dem abgeschiedenen ZnO Film und dem NO_2 analysiert werden. Hierbei wurde ein Ionenaustausch nachgewiesen. Der ZnO Sensor-Signal zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der NO_2

Konzentration sowie der Temperatur. Die besten Resultate zeigt dieser bei einer Konzentration von 2-20 ppm NO₂ und einer Betriebstemperatur von 165°C. Dabei wurden vernachlässigbare Verschiebungen der Grundlinie, eine schnelle Antwortzeit t_{50} von ca. 10 Sekunden sowie die Reversibilität NO₂-Signale beobachtet. Bei einer niedrigen Betriebstemperatur benötigen die Sensor-Signale mehr als 15 Minuten, um zur Grundlinie zurückzufinden. Mit zunehmender Feuchtigkeit verringert sich die Signalhöhe, da sich OH-Gruppen an der ZnO-Oberfläche anlagern. Die hohe Selektivität des Sensors bei dieser Betriebstemperatur kann daher nur in trockener Umgebung beobachtet werden. Zudem reagiert der Sensor stark auf NO₂-Beaufschlagung. Ein Experiment zur Untersuchung der Langzeitstabilität des Sensors zeigte noch nach 1,5 Monaten ein stabiles Signalmuster. Leider benötigt der Sensor die hohe Temperatur von 190°C um NO₂ bei niedrigen Konzentrationen unterhalb 2 ppm zu nachzuweisen.

Um eine niedrige NO₂ Konzentration unterhalb 2 ppm detektieren zu können, wurde eine mit Cu-Clustern modifizierte SnO₂-Schicht als sensibler Film integriert in einem FG-FET Sensor-System untersucht. Die Cluster, die an der SnO₂ Oberfläche verteilt werden, dienen zur Aufspaltung des NO₂-Moleküls. Aus den XPS-Messungen geht hervor, dass die Beaufschlagung der Schicht mit 2 ppm NO₂ für 15 Minuten bei Raumtemperatur in trockener Umgebung zur Absorption von Stickstoff auf der SnO₂/Cu Oberfläche führt. Offensichtlich wird die Absorption durch die Austrittsarbeitsänderungen des SnO₂ verursacht. Zur Untersuchung der Eigenschaften der SnO₂/Cu-Schicht wurde der Sensor bei NO₂ Konzentration zwischen 200 ppb und 2000 ppb, bei erhöhten Temperaturen und in trockener Umgebung betrieben. Dabei zeigte das Signal eine starke Abhängigkeit von der NO₂-Konzentration und der Temperatur. Die Sensitivität nimmt bei steigender Temperatur zu. Die besten Resultate konnten bei einer Betriebstemperatur von 165°C und in trockener Umgebung nachgewiesen werden.

Eine weitere Aufgabe bestand in der Optimierung des Pt Sensors für den Nachweis von Wasserstoff. Hierzu wurden in einer weiteren Versuchsreihe mit SnO₂ und TiSi₂ modifizierte Pt Schichten untersucht. Wie bereits bekannt, werden die Signale der Pt Sensoren stark durch Temperatur und Feuchtigkeit beeinflusst. Der Grund hierfür ist einerseits die

Chemisorption des Sauerstoffs und andererseits die Bildung von OH-Gruppe an der Pt Oberfläche. Bei dem neu entwickeltem System dient die Pt-Schicht als Katalysator für die Dissotiation der H_2 - oder O_2 -Moleküle. Getreu dem „spill over“ Effekt adsorbieren SnO_2 und $TiSi_2$ die dissoziierten Moleküle und verhindern damit jegliche Reduktions- bzw. Oxidationsreaktionen an der Pt-Oberfläche.

Der Pt/ SnO_2 -Sensor zeigt ein stabiles Verhalten bis zu einer Temperatur von $135^\circ C$. Daneben konnte die Langzeitstabilität sowie eine hohe Selektivität nachgewiesen werden. Leider zeigt der Sensor ein langsames Antwortverhalten bei Beaufschlagung mit H_2 . Dies wird bei Temperaturen unter $95^\circ C$ besonders deutlich. Offensichtlich müssen die H_2 -Moleküle durch die SnO_2 -Schicht diffundieren, da die Reaktion zwischen H und O Atomen an der SnO_2 -Oberfläche erst nach der Dissotiation des H_2 -Moleküls durch den Pt Katalysator, erfolgt. Folglich benötigen die Moleküle mehr Zeit und eine höhere Temperatur. Zudem zeigt der Sensor eine starke Reaktion auf Änderung der relativen Feuchtigkeit. Es wird ein rasches Absinken des Sensorsignals bei zunehmender Feuchtigkeit und gleichzeitig einer Temperatur unter $100^\circ C$ beobachtet.

Aus diesem Grund wurden zur Verbesserung des Pt-Sensors neue Materialien und Strategien untersucht. Als sensitive Schichten kamen $TiSi_2/Pt$ Filme zum Einsatz. Ein Schichtsystem aus 110,6 nm Ti und 249,4 nm Pt wurde in einem Rohrofen in Sauerstoff-Atmosphäre bei $800^\circ C$ für 30 Minuten getempert. Die Schichten zeigten ein Wachstum von $TiSi_2$ -Nano-Körnern unterhalb größerer Pt-Inseln auf. Die Pt Inseln dienen zur Zerlegung der H_2 und O_2 Moleküle in H und O^- Atome. Die Atome wandern zu den zu $TiSi_2$ -Nano-Körnern und werden dort adsorbiert.

Der $TiSi_2/Pt$ Sensor verfügt über eine sehr gute Temperaturstabilität. Seine Sensitivität gegenüber H_2 ist nahezu unabhängig von der Temperatur bis zu $135^\circ C$. Die Antwortzeit ($t_{90} \sim 10$ Sekunden) ist aufgrund der höheren Temperatur und Konzentration annähernd konstant. Bei Raumtemperatur und H_2 -Konzentrationen bis 9000 ppm ist der „Feuchtigkeit Effekt“ ist bis zu einer relativen Feuchtigkeit von 70 % vernachlässigbar. Darüber hinaus weist der Sensor sehr gute Resultate im Hinblick auf Querempfindlichkeit und Langzeitstabilität auf.

Contents

Abstract	2
Zusammenfassung	5
Introduction	11
1 Fundamental theory	14
1.1 The work function	14
1.1.1 Adsorption on the surface	16
1.1.2 Desorption from the surface	19
1.2 Metal oxide	20
1.2.1 Energy band structure of metal oxide	20
1.2.2 Oxygen adsorption and desorption on metal oxide	23
1.2.3 Reaction on surface of metal oxide	24
1.2.4 Catalysis	25
1.2.5 Electronic contact of metal oxide with catalyst	27
1.3. Work function change measurement	28
1.3.1 The Kelvin Probe	28
1.3.2 Floating Gate Field Effect Transistor (FG-FET)	30
2 Preparation and characterization of metal oxides	32
2.1 Silver oxide (Ag_2O)	33
2.2 Zinc oxide (ZnO)	36
2.3 Tin oxide/Copper (SnO_2/Cu)	40
3 Sensor technology	43
3.1 The FG-FET	43
3.1.1 Hybrid gate	44
3.1.2 Integration the gate on the transducer	44
3.1.3 Integrated heater and thermal isolator	45
3.1.4 Electronic contacts	47
3.1.5 Protection of the wire bonding	48
3.2 Measurement station	48

3.3 Sensor signal	51
3.4 Surface passivation	53
4 Metal oxides as gas sensitive films	56
4.1 Silver oxide (Ag_2O) for hydrogen sulfide (H_2S) detection	56
4.1.1 Thermal behavior of the Ag_2O sensor	58
4.1.2 H_2S concentration dependence of the Ag_2O sensor	59
4.1.3 Humidity effect on the Ag_2O sensor	60
4.1.4 Cross sensitivity of the Ag_2O sensor	61
4.1.5 Long-term stability of the Ag_2O sensor	62
4.2 Zinc oxide (ZnO) for nitrogen dioxide (NO_2) detection	63
4.2.1 The temperature effect on the ZnO sensor	64
4.2.2 NO_2 concentration dependence of the ZnO sensor	65
4.2.3 Humidity effect on the ZnO sensor	67
4.2.4 Cross sensitivity of the ZnO sensor	68
4.2.5 Long-term stability of the ZnO sensor	69
4.3 Tin oxide/Copper (SnO_2/Cu) for nitrogen dioxide (NO_2) detection ..	70
4.3.1 Sensing properties of the SnO_2/Cu film	70
4.3.2 Temperature effect on the SnO_2/Cu sensor	71
4.3.3 NO_2 concentration dependence on the SnO_2/Cu sensor	72
4.3.4 Cross sensitivity of the SnO_2/Cu sensor	73
5 Modification of Pt sensor	75
5.1 Platinum (Pt)	75
5.2 Modified platinum with tin oxide (Pt/SnO_2)	78
5.2.1 Preparation of the SnO_2 films	78
5.2.1.1 Surface characterization	78
5.2.1.2 Effect of porous SnO_2 on the Pt surface	80
5.2.1.3 Interaction between SnO_2 and H_2	82
5.2.2 Gas sensing mechanism	83
5.2.3 Sensing properties of Pt/SnO_2 film	84
5.2.3.1 Temperature effect on the Pt/SnO_2 sensor	85
5.2.3.2 H_2 concentration dependence of the Pt/SnO_2 sensor	86

5.2.3.3 Humidity effect on the Pt/SnO ₂ sensor	88
5.2.3.4 Cross sensitivity of the Pt/SnO ₂ sensor	90
5.2.3.5 Long-term stability of the Pt/SnO ₂ sensor	91
5.2.4 Enhanced stability of the Pt/SnO ₂ sensor	
at high temperatures	92
5.2.5 Improving sensitivity of the Pt/SnO ₂ sensor	
at room temperature	92
5.2.6 Annealing effect	99
5.3 Application of Pt and Pt/SnO ₂ films in other sensor configurations	105
5.4 Titanium silicide /platinum (TiSi ₂ /Pt)	107
5.4.1 Preparation and characterization of TiSi ₂ /Pt film	108
5.4.2 Gas sensing mechanism	110
5.4.3 Sensing properties of the TiSi ₂ /Pt film	110
6 Conclusions	118
Appendix A	119
List of figures	120
References	125
Acknowledgments	128

Introduction

A gas sensor is a device, which allows for the determination of information about the ambient gas atmosphere. It consists of a gas sensitive film and a signal transfer component, which is called transducer. The transducer converts physical and chemical change of the sensitive film into an electrical signal. The sensor's ability to detect certain gas can be optimized by an appropriate choice of gas sensing material and by suitable technology.

Over the past 20 years, a great deal of research effort has been directed towards the development of small dimensional gas sensing devices for practical applications in detection of polluting and inflammable gases as well as manufacturing process monitoring. Detection of polluting and inflammable gases is becoming increasingly important for environmental and human protection.

- Nitrogen dioxide (NO_2) is one of the indicators of poor air quality and can cause photochemical smog and corrosion.
- Hydrogen sulfide (H_2S) is a toxic gas and very dangerous for people, who live in surroundings of volcanoes. H_2S appears in blast furnaces, petroleum-refineries, in gasworks, and also in the viscose-industry, cell-wool-, cell-glass-, and rayon-manufacturing. Already small concentrations of approximately 200 ppm H_2S can cause irritation of the mucous membranes (eyes, breath-ways), nausea, sickness, headaches, diarrhea, breathing difficulty, unconsciousness and cramps.
- Hydrogen (H_2) is predicted to be an alternative energy carrier in the future. It will be used in automotive industry and in local fuel cells. This