

# Carbon nanotube field effect transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivated metal contacts as NO<sub>2</sub> gas sensors

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Mattmann, Moritz Peter

**Publication date:**

2011

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006679957>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

**Originally published in:**

Scientific Reports on Micro and Nanosystems 12

Diss. ETH No. 19724

# **Carbon Nanotube Field Effect Transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Passivated Metal Contacts as NO<sub>2</sub> Gas Sensors**

A dissertation submitted to  
ETH Zurich

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
Moritz Peter Paul Mattmann  
Dipl. El.-Ing. ETH, ETH Zurich

born September 13, 1983  
citizen of Hohenrain LU

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Christofer Hierold, examiner  
Prof. Dr. Janos Vörös, co-examiner

2011

# Abstract

Single walled carbon nanotubes (SWNTs) are hollow cylindrical structures with their sidewalls consisting of carbon atoms arranged in a hexagonal lattice. They feature diameters ranging from 0.4 to 4 nm and are typically up to several  $\mu\text{m}$  long. Since all carbon atoms are in direct contact with the environment their electrical properties are very sensitive to changes in their chemical environment. As such, they are predestinated to be employed as sensitive material in novel chemical sensors. In 2000, Kong *et al.* first demonstrated  $\text{NO}_2$  detection with SWNT based field effect transistors (CNFETs). The CNFET sensors were operated at room temperature (RT), which rendered them very power-efficient compared to today's heated metal-oxide based gas sensors.

SWNTs

In this thesis, inspired by the promising results by Kong *et al.* and other research groups and driven by the need for power-efficient, longterm stable  $\text{NO}_2$  sensing technologies, we propose, fabricate and characterize an enhanced CNFET sensor structure for  $\text{NO}_2$  detection. The proposed CNFETs are operated with a Si backgate and employ individual SWNTs (1  $\mu\text{m}$  length) as channel, from which only the middle section (0.5  $\mu\text{m}$  length) is exposed to the ambient and used for  $\text{NO}_2$  sensing. The rest of the sensor structure is buried under an atomic layer deposited (ALD)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film of 40 nm thickness. This ensures that the delicate source and drain metal contacts (Cr/Au) are protected from unwanted environmental influences, such as oxidation, and results in an improved device lifetime in ambient conditions (310 days measured) compared to as-prepared, non-passivated CNFETs. We demonstrate a limit of detection (LOD) of 0.1 ppm  $\text{NO}_2$ , which is comparable with minimum  $\text{NO}_2$  concentrations measured with other CNFETs with pristine SWNT channels. Sensor recovery from  $\text{NO}_2$  exposure is achieved at RT within about 24 h and can be accelerated by heat treatment (110  $^\circ\text{C}$ ) for 1 h. During  $\text{NO}_2$  sensing, our sensors feature a power consumption in the range of tens of nW. This value is comparable to other CNFET chemical sensors and about 6 orders of magnitude lower compared to today's heated metal-oxide based  $\text{NO}_2$  sensors. CNFETs often suffer from substantial gate hysteresis due to trapped charges in the vicinity of the SWNT channels. For CNFETs operated as chemical sensors, gate hysteresis can hamper the unambiguous extraction of the intrinsic threshold voltage ( $V_{\text{th}}$ ) as sensor output signal, which is a direct measure for an analyte induced shift of the Fermi level ( $E_F$ ). We demonstrate that pulsed gate voltage ( $V_g$ )

Enhanced  
Sensor  
Structure

Gate  
Hysteresis

## Abstract

waveforms with pulse times  $t_{\text{high}}$  in the order of ms can be used instead of continuous  $V_g$  to essentially eliminate gate hysteresis during  $\text{NO}_2$  sensing. In pulsed  $V_g$  regime, small  $\text{NO}_2$  induced shifts of  $V_{\text{th}}$  remain resolvable and we observe an enhancement of the measurement range due to the improved gate coupling compared to the continuous  $V_g$  mode. For discussion of the measurement result, we use a hysteresis model adapted to the pulsed  $V_g$  waveforms. In addition, it is shown that pulsed  $V_g$  strategies can be used to electrically initialize CNFETs before measuring  $I_d V_g$  characteristics for the extraction of the  $V_{\text{th}}$  sensor signal. This can help to improve the sensors' reliability, especially close to the LOD, when  $\text{NO}_2$  induced shifts of  $V_{\text{th}}$  are small.

Electrical  
Initialization

Humidity and temperature are two external parameters to which sensor are very likely to be exposed in real-life applications. We perform a preliminary study, which reveals that increased gate hysteresis is the dominant first order effect upon increasing temperature ( $300 \text{ K} \leq T \leq 390 \text{ K}$ ) and humidity (r.h.  $\leq 70 \%$ ). It is shown that pulsed  $V_g$  strategies can be used to essentially eliminate the humidity and temperature caused gate hysteresis. Especially a pulsed  $V_g$  waveform, based on pulses of alternating polarity, shows good hysteresis reduction capabilities, even with relatively long pulse times ( $t_{\text{high}} = 50 \text{ ms}$ ). The  $\text{NO}_2$  detection behavior of our sensors in moderate humid conditions (40 % r.h.) is found to be very similar to  $\text{NO}_2$  sensing in dry conditions with similar LOD. Above 70 % r.h. the CNFET  $\text{NO}_2$  sensors can not be operated any longer. Measurement data suggests that adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules start to form a conductive film on the sensor surface, which electrically shortcuts the exposed SWNT channel and the Si backgate electrode. We propose strategies how to enable sensor operation at high humidity levels.

Humidity &  
Temperature

Finally, we address the issue of defining a time-dependent sensor output signal. Three different schemes are investigated to form a sensor output signal from consecutively recorded  $I_d V_g$  characteristics. All three signals are found to suffer from considerably high signal fluctuations, which severely limit the signal to noise ratio (SNR). Recording of  $I_d V_g$  characteristics over 72 h with 1 min sampling rate reveals, that the observed fluctuations are random, mostly in the form of rigid shifts along the  $V_g$  axis. The obtained  $1/f$  frequency spectrum suggests that mostly fluctuating trap sites near the SWNT channel are the origin for the high noise level. We propose and discuss different strategies to reduce the charge trap density in our sensors to improve the SNR.

The findings of this thesis extend the state-of-the-art knowledge in CNFET chemical sensors and provide some of the many still missing stepping stones on the way to a mature CNT based chemical sensing technology.

Sensor Output  
Signal

# Zusammenfassung

Einwandige Kohlenstoff Nanoröhrchen (SWNTs) sind hohle, zylindrische Strukturen, deren Seitenwände aus Kohlenstoffatomen bestehen, die in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. SWNTs haben Durchmesser zwischen 0.4 und 4 nm und sind typischerweise bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  lang. Da in SWNTs alle Kohlenstoffatome in direktem Kontakt mit der Umgebung sind, reagieren ihre elektronischen Eigenschaften sehr sensitiv auf Veränderungen der chemischen Zusammensetzung ihrer Umgebung. Deshalb sind SWNTs prädestiniert, um als sensitives Material in neuartigen, chemischen Sensoren eingesetzt zu werden. Im Jahre 2000 wurden SWNT-basierte Feldeffekttransistoren (CNFETs) zum ersten Mal von Kong *et al.* als chemische Sensoren eingesetzt und die Detektion von  $\text{NO}_2$  Gas erfolgreich demonstriert. Da SWNTs nur aus Oberflächenatomen bestehen, können CNFET-Sensoren bei Raumtemperatur betrieben werden. Das macht sie sehr energieeffizient im Vergleich zu heutigen Metalloxid-basierten Gassensoren, die im Detektionsbetrieb geheizt werden müssen.

SWNTs

Inspiziert durch die vielversprechenden Resultate von Kong *et al.* und anderen Forschungsgruppen und getrieben von der Nachfrage nach energieeffizienten und langzeitstabilen  $\text{NO}_2$  Gassensoren, präsentieren, fabrizieren und charakterisieren wir in dieser Arbeit eine erweiterte CNFET-Sensorstruktur für die Detektion von  $\text{NO}_2$ . Die erweiterte CNFET-Sensorstrukturen werden mit einer Si Gateelektrode betrieben und haben einzelne SWNTs (1  $\mu\text{m}$  Länge) als Transistorkanal. Vom Kanal ist nur der Mittelteil (0.5  $\mu\text{m}$  Länge) der Umgebung ausgesetzt und wird zur Detektion von  $\text{NO}_2$  verwendet. Der Rest der Sensorstruktur ist abgedeckt von einer Dünnschichtschutzschicht, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm dick), die in einem atomic layer deposition (ALD) Prozess abgeschieden wird. Die Schutzschicht stellt sicher, dass die empfindlichen Metallkontakte (Cr/Au) von unerwünschten, äusseren Einflüssen, z.B. Oxidation, geschützt sind. Dadurch kann die Sensorlebenszeit in Umgebungsluft (310 Tage gemessen) deutlich verbessert werden im Vergleich zu CNFET-Sensoren ohne Schutzschicht. Weiter zeigen wir, dass unsere Sensoren eine Detektionsgrenze von 0.1 ppm  $\text{NO}_2$  aufweisen, was ungefähr vergleichbar ist mit anderen CNFET-Sensorstrukturen, die ebenfalls chemisch unveränderte SWNTs als Kanal verwenden. Sensorrückstellung nach  $\text{NO}_2$ -Exposition, dauert bei Raumtemperatur etwa 24 h und kann durch Ausheizen des Sensors bei 110 °C auf etwa 1 h reduziert werden. Im Detektionsbetrieb weisen unsere

Erweiterte  
Sensorstruktur

## Zusammenfassung

Sensoren einen Energieverbrauch im Bereich von mehreren zehn nW auf. Dieser Wert ist ungefähr vergleichbar mit anderen CNFET chemischen Sensoren und etwa 6 Grössenordnungen kleiner im Vergleich zu heutigen, beheizten Metalloxid-basierten NO<sub>2</sub> Gassensoren.

Hystereseeffekt Infolge von beweglichen Ladungsträgern, die sich in der Nähe des SWNT-Kanals befinden, weisen Kennlinien von CNFETs häufig Hysterese auf. Für CNFETs, die als chemische Sensoren betrieben werden, kann Hysterese die eindeutige Bestimmung der intrinsischen Schwellspannung ( $V_{th}$ ) beeinträchtigen. Diese wird häufig als Sensorausgangssignal verwendet, da diese eine direkte Information über die NO<sub>2</sub> induzierte Verschiebung der Fermienergie ( $E_F$ ) liefert. In dieser Arbeit zeigen wir, dass anstelle von kontinuierlichen Signalverläufen der Gatespannung ( $V_g$ ), gepulste  $V_g$  Signale mit Pulslängen im Bereich von ms verwendet werden können, um die Hysterese in Kennlinien von CNFETs während der Detektion von NO<sub>2</sub> praktisch vollständig zu unterdrücken. Mit gepulsten  $V_g$  Signalen können auch sehr kleine Verschiebungen von  $V_{th}$  aufgelöst werden und zudem wird der Messbereich des Sensors erweitert, dank der verbesserten Gatekopplung im Vergleich zum Betrieb mit kontinuierlichen  $V_g$  Signalen. Für die Diskussion der Messresultate ziehen wir ein Hysteresemodell bei, welches für die gepulsten  $V_g$  Signale angepasst wurde. Des Weiteren zeigen wir, dass gepulste  $V_g$  Signale auch dazu verwendet werden können, um CNFETs elektrisch zu initialisieren bevor eine Transistorkennlinie aufgenommen und  $V_{th}$  als Sensorsignal davon extrahiert wird. Die Initialisierung kann helfen, um die Zuverlässigkeit des Sensors zu erhöhen, speziell Im Bereich der Detektionsgrenze, wo nur kleine Verschiebungen von  $V_{th}$  auftreten.

Elektrische Initialisierung

Feuchte & Temperatur

Feuchte und Temperatur sind zwei äussere Einflüsse, welchen Sensoren in realen Anwendungen mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgesetzt sind. Wir präsentieren hier eine Untersuchung, welche zeigt, dass eine Vergrösserung der Hysterese in CNFET Kennlinien der dominante Effekte in Folge steigender Temperatur ( $300 \leq T \leq 390$  K) und Feuchte (relative Feuchte  $\leq 70$  %) ist. Weiter wird gezeigt, dass gepulste  $V_g$  Signale verwendet werden können, um die durch Feuchte und Temperatur induzierte Vergrösserung der Hysterese fast vollständig zu unterdrücken. Ein gepulstes  $V_g$  Signal, welches aus Pulsen wechselnder Polarität besteht, vermag die Hysterese besonders gut zu reduzieren, selbst bei der Verwendung relativ langer Pulszeiten ( $t_{high} = 50$  ms). Das Verhalten der CNFET Sensoren während NO<sub>2</sub> Detektion in moderat feuchten Bedingungen (40 % r.f.) ist dem Sensorverhalten in trockenen Bedingungen sehr ähnlich, mit vergleichbaren Detektionsgrenzen für NO<sub>2</sub>. In Bedingungen mit realtiver Feuchte über 70 %, können die CNFET NO<sub>2</sub> Sensoren nicht mehr betrieben werden. Sorgfältige Analyse der Messdaten lässt vermuten, dass auf der Chipoberfläche adsorbierte H<sub>2</sub>O Moleküle einen elektrisch leitfähigen Film zu formen beginnen, der den Mittelteil

des SWNT Kanals und die Si Gateelektrode elektrisch kurzschliesst. Wir schlagen mögliche Massnahmen vor, um den Sensorbetrieb auch in sehr feuchten Bedingungen zu ermöglichen.

Im letzten Teil dieser Arbeit widmen wir uns der Problematik, ein zeitabhängiges Sensorsignal zu definieren. Wir untersuchen drei verschiedene Strategien, um ein Sensorausgangssignal aus nacheinander aufgenommenen CNFET Kennlinien zu bilden. Alle drei Signale weisen grosse Fluktuationen auf, welche das Signal-zu-Rausch-Verhältnis stark vermindern. Analyse von CNFET Kennlinien, welche über eine Zeitdauer von 72 h im Abstand von 1 min aufgenommen wurden, zeigt, dass die Signalfuktuationen zufälliger Natur sind und meist in der Form von reinen Verschiebungen entlang der  $V_g$  Achse auftreten. Das Frequenzspektrum der Signalfuktuationen zeigt ein  $1/f$  Verhalten, was darauf hinweist, dass zu einem grossen Teil fluktuierende Ladungen in der Nähe des SWNT Kanals für den hohen Rauschpegel verantwortlich sind. Wir diskutieren und schlagen einige möglichen Strategien vor, um die Dichte von Ladungsfallen in unseren Sensoren zu reduzieren, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Die Resultate dieser Arbeit erweitern den aktuellen Stand der Technik von CNFET chemischen Sensoren. Zudem werden einige der noch vielen offenen Fragen beantwortet, die in der Entwicklung einer neuen Sensortechnologie geklärt werden müssen.

Sensorausgangssignal