

Selectivity Enhancement of Gas Sensitive
Field Effect Transistors by Dynamic Operation

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

und

Linköping University
Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM)
Schweden

von

Dipl.-Ing. Christian Bur

Saarbrücken, Linköping

2015

Thesis Defense (Promotionskolloquium):

Saarland University, D-66123 Saarbrücken, Germany

April 24, 2015

Faculty Opponent:

Dr. Stephen Semancik, NIST –

National Institute of Standards and Technology, USA

Dean of the Faculty (Dekan der Fakultät):

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Frey, Saarland University

Prof. Dr. Kenneth Järrendahl, Linköping University

Members of the Examination Committee (Mitglieder des Prüfungsausschusses):

Reviewer (Gutachter):

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Andreas Schütze, Saarland University

Prof. Dr. Anita Lloyd Spetz, Linköping University

Dr. Stephen Semancik, NIST

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Helmut Seidel, Saarland University

Additional Members:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber, Saarland University (Chair)

Prof. Dr. Hans Arwin, Linköping University

Dr. rer. nat. habil. Michael Koblichka, Saarland University

Selectivity Enhancement of Gas Sensitive Field Effect Transistors by Dynamic Operation

Christian Bur

This dissertation is the result of a joint PhD project between

Lab for Measurement Technology
Department of Physics and Mechatronics Engineering
Saarland University
D-66123 Saarbrücken, Germany

and

Division of Applied Sensor Science
Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM)
Linköping University
SE-581 83 Linköping, Sweden

2015

Christian Bur was enrolled in
The Joint European Doctoral Programme in Materials Science and Engineering – DocMASE.

Aktuelle Berichte aus der Mikrosystemtechnik
Recent Developments in MEMS

Band 27

Christian Bur

**Selectivity Enhancement of Gas Sensitive
Field Effect Transistors by Dynamic Operation**

Shaker Verlag
Aachen 2015

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Saarbrücken, Univ., Diss., 2015

Copyright Shaker Verlag 2015

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3758-6

ISSN 1862-5711

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

To my family
without whom none of my success would be possible

in loving memory of my grandfathers

Albert Bretz

Bernhard Bur

Abstract

Gas sensitive field effect transistors based on silicon carbide, SiC-FETs, have been applied to various applications mainly in the area of exhaust and combustion monitoring. So far, these sensors have normally been operated at constant temperatures and adaptations to specific applications have been done by material and transducer platform optimization.

In this thesis, the methodology of dynamic operation for selectivity enhancement is systematically developed for SiC-FETs. Temperature cycling, which is well known for metal oxide gas sensors, is transferred to SiC-FETs. Additionally, gate bias modulation is introduced increasing the performance further.

The multi-dimensional sensor data are evaluated by use of pattern recognition mainly based on multivariate statistics. Different strategies for feature selection, cross-validation, and classification methods are studied.

After developing the methodology of dynamic operation, i.e., applying the virtual multi-sensor approach on SiC-FETs, the concept is validated by two different case studies under laboratory conditions: Discrimination of typical exhaust gases and quantification of nitrogen oxides in a varying background is presented. Additionally, discrimination and quantification of volatile organic compounds in the low parts-per-billion range for indoor air quality applications is demonstrated. The selectivity of SiC-FETs is enhanced further by combining temperature and gate bias cycled operation. Stability is increased by extended training.

Zusammenfassung

Gassensitive Feldeffekt-Transistoren basierend auf Siliziumkarbid (SiC-FET) werden überwiegend für die Abgasmessung eingesetzt. Üblicherweise werden diese Sensoren bei konstanter Temperatur betrieben. Durch die Auswahl geeigneter Materialien sowie durch die Modifikation der Sensoren können diese für verschiedene Anwendungen optimiert werden.

In der vorliegenden Dissertation wird die Methodik einer dynamischen Betriebsweise zur Selektivitätssteigerung systematisch weiterentwickelt. Temperaturmodulation ist ein bewährtes Verfahren für Halbleitersensoren, das hier auf SiC-FETs übertragen wird. In ähnlicher Weise wird auch das Gate-Potential zyklisch variiert.

Mustererkennungsverfahren basierend auf multivariater Statistik werden eingesetzt, um die mehrdimensionalen Messdaten auszuwerten. Verschiedene Verfahren zur Merkmalsauswahl, Kreuzvalidierung und Klassifikation unbekannter Daten werden untersucht.

Nachdem die Methodik ausführlich dargelegt wurde, wird der Ansatz des virtuellen Multisensors anhand zweier Anwendungen unter Laborbedingungen verifiziert. Dies wird am Beispiel der Konzentrationsbestimmung von Stickoxiden in variierenden Gasgemischen gezeigt. Zudem werden flüchtige organische Verbindungen im niedrigen ppb-Bereich zur Bestimmung der Innenraumluftqualität erkannt und quantifiziert. Die Selektivität kann durch die Kombination von Temperatur- und Potentialmodulation weiter gesteigert und Drifteinflüsse durch erweitertes Training kompensiert werden.

Sammanfattning

Gaskänsliga fält-effekt-transistorer baserade på halvledarmaterialet kiselkarbid (SiC-FET) har redan framgångsrikt använts för olika tillämpningar främst inom området för avgas- och förbränningsövervakning. Normalt har dessa sensorer använts vid konstant temperatur och anpassning till specifika tillämpningar har gjorts av material och sensor optimering.

I denna avhandling har metoden för dynamisk modulering systematiskt utvecklats för att öka selektiviteten av SiC-FETs. Temperatur-cykling är en välkänd metod för metalloxidsensorer och har nu tillämpats på SiC-FETs för första gången. Likaså har den pålagda gatepotentialen varierats.

Mönsterigenkänningsmetoder baserade på multivariat statistik används för att utvärdera multi-dimensionella sensordata. Olika strategier för urval, korsvalidering och klassificering av okända uppgifter studeras.

Efter att metodiken för dynamiska mätmetoder har beskrivits i detalj, verifieras strategin av virtuella-multisensorer genom två tester under laboratorieförhållanden. Detta visas av exemplet med separering av typiska avgaser och bestämning av koncentrationen av kväveoxider i varierande gasblandningar. Vidare har ett test genomförts där flyktiga organiska föreningar identifieras och kvantifieras för att bestämma kvaliteten på inomhusluft. Dessutom kan man öka selektiviteten av sensorerna genom att kombinera modulering av temperatur och gate-potential.

Populärvetenskaplig Sammanfattning

Ökad prestanda hos gaskänsliga fälteffekttransistorer genom dynamisk drivning

Luftföroreningar är ett stort problem i dagens samhälle. Miljöfarliga emissioner, så kallade växthusgaser, bidrar uppenbarligen till global uppvärmning vilket leder till allvarliga klimatförändringar. Tung industri och trafik är de största källorna till dessa emissioner. Förutom koldioxid, CO₂, vilket är en välkänd växthusgas, bidrar också kväveoxider, NO_x, väsentligt till global uppvärmning och negativ påverkan på vår miljö. Till exempel bildar NO_x, som finns i atmosfären, surt regn. Kyoto protokollet 1997 innebar att 37 industrinationer ingick avtal om att reducera sina totala emissioner. Som ett resultat av detta har allt mer strikta lagkrav för emissioner utfärdats. För att minska utsläppen t.ex från bilar, behövs gassensorer som kan mäta föroreningarna i bilavgaser för att systemet för efterbehandling av avgaser (katalysator osv) ska kunna fungera tillfredställande.

Tillsammans med luftföroreningarna utomhus är också kvalitén på inomhusluft ett stort problem. Vi människor tillbringar 80 % av vår tid inomhus med mycket begränsad luftväxling. Brist på frisk luft kan leda till sjukhus-syndromet med akuta obehagssymtom som huvudvärk, irriterade slemhinnor, yrsel och koncentrationssvårigheter. Dessutom rapporteras ännu allvarligare hälsoproblem som cancer.

Reglering av dagens ventilationssystem är inte baserat på kvalitén på luften utan luften byts med vissa tidsmellanrum, vilket givetvis inte är optimalt för luftkvalitén. Dessa system är inte heller energioptimerade, de konsumerar upp till hälften av den totala energin som går åt till en byggnad. Därför är behovsstyrd ventilation mycket

angeläget där man reglerar på kvalitén på inomhusluften. Sådana kontrollsystem kräver billiga, mycket känsliga och selektiva sensorer. De mest kritiska föroreningarna inomhus är flyktiga organiska föreningar som formaldehyd, bensen och naftalen. De är alla farliga för människor redan vid väldigt små koncentrationer och detektionen av dem är därför en stor utmaning.

Kemiska gassensorer är oftast lämpade för massproduktion och därför billiga. En berömd representant för kemiska gassensorer är den gaskänsliga fälteffekttransistorn baserad på kiselkarbid som det halvledande bärramaterialet, SiC-FET. Kiselkarbiden gör det möjligt att använda sensorn vid hög temperatur och i korrosiv miljö t.ex. placerad direkt i avgaser. Emellertid finns det en nackdel med dessa sensorer, de är inte selektiva, dvs. de detekterar ett stort antal gaser men är inte särskilt specifika. Detta problem kan lösas genom att man använder en array av sensorer som tillsammans ger ett unikt fingeravtryck av gaserna man mäter på. Dock ökar kostnaden och komplexiteten i systemet avsevärt för varje ny sensor man lägger till arrayen. Ett alternativ är att använda bara en sensor som körs på ett dynamiskt sätt. Parametrar som sensortemperaturen kan varieras över en viss cykel vilket resulterar i ett liknande fingeravtryck som när man använder en sensor array. Detta kallas att man använder en virtuell sensor array.

I denna avhandling, har för första gången detta virtuella multi-sensor koncept studerats systematiskt med en SiC-FET. Förutom arbetstemperaturen hos sensorn kan också andra sensorparametrar varieras, såsom pålagd spänning över sensorn, vilket ökar selektiviteten ytterligare. Det har visats att SiC-FET gas sensorer som körs på ett dynamiskt sätt kan detektera NO_x koncentrationen i en varierande blandning av andra gaser vid mätningar i laboratoriemiljö. Metoden som har utvecklats i den här avhandlingen kan i framtiden användas för att förbättra efterbehandlingen av avgaser och därigenom reducera emissionerna från trafiken.

I nästa studie, visar avhandlingen att SiC-FET sensorer visar en tillräckligt hög respons till mycket låga koncentrationer (ppb = parts per biljon) av giftiga flyktiga kolväteföroreningar i inomhusluft, t.ex. formaldehyd, bensen och naftalen. Preliminära resultat indikerar att dessa sensorer klarar att särskilja mellan dessa olika kolväten, vilket behövs för att bestämma kvalitén på inomhusluft. Ett dynamiskt arbetssätt ger emellertid stora datamängder och behov av smart datautvärdering. I denna avhandling har mönsterigenkänningsmetoder använts, vilka på ett effektivt sätt

söker efter karakteristiska mönster i sensorsignalen, vilket sedan används för att identifiera föroreningen i fråga. Det är inte enbart algoritmerna som behandlas i avhandlingen, utan också metoder för att anpassa och optimera dem till ett givet problem. Resultaten i detta doktorandprojekt ger en starkt utökad verktygslåda av utvärderingsalgoritmer och strategier, vilka också kan användas i andra applikationer och projekt.

Till exempel har en utveckling av metoden använts för att mäta svaveldioxid, SO_2 , i en avsvavlingsanläggning i ett värmekraftverk i Växjö.

Slutsatsen blir att med det föreslagna dynamiska arbetssättet för SiC-FET sensorerna kan selektiviteten ökas väsentligen. Därför är SiC-FET gassensorerna lämpliga kandidater för emissionskontroll och applikationer för kontroll av kvalitén på inomhusluft. Dessa sensorer kan i kombination med relevanta kontrollsystem hjälpa till att öka effektiviteten på ventilationssystem i byggnader och därigenom reducera energikonsumtionen.

Preface

This dissertation is the result of my joint PhD studies through *The Joint European Doctoral Programme in Materials Science and Engineering – DocMASE of The European School of Materials – EUSMAT* between May 2011 and February 2015. The work outlined in this thesis was carried out under the supervision of Prof. Dr. Andreas Schütze, Lab for Measurement Technology, Dept. of Physics and Mechatronic Engineering, Saarland University, Germany, Prof. Dr. Anita Lloyd Spetz, and Dr. Mike Andersson, both Div. of Applied Sensor Science, Dept. of Physics, Chemistry, and Biology (IFM), Linköping University, Sweden.

Research results obtained during my studies have been presented at international conferences and were published in peer-reviewed scientific journals. The dissertation itself is written as a monograph, however, a list of own publications and my contribution to these can be found at the end of the thesis. Permissions of already published figures and tables have been obtained from the publisher and a reference to the original research paper is given in each case.

The thesis follows a typical five-step structure with an introduction and motivation, in Chapters 1 and 2, a review of basics and the state of the art in Chapters 3–5, a description of the experimental setup in Chapter 6, the discussion of the developed methodology and obtained results, cf. Chapters 7 and 8, and a summary of the work together with an outlook in the last chapter, cf. Chapter 9.

The structure in detail is as follows: After promoting the work in Chapter 1, an introduction to air pollutants in Chapter 2 is given. Theoretical basics of field effect based gas sensors and the state of the art sensor operation are reviewed in Chapters 3 and 4, respectively, and relevant references are given. The theory behind the applied signal processing as well as the used algorithms is presented in Chapter 5. My measurement setup and studied sensors are described in Chapter 6. Chapter 7 deals with the measurement methodology developed in this PhD project and adapted signal

processing. These methods are then exemplarily applied to two different scenarios, exhaust monitoring, and indoor air quality. The obtained results are presented and discussed in Chapter 8. The last section in Chapter 8 focusses on advanced dynamic operation and further considerations regarding signal processing. The work is summarized and an outlook is given in Chapter 9, followed by a list of all references. In the appendix, complete lists of own publications, used abbreviations and symbols are provided as well as list of all tables and figures shown in the thesis.

All this work and the doctorate itself would not have been possible without the support and help of my supervisors, colleagues, friends, and my family. I acknowledge these persons in a dedicated section.

Christian Bur
(February 2015)

Table of Contents

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 | MOTIVATION..... | 1 |
| 1.2 | SCOPE OF THIS THESIS | 4 |
| 2 | AIR POLLUTANTS..... | 5 |
| 2.1 | EMISSION FROM EXHAUST | 7 |
| 2.2 | INDOOR AIR QUALITY..... | 9 |
| 2.2.1 | <i>Formaldehyde</i> | 11 |
| 2.2.2 | <i>Benzene</i> | 12 |
| 2.2.3 | <i>Naphthalene</i> | 13 |
| 3 | FIELD EFFECT BASED GAS SENSING | 15 |
| 3.1 | TRANSDUCER PRINCIPLE..... | 15 |
| 3.1.1 | <i>Metal Insulator Semiconductor Capacitors</i> | 15 |
| 3.1.2 | <i>Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistors</i> | 24 |
| 3.2 | GAS SENSOR DEVICES..... | 32 |
| 3.2.1 | <i>Field Effect Transistors</i> | 32 |
| 3.2.2 | <i>Suspended Gate Field Effect Transistors</i> | 34 |
| 3.2.3 | <i>Nano-structured – Field Effect Transistors</i> | 36 |
| 3.3 | SURFACE CHEMISTRY | 37 |
| 3.3.1 | <i>Physisorption, Chemisorption, and Dissociation</i> | 37 |
| 3.3.2 | <i>Adsorption Kinetics</i> | 38 |
| 3.3.3 | <i>Workfunction Change by Adsorbates</i> | 40 |
| 3.4 | SENSING MECHANISMS | 43 |
| 3.4.1 | <i>General</i> | 43 |
| 3.4.2 | <i>Hydrogen-Containing Gases</i> | 43 |
| 3.4.3 | <i>Non-Hydrogen-Containing Gases</i> | 46 |
| 3.5 | TERMINOLOGY RELATED TO GAS SENSORS | 48 |
| 4 | ADVANCED SENSOR OPERATION | 51 |
| 4.1 | SENSOR ARRAYS..... | 51 |
| 4.2 | TEMPERATURE MODULATION | 52 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3 | BIAS MODULATION..... | 54 |
| 4.4 | VIRTUAL MULTI-SENSOR | 56 |
| 5 | SIGNAL PROCESSING | 57 |
| 5.1 | BASELINE CORRECTION..... | 59 |
| 5.1.1 | <i>Smoothing</i> | 60 |
| 5.1.2 | <i>Normalization</i> | 61 |
| 5.2 | FEATURE EXTRACTION AND PRE-SELECTION | 64 |
| 5.2.1 | <i>Feature Extraction</i> | 64 |
| 5.2.2 | <i>Feature Pre-Selection</i> | 66 |
| 5.3 | MULTIVARIATE STATISTICS..... | 68 |
| 5.3.1 | <i>Basic Statistics</i> | 69 |
| 5.3.2 | <i>Principal Component Analysis</i> | 71 |
| 5.3.3 | <i>Linear Discriminant Analysis</i> | 74 |
| 5.3.4 | <i>Stepwise Linear Discriminant Analysis</i> | 78 |
| 5.3.5 | <i>Linear Regression</i> | 78 |
| 5.3.6 | <i>Partial Least Squares – Discriminant Analysis</i> | 80 |
| 5.4 | CLASSIFICATION..... | 81 |
| 5.4.1 | <i>K-Nearest Neighbor Classifier</i> | 81 |
| 5.4.2 | <i>Mahalanobis Distance Classifier</i> | 82 |
| 5.4.3 | <i>Territorial Plot</i> | 82 |
| 5.4.4 | <i>Maximum Likelihood and Bayes-Theorem</i> | 83 |
| 5.4.5 | <i>Fischer’s Discriminant</i> | 84 |
| 5.5 | VALIDATION..... | 85 |
| 6 | EXPERIMENTAL SETUP | 89 |
| 6.1 | GAS MIXING APPARATUS..... | 89 |
| 6.1.1 | <i>Standard System</i> | 89 |
| 6.1.2 | <i>System for Volatile Organic Compounds</i> | 90 |
| 6.2 | SiC-FET GAS SENSORS | 93 |
| 6.2.1 | <i>Two-Terminal Depletion Type</i> | 93 |
| 6.2.2 | <i>Two-Terminal Enhancement Type</i> | 95 |
| 6.2.3 | <i>Three-Terminal Depletion Device</i> | 96 |
| 6.3 | SENSOR CHAMBER..... | 98 |
| 6.4 | MEASUREMENT HARDWARE..... | 99 |
| 6.5 | SOFTWARE FOR CONTROL AND DATA ACQUISITION | 101 |
| 6.6 | SOFTWARE FOR DATA EVALUATION..... | 104 |
| 7 | METHODOLOGY DYNAMIC OPERATION | 109 |
| 7.1 | BASIC SENSOR OPERATING MODES | 109 |
| 7.1.1 | <i>Constant Drain Current</i> | 110 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 7.1.2 | <i>Constant Drain-Source Voltage</i> | 111 |
| 7.1.3 | <i>Adjusting the Gate Bias</i> | 112 |
| 7.1.4 | <i>Sensor Operating Mode Conclusion</i> | 112 |
| 7.2 | TEMPERATURE MODULATION OF SiC-FETs | 113 |
| 7.2.1 | <i>Temperature Cycle and Feature Extraction</i> | 113 |
| 7.2.2 | <i>Pre-Processing and Feature Extraction</i> | 114 |
| 7.2.3 | <i>Discrimination and Quantification</i> | 116 |
| 7.2.4 | <i>Temperature Modulation Conclusion</i> | 118 |
| 7.3 | GATE BIAS MODULATION OF SiC-FETs | 119 |
| 7.3.1 | <i>Design of Experiment</i> | 119 |
| 7.3.2 | <i>Hysteresis Effects</i> | 120 |
| 7.3.3 | <i>Explanations for Hysteresis</i> | 122 |
| 7.3.4 | <i>Discrimination Using Hysteresis</i> | 124 |
| 7.3.5 | <i>Gate Bias Modulation Conclusion</i> | 126 |
| 7.4 | ADVANCED SIGNAL PROCESSING..... | 127 |
| 7.4.1 | <i>Feature Selection</i> | 127 |
| 7.4.2 | <i>The Importance of the Training</i> | 132 |
| 7.4.3 | <i>Hierarchical Discrimination</i> | 133 |
| 7.4.4 | <i>Advanced Signal Processing Conclusion</i> | 135 |
| 8 | RESULTS AND DISCUSSION | 137 |
| 8.1 | EXHAUST MONITORING – NO _x DETECTION | 137 |
| 8.1.1 | <i>Design of Experiment</i> | 138 |
| 8.1.2 | <i>Temperature Cycle for NO_x Detection</i> | 140 |
| 8.1.3 | <i>Sensor Response and Signal Processing</i> | 141 |
| 8.1.4 | <i>Quantification of NO_x</i> | 143 |
| 8.1.5 | <i>Suppression of a Changing Background</i> | 146 |
| 8.1.6 | <i>NO_x Detection Conclusion</i> | 151 |
| 8.2 | SiC-FETs FOR INDOOR AIR QUALITY APPLICATIONS..... | 153 |
| 8.2.1 | <i>Detection of Volatile Organic Compounds</i> | 153 |
| 8.2.2 | <i>Discrimination of Volatile Organic Compounds</i> | 157 |
| 8.2.3 | <i>Quantification of Volatile Organic Compounds</i> | 162 |
| 8.2.4 | <i>Detection of VOC in High Background of Ethanol</i> | 168 |
| 8.2.5 | <i>Detection of Volatile Organic Compounds Conclusion</i> | 172 |
| 8.3 | COMBINATION OF TEMPERATURE AND GATE-BIAS CYCLING | 173 |
| 8.3.1 | <i>Methodology and Used Cycle</i> | 173 |
| 8.3.2 | <i>Quantification of Carbon Monoxide</i> | 175 |
| 8.3.3 | <i>Discrimination and Feature Selection</i> | 177 |
| 8.3.4 | <i>Feature Transformation by Principal Component Analysis</i> | 182 |
| 8.3.5 | <i>Stability and Influence of Normalization</i> | 186 |
| 8.3.6 | <i>Drift Compensation by Extended Training</i> | 188 |

| | | |
|----------|--|---------------|
| 8.3.7 | <i>Extended Virtual Multi-sensor Approach Conclusion</i> | 190 |
| 9 | CONCLUSION AND OUTLOOK | 193 |
| 9.1 | CONCLUSION | 193 |
| 9.2 | MY CONTRIBUTION TO THE SCIENTIFIC COMMUNITY | 198 |
| 9.3 | OUTLOOK | 200 |
| | REFERENCES | 205 |
| | OWN PUBLICATIONS | I |
| | PEER-REVIEWED JOURNAL ARTICLES | I |
| | MY CONTRIBUTION TO THESE JOURNAL ARTICLES | IV |
| | CONFERENCE CONTRIBUTIONS | VI |
| | ABBREVIATIONS AND SYMBOLS | XIII |
| | ABBREVIATIONS | XIII |
| | SENSOR DEVICE RELATED SYMBOLS | XVII |
| | SIGNAL PROCESSING RELATED SYMBOLS | XIX |
| | CHEMICAL SYMBOLS | XXI |
| | FIGURES | XXIII |
| | TABLES | XXXI |
| | ACKNOWLEDGEMENT | XXXIII |
| | AFFIDAVIT / EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG | XXXIX |