

# GaN-basierte pH-Sensoren

Empfindlichkeit, Drift und Passivierungstechnologien

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und  
Informationstechnik der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Gabriel Kittler  
geboren am 02.05.1978 in Cottbus

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Oliver Ambacher  
Technische Universität Ilmenau

PD Dr. rer. nat. Andreas Schober  
Technische Universität Ilmenau

Dr. rer. nat. Martin Eickhoff  
Technische Universität München

Eingereicht am: 3. Juli 2007  
Verteidigt am: 22. Januar 2008

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2008000012

# Danksagung

Ich bedanke mich besonders bei Prof. Oliver Ambacher für die sehr gute Betreuung meiner Dissertation. Trotz vieler Aufgaben und Verpflichtungen als Fachgebietsleiter und Direktor des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN) hatte er immer ein offenes Ohr für Diskussionen und Fragen rund um die Nitride.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei den Kollegen, die mit mir direkt an den AlGaIn/GaN-Sensoren gearbeitet haben. Mein Dank geht an Benedikt Lübbers und an *meine* Studierenden Armin Spitznas, Clemens Geitz und Christian Hummel. Stefanie Linkohr und Stephan Maroldt danke ich für die Starthilfe bei den Simulationen und Irina Cimalla für anregende Gespräche und Tipps zum Thema Polyimid. Ein besonderer Dank geht an Dennis Wegener vom IPHT Jena für seine Unterstützung bei den Lipase-Messungen.

Vielen Dank an Katharina Lilienthal für die Unterstützung bei den Selektivitätsmessungen und an Chris Kremmin für die Arbeit mit den Brückenschaltungen der ersten Generation. Das tägliche Laborleben wäre ohne sie nur halb so schön gewesen: Danke an Maren Klett. Andreas Schober und Michael Gebinoga danke ich für die Horizonterweiterungen in Richtung Biologie und Chemie und Michael Fischer für die Unterstützung bei technologischen Fragestellungen.

Die ganzen Sensoren wären nie entstanden, wenn im Reinraum nicht die tatkräftige Unterstützung von Ilona Marquardt, Karin Friedel, Birgit Fischer und Gabi Harnisch gewesen wäre. Vielen Dank dafür. Für die *ätzende* (ICP) Arbeit danke ich Florentina Niebelschütz. Zur Prozessierung wäre es nicht gekommen, wenn das Wachstum nicht gelungen wäre. Deshalb vielen Dank an die Wachser Vadim Lebedev und Katja Tonisch. Danke an Karl-Heinz Drüe, Michael Hintz und Uwe Genatis für die Unterstützung bei den Dickschicht-Technologien, beim Bonden und die unzähligen Folienmasken.

Ein großes Dankeschön an die weiteren Mitarbeiter des Fachgebiets Nanotechnologie. Danke an Volker Cimalla und Jörg Pezoldt für kritisch-konstruktive Gespräche und Meinungen. Mein Dank geht an Thomas Stauden für die praktische Laborunterstützung, an Gernot Ecke für die AES-Messungen, an Jutta Uziel und Dietmar Schäfer für die Erfüllung von Sonderwünschen bei Prozessen und Aufbauten. Leider reicht der Platz an dieser Stelle nicht aus um allen Mitarbeitern des ZMN namentlich zu danken, die mich in der ein oder anderen Weise unterstützt haben. Euch allen ein herzliches Danke.

Ein Dank geht in die Schweiz an Markus Bernasconi, Philippe Ehrismann und Thomas Hösli für die gute Zusammenarbeit im Industrieprojekt.

Der Stiftung der Deutschen Wirtschaft danke ich für die ideelle und finanzielle Unterstützung meiner Promotion.

# Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Heterostrukturen aus Aluminium-Gallium-Nitrid (AlGaN) und Gallium-Nitrid (GaN) als pH-Sensoren prozessiert, charakterisiert und optimiert. Dabei werden Untersuchungen zur pH-Empfindlichkeit, zum Driftverhalten der Sensoren und zu Passivierungstechnologien für industrielle Applikationen durchgeführt.

Der pH-Wert ist ein bedeutender Parameter in verschiedenen Bereichen der Medizin, Pharmazie, Wissenschaft und Industrie. Vereinfacht ausgedrückt, beschreibt er die Konzentration von Hydronium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) in Lösungen. Standardmäßig wird der pH-Wert durch Messungen mit pH-sensitiven Glaselektroden durchgeführt. Seit Anfang der 70-iger Jahre gibt es ein weiteres Konzept der pH-Messung durch ionensensitive Feldeffekttransistoren (ISFETs) auf Silizium-Basis. Vorteil dieser Bauelemente ist die Miniaturisierbarkeit der Sensoren. Damit erschließen sich völlig neue Anwendungsgebiete besonders im Bereich der Medizintechnik zur Bestimmung von elektrophysiologischen Größen. Als nachteilig erweist sich die geringe chemische Stabilität der Sensoroberflächen und die damit verbundene geringe Langzeitstabilität und Drift.

pH-Sensoren aus AlGaN/GaN-Heterostrukturen bieten eine vorteilhafte Alternative zu den Si-basierten ISFETs auf Grund ihrer besonderen Materialeigenschaften. Bei diesen Materialien handelt es sich um direkte Halbleiter mit großer Bandlücke und hohen piezoelektrischen Konstanten. Auf Grund dieser Eigenschaften zeigen die GaN-basierten Heterostrukturen eine gute chemische Stabilität der Oberfläche und es kommt zur Ausbildung eines leitfähigen 2-dimensionalen Elektronengases (2DEG) innerhalb dieser Transistorstruktur. Diese AlGaN/GaN-Heterostrukturen konnten bereits als Sensoren für verschiedene chemische und biologische Systeme eingesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Optimierung der pH-Sensoren. Dabei stehen Untersuchungen der Empfindlichkeit und vor allem der Drift dieser Bauelemente im Vordergrund. Wechselnde Beleuchtungsverhältnisse, wie sie bei industriellen Applikationen auftreten, führen zu Driftphänomenen mit großen Zeitkonstanten. Die Reduzierung der Drift und die Erhöhung der Lichtunempfindlichkeit der Sensorstrukturen wird mit verschiedenen Lösungsansätzen und Verfahren bearbeitet. Dabei kommen sowohl technologische Optimierungen der Halbleiterstrukturen als auch Varianten der Verschaltung von mehreren Sensorelementen zum Einsatz. Als beste Möglichkeit der Reduzierung der Lichtabhängigkeit wurde eine Bias-Beleuchtung der Sensoren herausgearbeitet. Hierbei wird der Sensor kontinuierlich mit einer licht-emittierenden Diode spezifischer Wellenlänge beleuchtet.

Weiterhin werden in dieser Arbeit verschiedene Passivierungstechnologien untersucht und auf ihre Eignung bezüglich der chemischen Stabilität in industriellen Reinigungsprozessen untersucht. Im Rahmen dieser Experimente wurden Dickschichtverfahren zur Passivierung von GaN-basierten Sensoren mit Keramiken und Glasuren eingesetzt und weitere alternative Verfahren untersucht.

Ausgehend von einem AlGaIn/GaN-Einzelsensor konnte die Drift der Sensoren durch den Einsatz von Brücken- und Differenzschaltungen sowie einer Bias-Beleuchtung stark reduziert werden. Die Eignung der Sensoren für empfindliche pH-Bestimmungen biologischer Systeme wurde durch Messung einer enzymatischen Reaktion nachgewiesen. Auf Grund der optischen Transparenz der Sensoren im sichtbaren Wellenlängenbereich können zusätzlich neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. So kann die Bestimmung von Ionen- oder Molekülkonzentration elektrisch und parallel optisch über Fluoreszenzspektroskopie erfolgen.

In dieser Arbeit wird das große Potential des Materialsystems der Gruppe-III Nitride für pH-Messungen und biosensorische Anwendungen erschlossen sowie die Eigenschaften der Sensoren entscheidend optimiert.

# Abstract

In the presented work heterostructures of aluminum-gallium-nitride (AlGaN) and gallium-nitride (GaN) are processed, characterized and optimized as pH-sensors. Experimental research concerning pH-sensitivity and drift of sensors were performed and different passivation technologies for industrial applications were investigated.

The pH-value is a crucial parameter in different fields of application, e. g. in medical and pharmaceutical science, laboratory research, and industry. Simplified the pH-value describes the concentration of hydronium-ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) in solutions. Conventionally the value is measured by a pH-gläselektrode. Since 1970 there is a new approach in measuring pH-value using a silicon based ion-sensitive field effect transistor (ISFET). The huge advantage of such devices is the possibility of miniaturization. For this reason completely new areas of applications appeared, e. g. in the field of medical technology the measurement of electrophysiological values is possible. But these devices have also some disadvantages e. g. the low chemical stability of the sensor surface and therefore a limited long-time stability of the sensor signal.

pH-sensors based on AlGaN/GaN-heterostructures offer a promising alternative to these Si-based ISFETs, because of their outstanding material properties. AlGaN and GaN are direct wide band gap semiconductors with high piezoelectric constants. These heterostructures exhibit a good chemical surface stability and a two-dimensional electron gas (2DEG) induced by gradients in spontaneous and piezoelectric polarization. In different publications these sensor structures were used for measuring different chemical and biological systems.

The presented dissertation describes the characterization and optimization of GaN-based pH-sensors. The work is focused on the description of pH-sensitivity and drift. Variation of illumination, as it is usual in industrial applications, leads to drift phenomena with high time constants. The decrease of drift was investigated using different methods. Technological optimization of the semiconductor structures as well as different circuits using two or four pH-sensors were used to improve device performance. The best solution is a continuous illumination of the sensor with a light-emitting diode of specific wavelength.

Furthermore different passivation technologies were developed concerning their chemical stability in industrial cleaning processes. For the experiments thick-film hybrid technologies were used to passivate GaN-based sensors by ceramics or overglazes. In addition passivations by polymers were investigated.

Starting with a single AlGaN/GaN-sensor the drift was decreased by using a bridge- or difference circuit as well as by continuous illumination. The applicability of GaN-based sensors for sensitive pH-measurements was proven by monitoring an enzymatic reaction. The optical transparency of the sensors enables a combined

electrical and optical monitoring of biological reactions.

In this work the high potential of the GaN-based pH-sensors is proven and their use as an alternative material system for pH-measurements and biosensing is demonstrated.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>pH-Wert und pH-Messtechniken</b>	<b>4</b>
2.1	Der pH-Wert und seine Bedeutung . . . . .	4
2.2	Elektrochemische Grundlagen . . . . .	8
2.2.1	Eigenschaften von Elektrolyt-Lösungen . . . . .	8
2.2.2	Chemisches und elektrochemisches Potential . . . . .	11
2.2.3	Elektrolytische Doppelschicht an Phasengrenzen . . . . .	14
2.2.4	Referenzelektroden . . . . .	18
2.3	pH-Messtechniken . . . . .	19
2.3.1	pH-Glaselektroden . . . . .	19
2.3.2	Ionen-sensitive Feldeffekttransistoren . . . . .	23
<b>3</b>	<b>AlGaN/GaN-Heterostrukturen für sensorische Anwendungen</b>	<b>26</b>
3.1	Gruppe-III Nitride und ihre Eigenschaften . . . . .	26
3.2	GaN-basierende ISFETs . . . . .	31
3.2.1	Funktionsweise des pH-Sensors . . . . .	31
3.2.2	MOSFET vs. ISFET . . . . .	38
3.3	Sensorapplikationen mit GaN-basierten Heterostrukturen . . . . .	40
3.3.1	pH-Messungen . . . . .	41
3.3.2	Messung von Ionen-, Polymer- und Substratkonzentrationen sowie Zellaktionspotentialen . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Herstellung von GaN-basierten pH-Sensoren</b>	<b>46</b>
4.1	Wachstum der Heterostrukturen . . . . .	46
4.1.1	Molekularstrahlepitaxie . . . . .	48
4.1.2	Metall-organische Gasphasenepitaxie . . . . .	49
4.2	Prozessierung . . . . .	51
4.2.1	Photolithographie . . . . .	52
4.2.2	Mesa-Ätzen . . . . .	53
4.2.3	Metallisierung . . . . .	54
4.2.4	Passivierung . . . . .	55
4.2.5	Verkapselung . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Charakterisierung von pH-Sensoren</b>	<b>63</b>
5.1	Kapazitäts-Spannungs-Messungen . . . . .	63
5.2	Hall-Messungen . . . . .	66

## *Inhaltsverzeichnis*

5.3	pH-Messungen . . . . .	69
5.3.1	Spezifikationen und Anforderungen von pH-Sensoren in der Lebensmittelindustrie . . . . .	70
5.3.2	pH-Sensitivität . . . . .	70
5.3.3	Arbeitspunkteinstellung . . . . .	74
5.3.4	Selektivität . . . . .	74
5.3.5	Drift und Reproduzierbarkeit . . . . .	76
5.3.6	Rauschen . . . . .	77
5.3.7	Temperaturabhängigkeit . . . . .	77
5.4	Untersuchungen zur chemischen Stabilität der Sensoroberfläche . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Lichtempfindlichkeit der pH-Sensoren</b>	<b>84</b>
6.1	Einfluss von Licht auf Halbleiterbauelemente . . . . .	84
6.2	Ursachen für die hohe Zeitkonstante der Lichtabhängigkeit bei Gruppe- III Nitriden . . . . .	86
6.3	MBE/MOCVD-Sensoren im Vergleich . . . . .	90
6.4	Verfahren zur Reduzierung der Lichtempfindlichkeit . . . . .	91
6.4.1	Silizium-Dotierung . . . . .	92
6.4.2	Brückenschaltungen . . . . .	94
6.4.3	Differenzschaltungen . . . . .	102
6.4.4	Kontinuierliche Beleuchtung der pH-Sensoren . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Messungen enzymatischer Reaktionen</b>	<b>109</b>
7.1	Lipase-Reaktion . . . . .	109
7.2	Messungen mit GaN-basierten pH-Sensoren . . . . .	110
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>114</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Dissoziation von NaCl . . . . .	9
2.2	Entstehen einer Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt	12
2.3	Schematische Darstellung der EMK. . . . .	15
2.4	Starre Doppelschicht und Potentialverlauf. . . . .	17
2.5	Starre Doppelschicht und Potentialverlauf (Gouy-Chapmann). . . . .	17
2.6	pH-Glaselektroden: Schema und Photographie . . . . .	20
2.7	Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Glasmembran . . . . .	21
2.8	Potentiale an einer Glasmembran. . . . .	22
3.1	Bandlücke vs. Gitterkonstante für ausgewählte Halbleiter . . . . .	27
3.2	Bandgap-Bowing von AlGaN . . . . .	28
3.3	Polarisationen in Heterostrukturen . . . . .	29
3.4	Verlauf der Leitungsbandkante in einer AlGaN/GaN-Heterostruktur. .	31
3.5	Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte vom Al-Gehalt und der Barrierendicke . . . . .	32
3.6	Schematische Darstellung eines pH-Sensors . . . . .	33
3.7	AES-Tiefenprofil einer pH-Sensorstruktur . . . . .	34
3.8	Oberflächenveränderungen in Abhängigkeit vom pH-Wert . . . . .	35
3.9	Potentialverlauf in einem pH-Sensor in Abhängigkeit vom pH-Wert. .	36
3.10	Verlauf der Leitungsbandkante in einer pH-Sensorstruktur bei verschiedenen pH-Werten. . . . .	36
3.11	Ladungsträgerkonzentration des pH-Sensors in Abhängigkeit vom pH-Wert. . . . .	37
3.12	Abhängigkeit des Drain-Source-Stroms vom pH-Wert. . . . .	37
3.13	Schematischer Aufbau zur pH-Messung mit einem ISFET. . . . .	39
3.14	Übertragungskennlinien eines Si- und eines GaN-basierten ISFETs. .	40
3.15	Veränderungen des Drain-Source-Stroms durch polare Flüssigkeiten .	41
3.16	pH-Messungen mit GaN-basierten Strukturen . . . . .	42
3.17	Sensorsignal bei Messung der Penicillin-Konzentration und des Zellaktionspotentials. . . . .	45
4.1	Ausrichtung des Nitridkristalls beim Aufwachsen auf Saphir . . . . .	47
4.2	Schema einer MBE-Anlage . . . . .	49
4.3	Photographie und Schema einer MOCVD-Anlage . . . . .	50
4.4	Folienmaske für die Photolithographie . . . . .	52
4.5	Mesa-Struktur nach Plasma-Ätzung . . . . .	53
4.6	Metallisierung der Wafer . . . . .	54

## Abbildungsverzeichnis

4.7	FC-Passivierung und Kontaktwinkel von Wasser auf FC-Schichten . . .	57
4.8	Passivierung mit Lötstoplack . . . . .	58
4.9	Passivierung mit Polyimid . . . . .	59
4.10	Sensoren mit Keramik- und Glasur-Passivierungen . . . . .	60
4.11	CIP-stabiler Peek-Aufbau zur Sensoraufnahme . . . . .	61
4.12	Verkapselung der Sensoren mit Silikon . . . . .	62
5.1	Graphische Ergebnisse einer CV-Messung. . . . .	65
5.2	Ladungsträgerverteilung in einer Heterostruktur. . . . .	66
5.3	Einfluss von $d$ und $x$ auf die CV-Kurven. . . . .	67
5.4	Hall-Effekt. . . . .	68
5.5	Hall-Struktur, Hall-Messplatz. . . . .	69
5.6	Übertragungskennlinien bei definierten pH-Werten. . . . .	71
5.7	Abhängigkeit des Kanalstroms von dem pH-Wert. . . . .	73
5.8	Linearität des Messsignals. . . . .	73
5.9	Ionen-Querempfindlichkeit der GaN-basierten pH-Sensoren. . . . .	75
5.10	Drift des Sensors während einer Messreihe. . . . .	76
5.11	Vergleich der Reproduzierbarkeit verschiedener Sensoren. . . . .	77
5.12	Rauschen des Sensorsignals. . . . .	78
5.13	Temperaturabhängigkeit von pH-Sensoren. . . . .	79
5.14	Stufenversetzung und Burgers-Vektor. . . . .	80
5.15	6-eckige Ätzstrukturen mit dazugehörigem Tiefenprofil. . . . .	80
5.16	Anätzen von Defekten bei Nitridschichten. . . . .	81
5.17	Ätzdefekt auf einem HVPE GaN-Template. . . . .	82
5.18	CIP-Tests an Si-ISFETs. . . . .	82
5.19	CIP-Test an Heterostrukturen auf SiC. . . . .	83
6.1	Generations- und Rekombinationsprozesse. . . . .	85
6.2	PPC-Effekt beim Abklingen des Stroms. . . . .	87
6.3	Fit einer Messkurve durch eine gestreckte Exponentialfunktion. . . . .	88
6.4	Modell der makroskopischen Potentialfluktuation. . . . .	90
6.5	PPC-Vergleich von MBE- und MOCVD-Proben. . . . .	91
6.6	AlGaIn/GaN-Heterostrukturen mit Si-Dotierungsbereichen. . . . .	93
6.7	Vergleich Hell-Dunkel-Messungen Si-dotierter Sensoren. . . . .	94
6.8	Vergleich der Spektren zwischen Sonnensimulator und Norm CIE No85 und dem Hell-Dunkel-Verhalten bei unterschiedlichen Beleuch- tungen. . . . .	95
6.9	Wheatstone pH-Messbrücke. . . . .	97
6.10	pH- und Hell-Dunkel-Messung mit Brückenschaltung. . . . .	98
6.11	Schema der Wheatstone-Messbrücke mit Parallelwiderständen. . . . .	100
6.12	Messergebnisse mit einer abgeglichenen Brückenschaltung. . . . .	101
6.13	Vergleich des zeitlichen Stromverlaufs und des Absorptionsverhaltens eines aktiven und eines passivierten Sensors. . . . .	101
6.14	Zeitlicher Verlauf des Differenzstroms bei pH-Änderungen der Lösung. . . . .	103

## Abbildungsverzeichnis

6.15	Zeitlicher Verlauf des Differenzstroms bei einer Hell-Dunkel-Messung.	104
6.16	Sensorsignal eines kontinuierlichen UV-beleuchteten Transistors. . . . .	105
6.17	Hell-Dunkel-Messung mit kontinuierlicher LED-Beleuchtung. . . . .	106
6.18	Stromänderung bei Lichtvariation. . . . .	107
6.19	Konzepte zur Integration von LED- und Sensorstruktur. . . . .	108
7.1	Darstellung der Lipase-Reaktion . . . . .	110
7.2	Lipase-Messaufbau und Kalibriermessungen . . . . .	111
7.3	pH-Wert-Messungen bei unterschiedlichen Enzymkonzentrationen . . . . .	112

# Tabellenverzeichnis

2.1	pH-Werte im Alltag . . . . .	6
4.1	Übersicht der Gitterkonstanten und -fehlanpassung sowie der thermischen Ausdehnungskoeffizienten . . . . .	48
4.2	Parameterübersicht des Temperprozesses . . . . .	55
5.1	Querempfindlichkeit des pH-Sensors . . . . .	75
6.1	Parameter der gestreckten Exponentialfunktionen . . . . .	88
6.2	Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen bei Si-dotierten Strukturen. . . . .	93
6.3	Spezifikationen der LEDs . . . . .	104

# Abkürzungen und Symbole

2DEG	2-dimensionales Elektronengas
$a$	Abstand, Gitterkonstante in der Basalebene
$a_0$	Gitterkonstante in der Basalebene (unverspannte Schicht)
$A_{Hg}$	Fläche des Quecksilberkontakts
$a_i$	Aktivität
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
Ag	Silber
AgCl	Silberchlorid
AlGaN	Aluminium-Gallium-Nitrid
AlN	Aluminium-Nitrid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Saphir
$b$	Bowing-Parameter
$B_0$	Differenz zwischen Dunkelstrom und Sättigungsstrom unter Beleuchtung
$\vec{B}$	magnetische Flussdichte
$c$	Gitterkonstante in Richtung der c-Achse
$c_0$	Gitterkonstante in Richtung der c-Achse (unverspannte Schicht)
$C$	Kapazität
$C'$	flächenbezogene Kapazität
$C_{13}, C_{33}$	elastische Konstanten
$c_i$	Konzentration
CHEMFET	Chemischer Feldeffekttransistor
CIP	Clean-in-Place/-Process
CV	Kapazitäts-Spannungs-Messung
$d_{2DEG}$	Abstand des 2DEG von der Oberfläche
$d_{Barriere}$	Dicke der AlGaN-Barriere
$d_{CV}$	Dicke der AlGaN-Barriere (aus der CV-Messung)
DI-Wasser	deionisiertes Wasser
$e$	Elementarladung
$e_{31}, e_{33}$	piezoelektrische Konstanten
$E_{Ref}$	Potential der Referenzelektrode
$E_0$	elektromotorische Kraft
$E_F$	Fermi-Energie
$E_G$	Bandlücke

## Tabellenverzeichnis

$\vec{E}$	elektrisches Feld
$\Delta E_C$	Leitungsbandkanten-Offset
EMK	elektromotorische Kraft
ENFET	Enzym-Feldeffekttransistor
$F$	Faraday-Konstante
$F_c$	Coulombkraft
$\vec{F}_L$	Lorentz-Kraft
$f_{misfit}$	Misfit-Parameter
$f_i$	Aktivitätskoeffizient
FC	Fluor-Kohlenstoff
$G$	Freie Enthalpie/Gibbs Energie
G	Generationsrate
GaN	Gallium-Nitrid
$g_m$	Steilheit des Transistors
$H_3O^+$	Hydronium-Ion
HD	Hell-Dunkel-Messung
HEMT	High-Electron-Mobility-Transistor
HHS	Haber-Haugaard-Schicht
HVPE	Hydrid Gasphasenepitaxie
$I$	Strom
$I_{Diff}$	Differenzstrom
$I_{DS}$	Drain-Source-Strom
$\Delta I_{DS}$	Änderung des Drain-Source-Stroms
$I_{Ref}$	Leckstrom zwischen Source-Kontakt und Referenzelektrode
$I_0$	Dunkelstrom
$\Delta I_{pH}$	Stromänderung durch pH-Wertänderung
$\Delta I_{PPC}$	Stromänderung durch Änderung der Beleuchtungsverhältnisse
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasmaätzen
IMFET	Immuno-Feldeffekttransistor
InN	Indiumnitrid
ISFET	Ionen-sensitiver/-selektiver Feldeffekttransistor
$K_a$	Säure-Dissoziations-Konstante
$K_b$	Base-Assoziations-Konstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$K_w$	Ionenprodukt des Wasser
$L$	Gatelänge
LED	Licht-emittierende Diode
$m^*$	effektive Masse
MBE	Molekularstrahlepitaxie

## Tabellenverzeichnis

MOCVD	metall-organische Gasphasenepitaxie
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor
$n$	Ladungsträgerkonzentration
$N$	Ladungsträgerkonzentration
$n_{2DEG}$	Flächenladungsträger-Konzentration des 2DEGs
$n_i$	Stoffmenge
$n_s$	Flächenladungsträgerdichte
$\Delta n_s$	Änderung der Flächenladungsträgerdichte
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
$\text{OH}^-$	Hydroxid-Ion
$p$	Druck
$P_{pe}$	piezoelektrische Polarisierung
$P_{sp}$	spontane Polarisierung
pH	lat.: potentia hydrogenii (Kraft des Wasserstoffs)
$\Delta pH_{PPC}$	äquivalente pH-Änderung
PPC	Persistenter Photostrom / Persistente Photoleitfähigkeit
$Q$	Ladung
$r$	Abstand
$R$	allgemeine Gaskonstante, Rekombinationsrate
$R$	Widerstand
$\Delta R$	Widerstandsänderung
$R'$	flächenbezogener Schichtwiderstand
$R_p$	Parallelwiderstand
$R_{ges}$	Gesamtwiderstand
$R_H$	Hall-Konstante
$R'_H$	flächenbezogene Hall-Konstante
RBL	Raumbeleuchtung
REFET	Referenz Feldeffekttransistor
RHEED	Elektronenbeugung im streifenden Einfall
RIE	Reaktives Ionen Ätzen
$S_{pH}$	pH-Empfindlichkeit
$S_I$	pH-Empfindlichkeit auf $I_{DS}$ bezogen
$S_{pH_{Br}}$	pH-Empfindlichkeit der Brückenspannung
SiC	Siliziumkarbid
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
TLM	Transmission-line-modell
TMA	Trimethylaluminium
$U$	Spannung

## Tabellenverzeichnis

$U_{Br}$	Brückenspannung
$\Delta U_{BrPPC}$	Änderung der Brückenspannung durch den PPC
$U_{DS}$	Drain-Source-Spannung
$U_H$	Hall-Spannung
$U_{Ref}$	Spannung der Referenzelektrode (Gatespannung)
$U_{Sp}$	Speisespannung
$U_{th}$	Schwellspannung
UHV	Ultra-Hochvakuum
UV	ultra-violett
$v_{th}$	Geschwindigkeit der Elektronen durch thermische Energie
$\vec{v}$	Geschwindigkeit
$W$	Gateweite
$x$	Ortsvariabel, Aluminium-Anteil im AlGaN
$z$	Ionenwertigkeit, Ortsvariabel
$\underline{Z}$	komplexe Impedanz
$\beta$	Verstärkungsfaktor
$\beta_{PPC}$	Abklingkoeffizient
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_r$	Dielektrizitätszahl
$\kappa$	Dicke der Diffusen Doppelschicht
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Beweglichkeit
$\mu^*$	elektrochemisches Potential
$\mu_H$	Hall-Beweglichkeit
$\mu_i$	chemisches Potential
$\varphi$	Potential
$\varphi_S$	Oberflächen-Potential
$\varphi_{00}$	Standard- oder Normalpotential
$\Delta\varphi$	Galvani-Spannung
$\Delta\varphi_{00}$	Standard-Galvani-Spannung
$\Delta\varphi_0$	Galvani-Spannung im Gleichgewichtsfall
$\phi_b$	Schottky-Barrierenhöhe
$\Phi_{M,Si}$	Austrittsarbeit Metall/Silizium
$\Phi_f$	Fermi-Potential
$\sigma$	Polarisationsladung
$\sigma_{tr}$	Einfangquerschnitt
$\tau$	Zeitkonstante
$\varrho$	Raumladungsdichte, spezifischer Widerstand
$\vartheta$	Temperatur



## *Tabellenverzeichnis*

- $\xi$  Ortsvariabel
- $\zeta$  Zeta-Potential

# 1 Einleitung

Mit der Vorstellung eines Ionen-sensitiven bzw. Ionen-selektiven Feldeffekttransistors (ISFET) im Jahr 1970 durch Piet Bergveld [1] begann eine Epoche der Forschung in der Optimierung und Beschreibung dieser neuartigen Bauelemente. Ausgehend von den weit entwickelten und gut verstandenen Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistoren (MOSFETs) aus Silizium versprachen sie eine fundamentale Erweiterung der messtechnischen Möglichkeiten im elektro-physiologischen Anwendungsbereich [2] durch die mögliche Miniaturisierbarkeit. Aus diesem Grund wurden sämtliche Ionen-sensitiven Transistoren zu Beginn auf Silizium-Basis hergestellt und viele Veröffentlichungen erschienen in biomedizinischen Fachjournalen. Das große technologische und physikalische Wissen über Silizium und die Möglichkeit der Integration von Sensorelementen und Auswertungs elektronik waren sowohl Grundlage als auch Hoffnung für eine schnelle und erfolgreiche Entwicklung dieser ISFETs.

Allerdings zeigten sich schon bald erste Schwierigkeiten hinsichtlich der elektrischen Drift, chemischen Stabilität, Lichtabhängigkeit und Querempfindlichkeit dieser Bauelemente. Während man Drift- und Lichtabhängigkeits-Phänomene durch elektronische Schaltungen und technologische Maßnahmen versuchte in den Griff zu bekommen, stellt die geringe chemische Stabilität von Silizium-basierten ISFETs in aggressiven Umgebungen bis heute noch einen Nachteil dieser Transistoren dar. Ein weiteres Hindernis für die Entwicklung von miniaturisierten ISFETs ist die Integration der notwendigen Referenzelektrode. Einige technologische Lösungsstrategien wurden vorgestellt, dennoch ist es dieser Punkt, der die weitere Entwicklung und das Erschließen neuer Anwendungsbereiche seit mittlerweile Jahrzehnten behindert.

In dieser Arbeit wird der Einsatz eines anderen Materialsystems experimentell untersucht, um einige der Nachteile von Silizium zu umgehen. Bei diesem Materialsystem handelt es sich um die Gruppe-III Nitride. Sie ziehen seit mittlerweile 10 Jahren die besondere Aufmerksamkeit unzähliger Forschungsgruppen weltweit auf sich und etliche Bauelemente basierend auf diesem Materialsystem sind bereits kommerziell erhältlich. Besonders im Bereich der Optoelektronik eroberte sich dieses Materialsystem große Anwendungsfelder. So basieren sämtliche blauen, weißen und UV-LEDs auf diesem Materialsystem.

Epitaktisch hergestellte Schichten aus Gallium-Nitrid (GaN) und Aluminium-Gallium-Nitrid (AlGaN) besitzen auf Grund ihrer starken kovalenten Bindungen eine hohe chemische Stabilität. Gleichzeitig lassen sich aus AlGaN/GaN-Heterostrukturen ohne zusätzliche Dotierungsschritte Transistoren mit zwei-dimensionalen Elektronengasen (2DEG) als leitfähige Kanäle herstellen. Diese Transistoren zeichnen sich durch hohe Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten aus und werden deshalb High-Electron-Mobility-Transistors (HEMT) genannt. Diese Bauelemente bilden die

## 1 Einleitung

Grundlage für den Einsatz als pH-Sensoren, wie sie in dieser Arbeit charakterisiert und optimiert werden. Dabei liegt ein besonderer Schwerpunkt auf der Reduzierung der Lichtabhängigkeit der Bauelemente, die auf Grund der breiteren verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband im Gegensatz zu Silizium stärker ausgeprägt ist.

Ein weiterer Vorteil dieser GaN-basierten pH-Sensoren ist die optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich. Damit können sie prinzipiell für simultane optische und elektrische Messungen eingesetzt werden und es können Untersuchungen mit einem Invers-Mikroskop in der Biotechnologie und Biochemie durchgeführt werden. Ein Vorteil, den kein anderes Materialsystem zur Zeit bieten kann.

GaN-basierte Sensoren zur Detektion von Ionen, zur Messung von biochemischen Reaktionen und für Anwendungen im biotechnologischen Bereich werden weltweit hauptsächlich von vier Forschungsgruppen untersucht. In den Vereinigten Staaten arbeitet die Gruppe von S. P. Pearton der University of Florida an GaN-basierten Dioden und Transistoren für Gas-, Druck-, chemische und biologische Sensoren. In Griechenland beschäftigen sich die Wissenschaftler um N. A. Chaniotakis und A. Georgakilas von der University of Crete mit Bauelementen aus Gruppe-III-Nitriden zur potentiometrischen Detektion von Anionen. Weitere Arbeiten werden in der Gruppe von M. Eickhoff und M. Stutzmann am Walter-Schottky Institut der Technischen Universität München durchgeführt. Im Fachgebiet Nanotechnologie der Technischen Universität Ilmenau wird unter Leitung von O. Ambacher seit einigen Jahren ebenfalls an dieser Thematik geforscht. Diese dort entstandene und vorliegende Arbeit gibt einen Einblick in die Entwicklung und Optimierung von GaN-basierten pH-Sensoren. Mittlerweile entdecken auch andere Gruppen dieses attraktive Materialsystem für biosensorische Anwendungen und forschen daran. Im Einzelnen wird diesbezüglich an den entsprechenden Stellen der Arbeit eingegangen.

In allen Veröffentlichungen geht es dabei um die Demonstration des Funktionsprinzips der Sensorstrukturen. Weiterführende Arbeiten zur Optimierung der Strukturen werden zwar empfohlen, aber nicht beschrieben. Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Optimierung der GaN-basierten Sensorik liefern.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wird zunächst die Definition des pH-Werts und seine Bedeutung vorgestellt. Weiterhin werden die elektrochemischen Grundlagen für das Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt vermittelt. Dazu zählt das Verständnis des chemischen und elektrochemischen Potentials und die Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht an Phasengrenzen. In einem weiteren Abschnitt werden die momentan verfügbaren pH-Messtechniken mit Schwerpunkt auf pH-Glaselektroden und ionen-sensitiven Feldeffekttransistoren vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride vorgestellt. In einem Abschnitt wird ein Vergleich der mathematischen Beschreibung des Verhaltens von MOSFETs und ISFETs vorgenommen, bevor verschiedene Anwendungsgebiete für GaN-basierte Sensorbauelemente vorgestellt werden und ein Überblick über den Stand der aktuellen Wissenschaft gegeben wird.

Kapitel 4 beschreibt die Herstellung der AlGaIn/GaN-Heterostrukturen mittels

## 1 Einleitung

Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Metall-organischer Gasphasenabscheidung (MOCVD). Des Weiteren werden technologische Aspekte der Prozessierung von pH-Sensoren vorgestellt. Schwerpunkt dieses Kapitels bilden dabei die verschiedenen Passivierungsvarianten, die untersucht worden sind, um die metallischen Kontakte auf den Sensoren vor unkontrollierten elektrochemischen Reaktionen zu schützen.

Im folgenden 5. Kapitel wird die Charakterisierung der hergestellten GaN-basierten pH-Sensoren vorgestellt. Das Kapitel gliedert sich in Verfahren, die sich auf die Charakterisierung der gewachsenen Heterostrukturen und der fertigen pH-Sensoren konzentrieren. Sowohl wichtige Sensorkenngrößen als auch das Anforderungsprofil an Sensoren für spezielle industrielle Applikationen werden beschrieben. Ein Abschnitt beschäftigt sich mit der chemischen Stabilität von GaN-Oberflächen, die besonders für industrielle Applikationen von Bedeutung ist.

Das 6. Kapitel bildet einen weiteren Schwerpunkt der experimentellen Arbeit. Durch die breite verbotene Zone von GaN und AlGa<sub>N</sub> können sich zahlreiche Defekte in der Mitte dieses Bereichs ausbilden, die als Traps für Ladungsträger wirken können und das zeitliche Verhalten der Transistoren unter Beleuchtung beeinflussen. Dieser Aspekt wird untersucht und verschiedene Verfahren zur Reduzierung der licht-induzierten Drift vorgestellt und diskutiert. Dabei wird auch ein Vergleich des licht-abhängigen Verhaltens von MBE- und MOCVD-Proben vorgenommen.

Im anschließenden 7. Kapitel werden Ergebnisse von kontinuierlichen pH-Messungen bei enzymatischen Reaktionen mit den AlGa<sub>N</sub>/GaN-Sensoren vorgestellt. Der erfolgreiche Einsatz dieser Sensoren bei pH-Messungen eines Flüssigkeitsvolumen von 35  $\mu\text{L}$  kann gezeigt werden.

Das Kapitel 8 fasst die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammen und zeigt Perspektiven für weiterführende Arbeiten, denn wie der Leser dieser Arbeit feststellen wird, gibt es auf dem Gebiet der ISFETs zahlreiche *Baustellen*, die noch bearbeitet werden müssen. Diese Arbeit will dazu ihren Beitrag leisten.

# 2 pH-Wert und pH-Messtechniken

In diesem Kapitel werden grundlegende Informationen zum pH-Wert und zur pH-Messung gegeben. Zum einen wird damit die vielseitige Bedeutung des pH-Werts im alltäglichen Leben und in speziellen Anwendungsgebieten deutlich und zum anderen sind diese Informationen Grundlagen für das tiefere Verständnis der Wirkungsweise der GaN-basierenden Sensoren, deren Charakterisierung und Optimierung den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden.

Am Anfang dieses Kapitels werden die Definition des pH-Werts und einige grundlegende Informationen und Zusammenhänge zur Elektrochemie gegeben. Anschließend werden verschiedene Messtechniken zur Bestimmung des pH-Werts vorgestellt.

## 2.1 Der pH-Wert und seine Bedeutung

Da der pH-Wert und seine Bestimmung von großer Bedeutung im medizinischen und pharmazeutischen Bereich, in der Lebensmittelindustrie und auch im alltäglichen Leben ist, werden in den nächsten Abschnitten die Definition des pH-Werts und die historische Entwicklung dieser Definition erläutert.

Allgemein ist der pH-Wert ein Maß für die Konzentration von Hydronium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) in einer Lösung. Um diese vereinfachte Definition besser verstehen zu können, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Säure-Base-Theorie gegeben werden, die eine Hilfe beim Verständnis der Definition und des komplexen Themas pH-Wert im Allgemeinen ist. Grundlage für die nachfolgenden Betrachtungen sind verschiedene Abschnitte aus Grundlagen- und Lehrbüchern [3–10].

Bereits im 16. Jahrhundert beobachtete der Alchemist Leonard Thurneysser die unterschiedliche Verfärbung von Veilchensaft mit Schwefelsäure. Der Veilchensaft als erster Indikator des pH-Werts wurde noch lange Zeit zur Bestimmung und Charakterisierung von Säuren verwendet. Ursache der pH-abhängigen Verfärbung sind Anthocyane. Damit sind weitverbreitete Blütenfarbstoffe gemeint. Ende des 19. Jahrhunderts begann mit der Einführung der Ionentheorie durch Svante Arrhenius [11] die moderne Betrachtungsweise der Säuren und Basen. Aus Leitfähigkeitsmessungen schloss er auf die Dissoziation der im Wasser gelösten Elektrolyte in entgegengesetzt geladene Ionen. Die Arrhenius'sche Theorie wurde durch Leitfähigkeitsmessungen in Verdünnungsreihen bestätigt. Nach dieser Theorie sind Säuren also Stoffe, die bei der Dissoziation Hydronium-Ionen bilden. Beschrieben wird diese Dissoziation durch

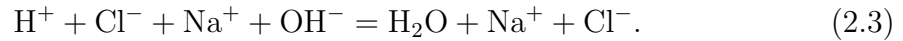


## 2 pH-Wert und pH-Messtechniken

Salzsäure (HCl) verhält sich zum Beispiel entsprechend dieser Definition. Basen sind dagegen Stoffe, die bei der Dissoziation Hydroxid-Ionen bilden, wie es folgende Gleichung beschreibt

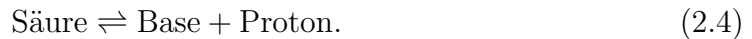


Eine Neutralisation ist deshalb die Bildung von Wasser aus Hydronium- und Hydroxid-Ionen, ohne dass die anderen Ionen beteiligt sind. Ein Beispiel zeigt folgende Reaktionsgleichung



Bestätigt wurden diese Theorien durch die Bestimmung der Neutralisationswärme von starken und mittelstarken Säuren bzw. Basen. Die Neutralisationswärme liegt für alle Reaktionen nahezu unabhängig von der Ionenart bei etwa 57,3 J/mol.

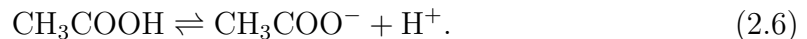
Johann Nicolaus Brønstedt beschrieb 1923 Säuren und Basen allgemeiner als Teilchen, die zu einer Abspaltung bzw. Anlagerung von Hydronium-Ionen fähig sind, also:



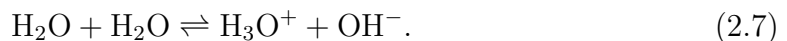
Säure bezeichnet man daher auch als Protonendonator, während die Base als Protonenakzeptor beschrieben wird. Mit dieser erweiterten Säure-Base-Theorie war man nicht mehr auf wässrige Lösungen beschränkt, wie es nach Arrhenius galt, so dass man auch die Gleichung



mit der Säure-Base-Theorie beschreiben konnte. Außerdem konnten so nun auch Ionen Säure oder Base sein, z. B.



Säuren und Basen, die sich nur um ein Wasserstoff-Ion unterscheiden, werden als korrespondierende Säure-Base-Paare bezeichnet. Wenn ein Teilchen Hydronium-Ionen sowohl aufnehmen als auch abgeben kann, spricht man von einem Ampholyten. Der bekannteste Vertreter der amphoteren Stoffe ist Wasser, da es sowohl die Bildung von Hydronium- als auch die Bildung von Hydroxid-Ionen ermöglicht, wie es die folgende Reaktionsgleichung zeigt:



Der pH-Wert einer Lösung ist exakt definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der Hydronium-Ionen, wie es durch die Gleichung

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2.8)$$

ausgedrückt wird. Im allgemeinen wird der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration der Hydronium-Ionen angenommen. Das gilt aber nur

## 2 pH-Wert und pH-Messtechniken

Lösung	pH-Wert	Lösung	pH-Wert
Batteriesäure	-0,5	Kaffee	5,0
Magensäure	1...2	Mineralwasser	6,0
Zitronensaft	2,3	Frische Milch	6,5
Cola	2...3	Speichel	6,5...7,4
Speiseessig	3,1	Reines Wasser	7,0
Apfelsaft	3,5	Blut	7,34...7,45
Wein	4	Meerwasser	8,1
Saure Milch	4,5	Seifenlauge	9...10
Bier	4,7	Beton	12,6

Tabelle 2.1: Übersicht von pH-Werten alltäglicher Lösungen.

für verdünnte wässrige Lösungen. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität  $a_i$  einer Ionensorte  $i$  und der Konzentration  $c_i$  wird durch den Aktivitätskoeffizienten  $f$  gemäß der Gleichung

$$a_i = f_i c_i \quad (2.9)$$

beschrieben und wurde von G. N. Lewis 1907 als empirische Größe eingeführt und später von Debye und Hückel physikalisch bestätigt. Befindet sich ein Ion in einer Lösung endlicher Verdünnung, so sammelt sich um dieses Ion eine „Wolke“ von vorzugsweise entgegengesetzt geladenen Ionen. Bevor ein solches Ion reagieren kann, muss es diese Hülle abstreifen. Dieser Vorgang erfordert eine gewisse Energie, die der eigentlichen Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Das Ion ist also in Bezug auf Umsetzung weniger aktiv als ein in einer idealen Lösung isoliert vorliegendes Ion. Der Reaktivitätsverlust nimmt mit steigender Dichte der Ionenwolke zu, d. h. je höher die Konzentration  $c_i$ , desto geringer ist die Aktivität  $a_i$ . Der Aktivitätskoeffizient beträgt für verdünnte Lösungen mit geringen interionischen Wechselwirkungen in etwa 1 und nimmt mit steigender Konzentration ab. Deshalb kann man für verdünnte Lösungen den pH-Wert auch nach der Gleichung

$$\text{pH} = -\log c_{H_3O^+} \quad (2.10)$$

definieren. Ein pH-Wert von 7 entspricht also einer Konzentration der Hydronium-Ionen von  $c_{H_3O^+} = 10^{-7} \text{ mol/l} = 10^{-7} \text{ M}$ . Man spricht in diesem Fall von einer neutralen Lösung. Wenn  $\text{pH} < 7$  gilt, spricht man von einer sauren und bei  $\text{pH} > 7$  von einer basischen Lösung. Um eine Übersicht von der Größenordnung des pH-Werts zu bekommen sind in Tab. 2.1 die pH-Werte einiger Lösungen aus dem alltäglichen Umfeld angegeben.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergeben sich entsprechend der Brønstedt'schen Theorie aus den Aktivitäten der Säure  $a_{HA}$  und der Base  $a_B$  die Konstanten:

$$\frac{a_B a_{H^+}}{a_{HA}} = K_a \quad \frac{a_{HA}}{a_B a_{H^+}} = K_b. \quad (2.11)$$

$K_a$  wird Säure-Dissoziations-Konstante und  $K_b$  Base-Assoziations-Konstante genannt. Sie sind über das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$  (siehe Kapitel 2.2.1) ver-

bunden:

$$\frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_B} = K_b K_W \quad \text{und} \quad K_a K_b = 1. \quad (2.12)$$

Dabei muss man zwei Begriffe unterscheiden. So charakterisiert die Azidität eines Stoffes die Eigenschaft Hydronium-Ionen zu bilden und wird durch  $K_a$  ausgedrückt. Säure beschreibt dagegen die Aktivität der Hydronium-Ionen und wird durch den pH-Wert gekennzeichnet.

Nach G. N. Lewis werden Säuren und Basen noch allgemeiner definiert. Dabei wird die Beteiligung von Wasserstoff-Ionen nicht mehr als Voraussetzung gesehen, entscheidend ist vielmehr die Aufnahme und Abgabe von Elektronenpaaren. Säuren werden durch ihre koordinativ ungesättigte Elektronenkonfiguration beschrieben, währenddessen Basen ein freies Elektronenpaar besitzen. Eine Neutralisationsreaktion ist demnach nach Lewis eine Verbindung eines Elektronenpaardonators mit einem Elektronenpaarakzeptor. Der Akzeptor entspricht der Säure und der Donor der Base. Demnach ist auch bei Lewis ein Hydronium-Ion eine Säure, da es ein Elektronenpaar aufnehmen kann. Eine Ergänzung dieser Theorie wurde von Ralph Pearson durch das Harte-Weiche-Säure-Base-Konzept (HSAB - hard-soft-acid-base) vorgenommen. Das HSAB-Prinzip besagt dabei, dass harte Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen stabilere Verbindungen ergeben, als sogenannte hart-weich-Kombinationen. Harte Basen und Säuren sind durch eine hohe Elektronegativität und eine geringe Polarisierbarkeit gekennzeichnet. Weiterführende elektrochemische Betrachtungen werden im nächsten Kapitel beschrieben, denn an dieser Stelle soll zunächst die Bedeutung des pH-Werts deutlich gemacht werden.

Der pH-Wert von Lösungen, also allgemein die Konzentration von Hydronium-Ionen, ist von großer Bedeutung für viele Anwendungsbereiche. Für industrielle Prozesse, medizinische und pharmazeutische Untersuchungen und im gewöhnlichen Alltag spielt der pH-Wert eine herausragende Rolle. Einen kleinen Einblick in die Allgegenwart dieser Größe im täglichen Leben wurde bereits in Tabelle 2.1 gegeben.

Der pH-Wert hat weiterhin im medizinischen Bereich eine besondere Bedeutung. So werden während der Geburt die Wehentätigkeit der Mutter und die Herzschläge des Babys durch die Kardiotokographie (CTG) überwacht, um den gesundheitlichen Zustands des Kindes zu überwachen. Bei einem Verdacht auf Unterversorgung mit Sauerstoff ist allerdings eine Mikro-Blutuntersuchung (MBU) beim Baby notwendig. Dabei wird der pH-Wert des Blutes bestimmt um eine mögliche Azidose (Ansäuerung) des Blutes festzustellen. Dabei ist die Azidose ein Hinweis auf eine Unterversorgung mit Sauerstoff. Ein Kaiserschnitt ist deshalb so schnell wie möglich durchzuführen, um die Vitalfunktionen des Babys zu erhalten. Aber auch beim gesunden Menschen spielt der pH-Wert des Blutes eine bedeutende Rolle. Durch ein komplexes Puffersystem im Blut wird er im Bereich von pH 7,35 bis 7,45 stabil gehalten. Abweichungen von diesen Werten führen zu lebensbedrohlichen Zuständen des Betroffenen.

Im pharmazeutischen Bereich ist der pH-Wert auch von Bedeutung. Bei der Suche nach neuartigen Wirkstoffen zur Behandlung von Erkrankungen ist die Änderung des pH-Werts bei biochemischen und chemischen Reaktionen ein wichtiger Parameter



zur Bestimmung der Wirksamkeit von reaktionshemmenden oder -fördernden Stoffen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum Beispiel der pH-Wert einer enzymatischen Reaktion kontinuierlich gemessen, um die Funktion des Enzyms nachzuweisen. Weitere Details und die Ergebnisse der Messungen dieser Reaktion werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Neben dem medizinischen Bereich spielt der pH-Wert auch in industriellen Anwendungen eine besondere Rolle. Exemplarisch sei hierfür die Lebensmittel- und Getränkeindustrie genannt. Im Rahmen eines Industrieprojekts wurden Optimierungen unserer pH-Sensoren für den Einsatz in diesem Industriebereich vorgenommen. Zum Beispiel ist der pH-Wert bei der Herstellung von Joghurtprodukten ein wesentlicher Parameter zur Bestimmung des Prozessendes. Milchzucker wird durch Zugabe von Bakterienkulturen (Milchsäurebakterien) zu Milchsäure abgebaut, die für den typischen Geschmack und Geruch von Joghurt verantwortlich ist. Dieser Fermentationsprozess beginnt bei einem pH-Wert von etwa 5,5 pH und endet im Bereich von pH 4,6.

Diese kurzen Beispiele zeigen die allgegenwärtige Bedeutung des pH-Werts. Damit verbunden sind natürlich die verschiedenen Anforderungen an die pH-Messtechnik hinsichtlich Genauigkeit, Sensitivität, Querempfindlichkeit, mechanische und chemische Stabilität sowie die Einhaltung von hygienischen Standards. Bevor in Kapitel 2.3 auf die verschiedenen Methoden der pH-Bestimmung eingegangen wird, stellt das nächste Kapitel die elektrochemischen Grundlagen zum Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge dar.

## 2.2 Elektrochemische Grundlagen

Um die elektrochemischen Vorgänge während der pH-Messungen mit pH-Glaselektroden und ISFETs besser zu verstehen, werden im folgenden Unterkapitel die elektrochemischen Grundlagen vermittelt. Der erste Abschnitt beginnt mit der Beschreibung von grundlegenden Eigenschaften von Elektrolytlösungen und stellt die Beziehungen zur Beschreibung von Vorgängen an pH-Glasmembranen und ISFET-Oberflächen vor.

### 2.2.1 Eigenschaften von Elektrolyt-Lösungen

In einem Festkörperkristall, wie z. B. NaCl, sind die elektrischen Ladungen an den Gitterbausteinen lokalisiert. Die Plätze des Kristallgitters sind nicht von neutralen Teilchen besetzt, sondern von positiv geladenen Natrium- und negativ geladenen Chlorid-Ionen. Der Festkörper wird praktisch nur von den elektrostatischen Kräften zusammengehalten. Beschrieben wird die Kraft zwischen zwei elektrischen Ladungen durch das Coulombsche-Gesetz:

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q_1Q_2}{r^2}, \quad (2.13)$$

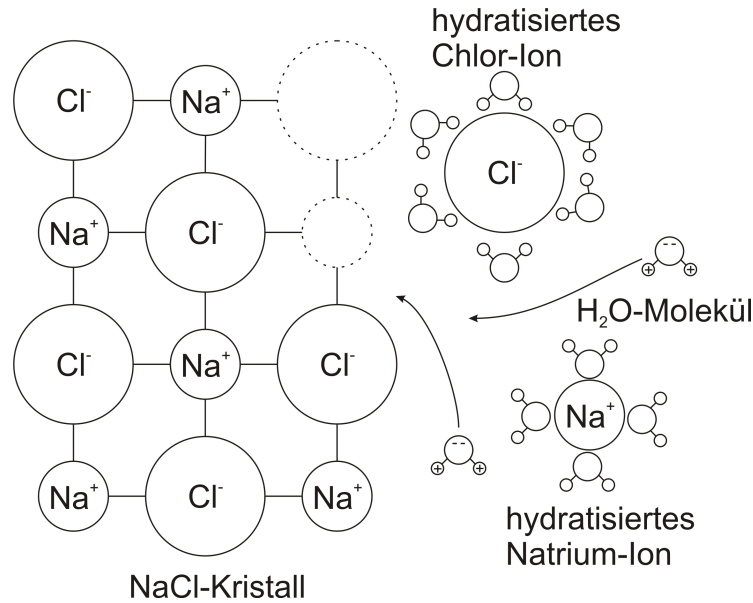


Abbildung 2.1: Dissoziation eines NaCl-Kristalls unter Bildung von hydratisierten Ionen.

wobei  $r$  der Abstand zwischen den Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ ,  $\epsilon_0$  die elektrischen Feldkonstante und  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums sind. Auf Grund der geringen Abstände der Atome im Kristallgitter ist die Coulombkraft sehr groß. Zur Auflösung dieses Kristalls sind deshalb sehr hohe Energien notwendig, was u. a. durch die hohe Schmelztemperatur  $\vartheta = 801 \text{ }^\circ\text{C}$  von NaCl zum Ausdruck kommt. Wird das Kristall von Luft ( $\epsilon_r = 1$ ) in ein Lösungsmittel, z. B. Wasser ( $\epsilon_r = 80, 35$ ), gebracht, so werden die Coulombkräfte durch die Änderung der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  verringert. Damit ist weniger Energie notwendig, um die einzelnen Gitterbausteine voneinander zu lösen und somit im Lösungsmittel freibewegliche geladene Atome zu bilden. Man spricht dann von der Dissoziation des Salzes, wobei gelöste Ionen gebildet werden. In der Regel reicht die dem System innewohnende Wärmeenergie allein nicht aus, um unter Abkühlung den Bedarf der Dissoziationsenergie zu decken. Entscheidend für die Löslichkeit von Salzen in Wasser ist die Hydratation oder allgemeiner Solvation der Ionen. Darunter versteht man die Anlagerung der Wassermoleküle auf Grund ihres Dipolcharakters an die Ionen, wie sie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt ist. Man spricht auch von einer Hydrathülle der Ionen. Die dabei freiwerdende Solvationsenergie liefert den wesentlichen Beitrag zur Dissoziation des Salzes.

Als Elektrolyte bezeichnet man chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand zu Ionen dissoziiert sind. Bei dem eben beschriebenen Beispiel von NaCl spricht man von einem 1-1-wertigen Elektrolyt, denn die beiden entstehenden Ionen tragen jeweils eine elektrische Elementarladung  $e$ , die zum Stromfluss beitragen kann.

Die elektrolytische Leitfähigkeit hängt von verschiedenen physikalischen und che-

mischen Parametern ab. Die Fähigkeit einer Elektrolytlösung zum Stromtransport beruht auf der Bewegung von geladenen solvatisierten Ionen im elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden. Die Ionen der Ladung  $ze$ , wobei  $z$  die Ionenwertigkeit und  $e$  die Elementarladung ist, werden durch die Feldstärke  $\vec{E}$  beschleunigt bis die elektrische Kraft und die Stokesche Reibungskraft gleich groß sind. Bei bestimmter Viskosität und elektrischer Feldstärke stellt sich für jede Ionensorte eine von der Ionenladung und dem Radius der solvatisierten Ionen abhängige charakteristische Transportgeschwindigkeit ein. Die Leitfähigkeit des Elektrolyts hängt weiterhin von der Temperatur und der Konzentration der Ionen, der Reinheit der Lösung ab, da auch das Lösungsmittel einen Beitrag zum Stromtransport liefern kann. Da in dieser Arbeit Konzentrationen von Hydronium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) untersucht werden, soll kurz auf die Extraleitfähigkeit dieses Ions eingegangen werden.

Sowohl das Hydronium- als auch das Hydroxid-Ion sind, wie z. B. Metall-Ionen, hydratisiert, so dass sie auf Grund der ähnlichen Ionenradien auch eine ähnliche Wanderungsgeschwindigkeit und damit Leitfähigkeit wie Metall-Ionen haben sollten. Gegenüber Kalium-Ionen besitzt das Hydronium-Ion allerdings eine fast 5-fache Ionengrenzleitfähigkeit. Dieses Verhalten ist durch die besonderen Eigenschaften des Wassers erklärbar. Kennzeichnend für Wassermoleküle sind die starken Dipoleigenschaften, verursacht durch die Ausbildung eines Valenzwinkels von  $104,45^\circ$  zwischen den beiden Wasserstoffatomen. Die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladung fallen im Molekül nicht zusammen und verursachen die Dipoleigenschaften. Freie Protonen sind auf Grund ihres starken elektrischen Feldes in einer wässrigen Lösung nicht stabil. Sie lagern sich sofort an die negativ geladene Seite des Wassermoleküls an. Im dabei entstandenen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül ist die positive Ladung des Protons nicht mehr an das angelagerte Proton gebunden, sondern die drei Wasserstoffbindungen sind als gleichwertig zu betrachten. In Kernresonanz-Messungen erhält man daher auch eine dem  $\text{NH}_3$ -Molekül ähnliche Struktur. Wenn sich ein Proton an ein Wassermolekül anlagert, so kann wegen der gleichmäßigen Verteilung der Ladung im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül die Abspaltung eines Protons auch auf der gegenüberliegenden Seite erfolgen. Das ist gleichbedeutend mit einem Transport positiver Ladung über den Durchmesser des Hydronium-Ions, wobei mit diesem Transport kein bestimmtes Proton verbunden ist. Der entscheidende Prozess ist die Umlagerung der bindenden Elektronen in entgegengesetzter Richtung. Die Protonabspaltung kann dann bei entsprechender Orientierung des benachbarten Wassermoleküls durch quantenmechanisches Tunneln erfolgen. Entscheidend für die Geschwindigkeit dieses Vorgangs und damit für die Extraleitfähigkeit des Wasser ist die Ausrichtung und Orientierung der Hydronium-Ionen und der diese umgebenden Wassermoleküle. Dieses Modell lässt sich auch auf den Stromtransport durch Hydroxid-Ionen übertragen. Die vollständige Hydrathülle des Protons besteht im übrigen aus weiteren angelagerten Wassermolekülen. In massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die Ausbildung eines Viererkomplexes  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  nachgewiesen.

Neben diesen besonderen Eigenschaften der Hydronium-Ionen wird im Folgenden die Eigendissoziation des Wassers und das Ionenprodukt des Wassers erläutert. Bereits in Gleichung 2.7 wurde die Eigendissoziation des Wassers vorgestellt. Es gilt

die vereinfachte Beziehung

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W, \quad (2.14)$$

wobei  $K_W$  das Ionenprodukt des Wassers ist und bei 25 °C einen Wert von  $1,008 \cdot 10^{-14}$  besitzt. Auch hier muss erwähnt werden, dass die eigentliche Definition über die Aktivität der Ionen erfolgt, also der *wirksamen* Konzentration. Darauf wurde bereits in Kapitel 2.1 eingegangen. Den Zusammenhang zwischen dem Ionenprodukt des Wassers und dem pH- bzw. dem pOH-Wert beschreiben die folgenden Gleichungen:

$$\text{pH} - \text{pOH} = -\log K_W \quad (2.15)$$

$$\text{pH} = 13,9965 - \text{pOH}. \quad (2.16)$$

Dabei ist pOH der mit -1 multiplizierte dekadische Logarithmus der Hydroxid-Ionen Konzentration. Wenn pOH und pH gleich groß sind, spricht man vom neutralen Punkt. Bei 25 °C ist das bei pH 7 der Fall. Für wässrige Lösungen umfasst die pH-Skala in der Praxis den Bereich von pH -1 ( $c_{H_3O^+} = 10$  M) bis pH 15 ( $c_{OH^-} = 10$  M). Bei einem pH-Wert von 4 beträgt die Konzentration der Hydronium-Ionen  $c_{H_3O^+} = 10^{-4}$  M. Für die Konzentration der Hydroxid-Ionen ergibt sich dann nach Gleichung 2.15 eine Konzentration von  $c_{OH^-} = 10^{-10}$  M. Somit sind die Konzentrationen der beiden Ionenarten über das Ionenprodukt des Wassers verbunden.

## 2.2.2 Chemisches und elektrochemisches Potential

Nachdem einige grundlegende Eigenschaften von Elektrolyten und Ionen vorgestellt worden sind, werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels die Entstehung und Beschreibung von Potentialen an Elektroden erläutert. Eine allumfassende Darstellung der elektrochemischen Beschreibung kann und soll an dieser Stelle nicht erfolgen. Es werden aber alle Zusammenhänge vorgestellt, die notwendig sind um das Verhalten von Elektroden und ISFETs in dieser Arbeit zu verstehen. Im ersten Schritt soll das chemische und elektrochemische Potential vorgestellt werden.

Unter dem chemischen Potential einer Komponente  $i$  versteht man die Änderung der Freien Enthalpie (auch Gibbs-Energie)  $G$  eines Systems aus mehreren Komponenten, wenn eine Stoffmenge  $n_i$  des Stoffes  $i$  diesem System hinzugefügt wird und dabei Druck, Temperatur und die Stoffmengen der anderen Komponenten konstant bleiben. Es gilt

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_{j \neq i} = \text{const}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.17)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist. Der letzte Teil der Gleichung beschreibt die Aufteilung des chemischen Potentials in einen konzentrationsunabhängigen Teil  $\mu_i^0$  und einen konzentrationsabhängigen Teil  $RT \ln a_i$ . Auch hier ist die Aktivität  $a_i$  wieder über den Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration verbunden.

Wenn zwei Mischphasen I und II in direkten Kontakt gebracht werden, so laufen chemische Reaktionen ab bis alle chemischen Potentiale der Komponenten gleich

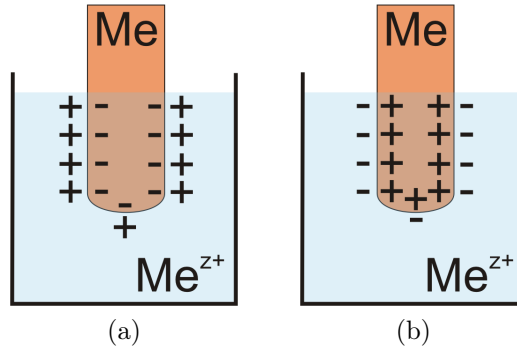


Abbildung 2.2: Entstehen einer Potentialdifferenz in Abhängigkeit der chemischen Potentiale für eine Metallelektrode in einem Elektrolyt mit entsprechenden Metallionen für a)  $\mu_{Me^{z+}}(Metall) > \mu_{Me^{z+}}(Lösung)$  und b)  $\mu_{Me^{z+}}(Metall) < \mu_{Me^{z+}}(Lösung)$ .

groß sind,

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) \quad (2.18)$$

gilt und sich ein Energieminimum für das System einstellt. Bringt man nun ein Metall, z.B. Kupfer, in eine Lösung seiner Ionen, z.B. wässrige  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, so wird die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}(\text{Lösung}) = \mu_{\text{Cu}^{2+}}(\text{Metall}) \quad (2.19)$$

meist nicht erfüllt sein. In Abhängigkeit der vorliegenden energetischen Verhältnisse beginnt ein Ausgleichsprozess der Metallabscheidung oder -auflösung. Diese Reaktion kann allerdings nicht bis zum Gleichgewicht, wie es in Gleichung 2.18 beschrieben ist, ablaufen, da sich zwischen den Phasen während des Ausgleichsprozesses ein elektrisches Potential einstellt. Ist zum Beispiel das chemische Potential der Cu-Ionen im Metall größer als in der Lösung, so gehen Metallionen in die Lösung über, laden die Lösung in der Nähe der Grenzschicht positiv auf und hinterlassen eine negativ aufgeladene Metalloberfläche. Es entsteht eine elektrolytische Doppelschicht, auf die im weiteren Verlauf noch eingegangen wird. Bei entsprechenden chemischen Potentialen kann die Reaktion auch genau anders herum ablaufen. Eine schematische Darstellung des Ausgleichsprozesses ist in Abb. 2.2 zu sehen. Die weitere Auflösung der Kupferelektrode wird durch elektrostatische Rückhaltekräfte an einem bestimmten Punkt beendet. Die entstandene elektrische Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode bestimmt also die Einstellung des Gleichgewichts entscheidend mit.

Aus diesem Grund wird das chemische Potential zum elektrochemischen Potential erweitert. Bringt man also eine bestimmte Stoffmenge einer  $z$ -fach geladenen Komponente ins Innere einer Mischphase mit dem Potential  $\varphi$ , so muss zusätzlich zu  $\mu_i$  noch die elektrische Arbeit  $z_i F \varphi$  aufgebracht oder frei werden, entsprechend der Vorzeichen von  $z$  und  $\varphi$ .  $F$  bezeichnet dabei die Faraday-Konstante und gibt die

## 2 pH-Wert und pH-Messtechniken

Ladung eines Mols von Elektronen an. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

$$\mu_i(I) + z_i F \varphi(I) = \mu_i(II) + z_i F \varphi(II). \quad (2.20)$$

Dabei sind  $\varphi(I)$  und  $\varphi(II)$  die elektrischen Potentiale im Inneren der Mischphasen I und II und werden als Galvani-Potentiale bezeichnet. Für das elektrochemische Potential  $\mu_i^*$  gilt

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi. \quad (2.21)$$

Es handelt sich dabei um ein dynamisches Gleichgewicht, d. h. die Metallauflösung und -abscheidung laufen gleich schnell ab und über den äußeren Stromkreis fließt kein Strom  $I$ .

Die Differenz der (Galvani-)Potentiale  $\varphi(I)$  und  $\varphi(II)$  zweier Phasen wird als Galvanispannung  $\Delta\varphi$  bezeichnet. Die Galvanispannung im Gleichgewichtsfall wird mit  $\Delta\varphi_0$  gekennzeichnet. Wird nun für die Galvanipotential der Lösung und des Metalls  $\varphi_L$  und  $\varphi_{Me}$  verwendet, so ergibt sich aus Gleichung 2.20 und 2.21 für eine Metallionenelektrode

$$0 = \mu_{Me^{z+}}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}} + z_i F \varphi_L - (\mu_{Me}^0 + RT \ln a_{Me} + z_i F \varphi_{Me}). \quad (2.22)$$

Durch Umstellen erhält man daraus den Zusammenhang für die Gleichgewichts-Galvanispannung entsprechend

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}. \quad (2.23)$$

Die Aktivität der Kationen im Metall kann 1 gesetzt werden, so dass sich nach Einführung von  $\Delta\varphi_{00}$  für den Term  $(\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0)/zF$  die Vereinfachung zu

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (2.24)$$

ergibt.  $\Delta\varphi_{00}$  ist die Standard-Galvanispannung für die Lösungsaktivität  $a_{Me^{z+}} = 1$ . Wird nun statt des Potentials im Inneren der Lösung, das experimentell nicht bestimmt werden kann, ein beliebiges festzulegendes Potential verwendet, so ergibt sich nach Gleichung 2.24 für das Gleichgewichtspotential  $\varphi_0$  einer Metallionen-Elektrode folgender Zusammenhang

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}. \quad (2.25)$$

Dabei ist  $\varphi_{00}$  das Standard- oder Normalpotential. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials  $\varphi_0$  von der Aktivität bzw. Konzentration wird als Nernstsche Gleichung bezeichnet. Damit ändert sich  $\varphi_0$  bei 298 K und einer Aktivitäts- bzw. Konzentrationsänderung eines 1-wertigen Ions von einer Dekade, um

$$\Delta\varphi_0 = \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} = \frac{8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \text{ A s mol}^{-1}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}. \quad (2.26)$$

Diese Spannung wird als Nernst-Spannung bezeichnet und ist gleichzeitig das Limit für die maximale Potentialänderung eines 1-wertigen Ions, z. B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ , bei einer Konzentrationsänderung von einer Dekade. Elektroden, deren Potential direkt von der Konzentration bzw. Aktivität des Elektrolyten abhängt, bezeichnet man als Elektrode *erster Art*.

Eine direkte Messung der Galvanispannung zwischen einem Elektrolyt und einer Elektrode ist in der Praxis nicht möglich, da die erforderlichen Messgeräte mit ihren Kontakten mit dem Elektrolyt in Kontakt kommen müssen und sich dabei eine zusätzliche Galvanispannung aufbaut. Eine stromlose Messung erfasst somit mindestens zwei Phasengrenzen Elektrode I-Elektrolyt und Elektrolyt-Elektrode II. Die Differenz der beiden Galvani-Potentiale ist nach außen als elektromotorische Kraft (EMK)  $E_0$  messbar und wird durch

$$E_0 = \Delta\varphi_0(I) - \Delta\varphi_0(II) = \varphi_0(I) - \varphi_0(II) \quad (2.27)$$

beschrieben. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.25 ergibt sich dann für  $E_0$

$$E_0 = \varphi_{00}(I) - \varphi_{00}(II) + \frac{RT}{z(I)F} \ln a_{Me(I)^{z(I)+}} - \frac{RT}{z(II)F} \ln a_{Me(II)^{z(II)+}}. \quad (2.28)$$

Dabei muss beachtet werden, dass die Gleichungen nur gültig sind, wenn das Potential des Elektrolyten konstant ist. In Abb. 2.3 ist die EMK als Differenz von zwei Galvanispannungen schematisch dargestellt. Handelt es sich bei den Elektroden um zwei gleiche Materialien ( $\varphi_{00}(I) = \varphi_{00}(II)$ ), die sich in Lösungen unterschiedlicher Aktivität bzw. Konzentration befinden, so vereinfacht sich Gleichung 2.28 zu

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(I)}{a(II)}. \quad (2.29)$$

Man spricht in diesem Fall von sogenannten Konzentrationszellen. Allerdings wird dann die Voraussetzung eines konstanten Potentials innerhalb des Elektrolyten verletzt.

Technisch realisiert wird die Trennung von Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration durch eine semipermeable Wand, auch als Diaphragma bezeichnet. Der Potentialsprung zwischen den verschiedenen Elektrolyten wird als Flüssigkeitspotential bezeichnet. Allerdings sind die Potentialsprünge an flüssig-flüssig Phasengrenzen gering im Vergleich zu den Galvanispannungen zwischen Elektrolyt und Elektrode. Deshalb können sie bei Messungen in der Regel vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung macht man sich bei der Bestimmung des pH-Wertes durch Glaselektroden und beim Einsatz von Referenzelektroden zu Nutzen.

### 2.2.3 Elektrolytische Doppelschicht an Phasengrenzen

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde der Vorgang der Entstehung einer elektrolytischen Doppelschicht beim Eintauchen einer Metallelektrode in ein Elektrolyt beschrieben und in Abb. 2.2 dargestellt. An der Metallelektrode bildet sich eine

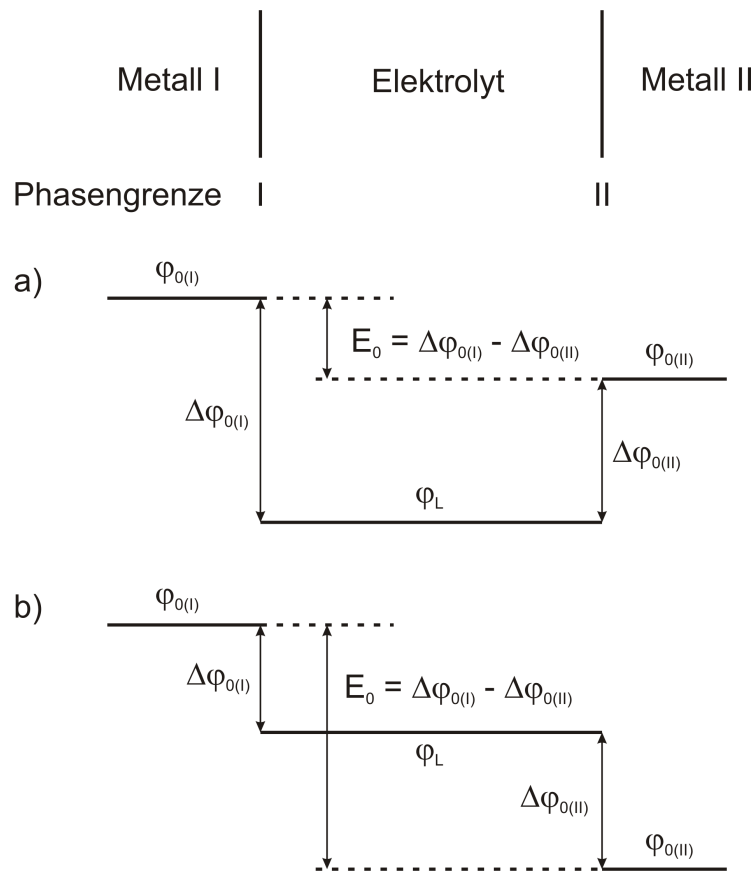


Abbildung 2.3: Die Entstehung der EMK bei der Messung eines galvanischen Elements aus zwei Galvanispannungen bei verschiedenen Potentialverhältnissen.



Oberflächenladung aus, da sich auf Grund der hohen Leitfähigkeit des Materials keine Raumladungszone ausbildet. Diese Oberflächenladung zieht nun in der lösungsnahen Schicht entgegengesetzt geladene Ionen an, bis sich die elektrochemischen Potentiale im Gleichgewicht befinden. Dabei sind die elektrischen Potentiale des Metalls und der Lösung in der Regel unterschiedlich groß. Durch das Anlegen einer Gleichspannung kann nun das Gleichgewicht gestört und damit die elektrolytische Doppelschicht erhöht, erniedrigt oder umgepolt werden.

Die Überschuss-Ionen, die sich in der Lösung dicht an der Grenzfläche befinden, versuchen sich der entgegengesetzt geladenen Elektrodenoberfläche möglichst weit zu nähern. Dadurch kommt es zu einer Ausrichtung der Raumladungen in zwei zueinander parallelen Schichten, wie es im oberen Teil der Abb. 2.4 dargestellt ist. Während die eine Schicht durch die Elektrodenoberfläche direkt gebildet wird, entsteht die andere Schicht durch die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Ionen. Der Abstand der Schichten besteht demzufolge aus dem halben Durchmesser  $a/2$  dieser solvatisierten Überschuss-Ionen und beträgt einige Å. Dieses sehr einfache Modell zur Beschreibung wird nach Helmholtz als „starre Doppelschicht“ bezeichnet. Der Aufbau ist mit einem Plattenkondensator mit einem Abstand von  $a/2$  zu vergleichen. Die Fläche der Ionen wird dabei als äußere Helmholtzschicht bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der Raumladungsdichte und dem elektrischen Potential wird durch die Poisson-Gleichung gemäß

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (2.30)$$

beschrieben. Dabei ist  $\rho$  die Raumladungsdichte. Für den speziellen Fall der starren Doppelschicht ergibt sich dann die Gleichung

$$\Delta\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}. \quad (2.31)$$

Werden nun die Ladungen auf der Helmholtz-Fläche als punktförmig angesehen, so befinden sich zwischen der Elektrodenoberfläche und der äußeren Helmholtzfläche keine Ladungen. Damit gilt dort  $\rho = 0$  und für die Integration der Gleichung 2.31 ergibt sich

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \text{const.} \quad (2.32)$$

Die Potentialänderung zwischen der Elektrode und der äußeren Helmholtzfläche verläuft demnach linear, wie es in Abb. 2.4 zu sehen ist.

Allerdings erfasst dieses einfache Modell der starren Doppelschicht die realen Verhältnisse der Raumladungsverteilung an der Grenzfläche nur ungenügend. Durch die Wärmebewegung ist die „starre“ Doppelschicht einer Dynamik unterworfen. Die mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenfläche abnehmende diffuse ionische Raumladung wurde nach Gouy-Chapmann als diffuse Doppelschicht bezeichnet. Stern fasste die beiden Schichten in ein Modell bestehend aus der starren und der diffusen Doppelschicht (siehe Abb. 2.5) zusammen. Das Potential fällt bzw. steigt in der diffusen Doppelschicht exponentiell von  $\varphi = \varphi_{\text{ü.H.}}$  bei  $\xi = 0$  auf  $\varphi = \varphi_L$

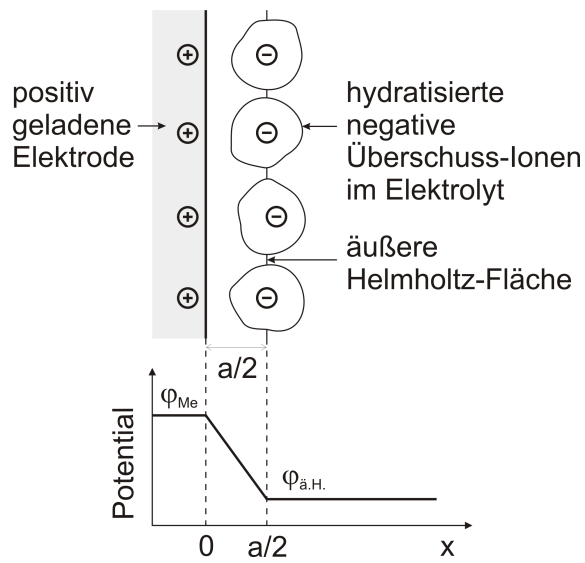


Abbildung 2.4: Die starre Doppelschicht an der Grenzfläche und der entsprechende Potentialverlauf über diesen Bereich.

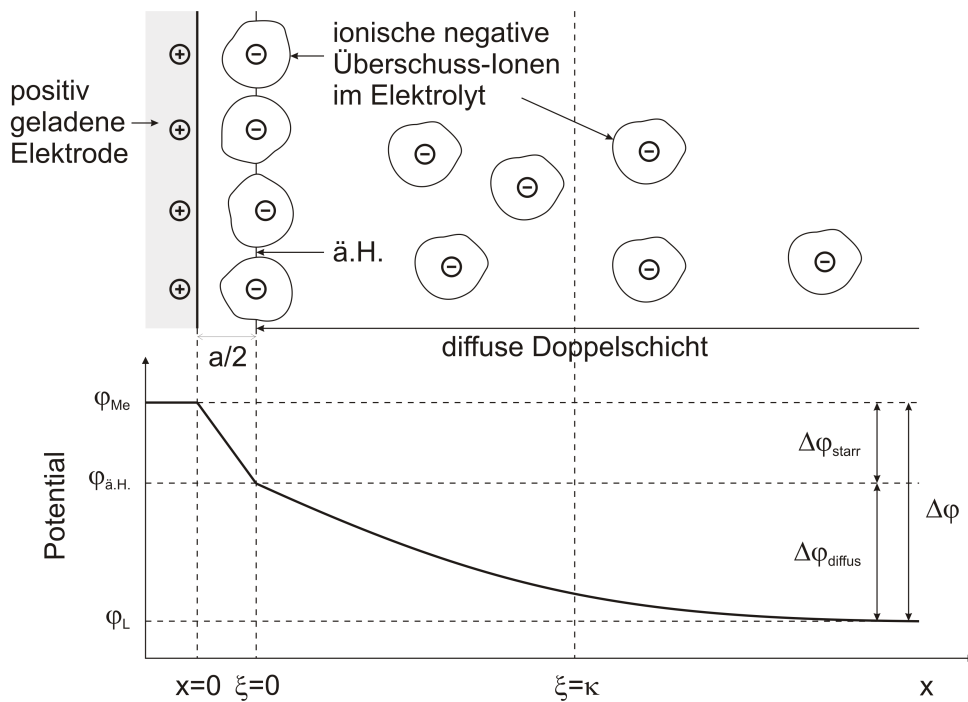


Abbildung 2.5: Die starre Doppelschicht an der Grenzfläche und der entsprechende Potentialverlauf nach Gouy-Chapmann über diesen Bereich.

für  $\xi \rightarrow \infty$  ab bzw. an. Die Galvanispannung zwischen der Elektrode und dem Lösungsinnenen setzt sich aus zwei Anteilen gemäß

$$\Delta\varphi = (\varphi_{Me} - \varphi_{\text{ä.H.}}) + (\varphi_{\text{ä.H.}} - \varphi_L) = \Delta\varphi_{starr} + \Delta\varphi_{diffus} = \Delta\varphi_{starr} + \zeta \quad (2.33)$$

zusammen. Die Potentialdifferenz zwischen der äußeren Helmholtzschicht und dem Lösungsinnenen wird auch als Zeta-Potential  $\zeta$  bezeichnet. Bei Entfernung  $\xi = \kappa$  von der äußeren Helmholtzfläche ist das Zeta-Potential auf  $1/e$  des Gesamtbetrages abgefallen. Dabei kann  $\kappa$  als Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht verwendet werden. Die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht kann in verdünnten Lösungen mehrere 10 nm betragen. Bereits ab 0,1 M Lösungen ist  $\kappa$  auf die Größe der starren Schicht abgesunken und ist kleiner als 1 nm. Bei hinreichend hohen Ionenstärken und damit Konzentrationen kann die gesamte Doppelschicht als starr betrachtet werden (Helmholtz-Modell). Die vom pH-Sensor festgestellten Veränderungen des pH-Werts finden also in unmittelbarer Nähe der Sensoroberfläche statt. Je nach Konzentration in einem Bereich von weniger als einem bis zu einigen Nanometern.

Um pH-Messungen durchführen zu können, ist eine Kontrolle des Potentials der Lösung wichtig. Dabei geht es zum einen um das Einstellen eines definierten Potentials bzw. um die Veränderung des Lösungspotentials zur Einstellung des Drain-Source-Stroms  $I_{DS}$  eines ISFETs im Konstant-Strom-Modus, wie er im Kapitel 5.3.2 erklärt wird. Das Lösungspotential wird dabei durch eine Ag/AgCl-Referenzelektrode eingestellt. Der Aufbau und das Prinzip der Referenzelektroden wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

## 2.2.4 Referenzelektroden

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Galvanispannung zwischen einem Elektrolyt und *einer* Elektrode nicht experimentell zu bestimmen ist. Unter Berücksichtigung bestimmter Messvorschriften kann aber eine Übersicht der potential-einstellenden Systeme erstellt werden. Dazu werden Potentiale immer zwischen zwei Elektroden gemessen, wobei eine Elektrode die Bezugs elektrode ist, deren Potential als Null definiert wird. Diese Bezugs elektrode ist damit der gemeinsame Pol der Reihe galvanischer Elemente, die durch eine Kombination dieser Bezugs elektrode und aller anderen Elektrodenmaterialien gegeben ist. Als Bezugs elektrode der elektrochemischen Potentialskala wurde die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) gewählt. Dabei wird ein Platinblech, das zusätzlich elektrochemisch platiniiert wurde, in sauer wässriger Lösung der Wasserstoff-Ionenaktivität 1 mit Wasserstoff von 1013,25 mbar bespült. Der Vorteil der NHE ist, dass sich ihr Potential schnell, reproduzierbar und vor allem zeitkonstant einstellt. Dafür ist bei einem praktischen Aufbau einer NHE einiger Aufwand notwendig. So ist es erforderlich gereinigtes sauerstofffreies Wasserstoffgas bereitzustellen und die Platinelektrode häufig neu zu platinieren, da die Elektrode durch Ablagerung von Verunreinigungen beeinflusst wird. Deshalb werden in der Praxis häufig Bezugs- oder Referenzelektroden *zweiter Art* eingesetzt. Die bekanntesten und weit verbreitetsten sind die Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode

(Ag/AgCl-Elektrode) und die Kalomel-Elektrode (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Elektrode). Ihr Potential wird durch das Löslichkeitsprodukt des Bodenkörpers, z. B. AgCl, und der Lösungsaktivität des Anions, z. B. Cl<sup>-</sup>, bestimmt, welches wiederum durch eine Lösung eines leichtlöslichen Salzes dieses Anions (z. B. KCl) mit konstanter Konzentration festgelegt werden kann. Das Potential dieser Elektrode hängt nur noch indirekt von der Konzentration des umgebenden Elektrolyts ab. Mit dieser Elektrode *zweiter Art* erhält man eine einfache und stets zur Verfügung stehende Bezugs elektrode, die direkt in den Messelektrolyt eingebracht werden kann. Das zusätzlich auftretende Flüssigkeitspotential zwischen dem Elektrolyt der Referenzelektrode und dem Messelektrolyt kann, wie bereits erwähnt, vernachlässigt werden. In dieser Arbeit wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet, die mit einer 3 M KCl-Lösung gefüllt war.

Nach dieser grundlegenden Darstellung elektrochemischer Zusammenhänge werden im nächsten Kapitel die pH-Messtechniken vorgestellt.

### 2.3 pH-Messtechniken

Zur Bestimmung des pH-Werts von Lösungen gibt es verschiedene Methoden und Techniken. Zum einen ist die Messung über Säure-Base-Indikatoren möglich und zum anderen kommen Messverfahren zum Einsatz, die durch eine elektrochemische Reaktion den pH-Wert bestimmen. Bei den Säure-Base-Indikatoren handelt es sich meist um Farbstoffe, die bei einer Veränderung des pH-Werts eine charakteristische Farbänderung zeigen. Der bekannteste Vertreter dieser Farbstoffe ist Lackmus. Es handelt sich um einen blau-violetten Farbstoff, der aus bestimmten Flechtenarten gewonnen wird und bereits 1300 n.Ch. verwendet wurde. Zur pH-Bestimmung wird er als wässrige Lösung (Lackmus-Tinktur) oder als Lackmus-Papier verwendet. Das Lackmus-Papier besteht aus mit Lackmus-Tinktur imprägniertem Papier und dient zur schnellen Bestimmung von pH-Werten, indem Lösungen auf dieses Papier geträufelt werden.

In Wissenschaft und Industrie wird der pH-Wert am häufigsten mit pH-Metern gemessen. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um pH-Glaselektroden. Der pH-Wert wird dabei durch eine elektrochemische Reaktion an den Grenzflächen des Glases bestimmt. Des weiteren gibt es Emailelektroden, Ionophorelektroden und Metalloxidelektroden. Aber auch ionen-sensitive Feldeffekttransistoren werden für Messungen eingesetzt. Die pH-Glaselektroden und die ISFETs werden in den folgenden Abschnitten näher vorgestellt, denn die Glaselektrode ist die am weitesten verbreitetste pH-Elektrode und die Entwicklung von GaN-basierenden ISFETs ist Inhalt dieser Arbeit.

#### 2.3.1 pH-Glaselektroden

Die meisten pH-Meter verwenden eine pH-Glaselektrode zur Bestimmung des pH-Werts einer Lösung. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt der Aufbau und

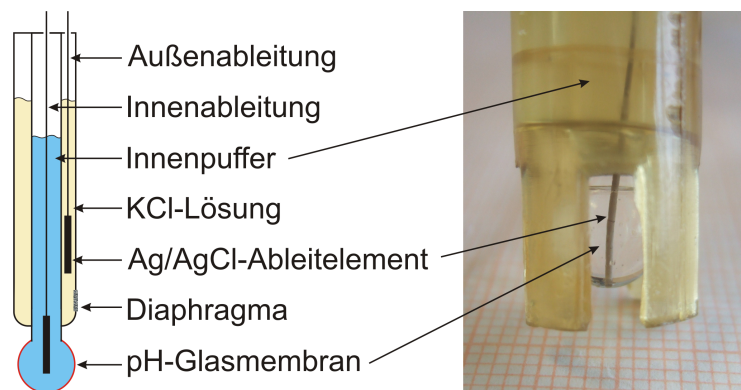


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer pH-Glaselektrode und Photographie einer Labor-pH-Glaselektrode.

die Wirkungsweise der pH-Glaselektrode vorgestellt. Im Anschluss wird auf die Anwendungsgebiete und die Nachteile für bestimmte Applikationen eingegangen.

Prinzipiell sind zur Bestimmung des pH-Werts einer Lösung zwei Elektroden notwendig, eine Bezugslektrode und die Glaselektrode selber. In den gebräuchlichsten Bauformen werden die beiden Elektroden in ein Messinstrument integriert. Man spricht dann von einer Einstabmesskette. Sie besteht aus zwei getrennten, aber ineinander verschachtelten, Volumen mit Elektrolyten. Dabei handelt es sich meist um eine Kaliumchlorid-Lösung (KCl). Das äußere Volumen dient als Referenzelektrode. Ein Silberdraht, der an der Oberfläche chloriert worden ist und deshalb dort aus AgCl besteht, bildet den Kontakt zum Außenelektrolyt. Der Innenelektrolyt ist auch über einen chlorierten Silberdraht kontaktiert. Meist beinhaltet das Innenelektrolyt noch eine Pufferlösung. Die Potentiale an den beiden Ag/AgCl-Elektroden sind konstant, so dass die entscheidende Potentialdifferenz an der Glasmembran abfällt. Die Glasmembran des inneren Volumens wird mit der zu messenden Lösung in Kontakt gebracht. Das Außenelektrolyt ist über ein Diaphragma mit der Messlösung in Kontakt. Die Messkette dieser pH-Glaselektrode lautet:

$\text{Ag} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{Außenelektrolyt} \rightarrow \text{Diaphragma} \rightarrow \text{Messlösung} \rightarrow \text{Glasmembran} \rightarrow \text{Innenelektrolyt} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ .

In Abb. 2.6 sind der schematische Aufbau der pH-Glaselektrode und ein Photo einer Standard Labor-pH-Glaselektrode dargestellt. Die eigentliche pH-sensitive Schicht ist die Glasmembran zwischen dem Innenelektrolyt und der Messlösung. Bei der Glasmembran handelt es sich um eine erstarrte  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ -Schmelze. Gelangt diese Membran in eine wässrige Messlösung, so werden in einem dünnen Bereich der Glasmembran die im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk gelösten Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht. Diese sogenannte Quellschicht wird auch als Haber-Haugaard-Schicht (HHS) bezeichnet und ist zwischen 5 und 500 nm dick. Die Ausbildung dieser Schicht, der sogenannte Quellvorgang, ist nach etwa 24 bis 48 h abgeschlossen. Aus diesem Grund müssen pH-Glaselektroden in feuchter Atmosphäre gelagert werden. Während die HHS der Glasmembran nach Innen vom

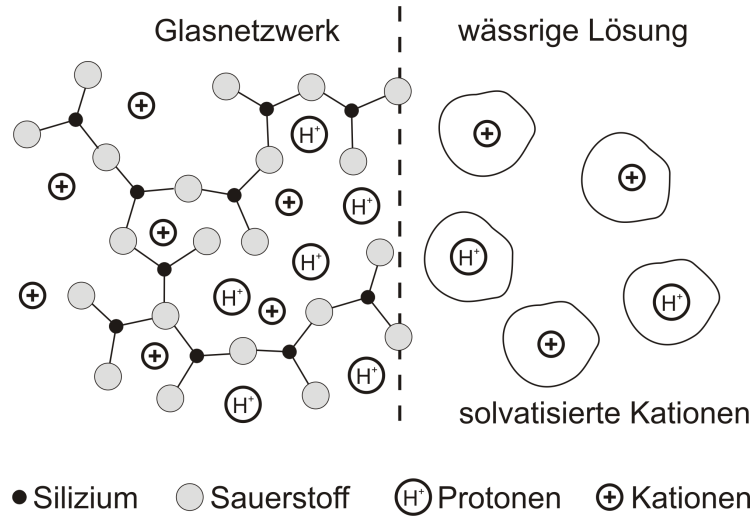


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Austauschvorgänge an der Phasengrenze zwischen der Glasmembran und dem Elektrolyt.

Innenelektrolyt und der Pufferlösung bestimmt und definiert ist, ändert sich die zur Messlösung gerichtete HHS entsprechend der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Messlösung und damit entsprechend des pH-Werts. Zwischen der Quellschicht und der Lösung werden solange Wasserstoff-Ionen ausgetauscht, bis die elektrochemischen Potentiale  $\mu_{H^+}$  der beiden Phasen (HHS und Lösung L) gleich sind. In Abb. 2.7 ist eine schematische Darstellung der Phasengrenze Glas-Elektrolyt dargestellt.

Der Quellvorgang findet solange statt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist und die folgenden Gleichungen erfüllt sind:

$$\mu_{H^+,HSS}^* = \mu_{H^+,L}^* \quad (2.34)$$

$$\mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+,HSS} + F\varphi_{HSS} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+,L} + F\varphi_L. \quad (2.35)$$

Dabei beschreibt  $\mu_{H^+}^*$  das elektrochemische Potential, das sich aus dem chemischen Potential  $\mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+}$  und dem elektrischen Potential  $F\varphi$  zusammensetzt. Siehe dazu auch Kapitel 2.2.

Für die Potentialdifferenz (Galvani-Spannung) zwischen Quellschicht und Messlösung gilt dann

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_L - \varphi_{HSS} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,HSS}}{a_{H^+,L}}. \quad (2.36)$$

Bei 298 K ändert sich  $\Delta\varphi_0$  nach Gl. 2.36 um 59,1 mV bei Änderung der Protonenaktivität bzw. der Protonenkonzentration um eine Dekade, was einer pH-Stufe entspricht. Dieses Verhalten kann benutzt werden um den unbekanntes pH-Wert einer Lösung zu bestimmen. Dazu wird eine dünne Glasmembran mit einer maximalen Dicke von 500  $\mu\text{m}$  verwendet, da so die Quellschichten an den beiden Seiten der Glasmembran durch die Kationenleitfähigkeit des Glases elektrisch miteinander

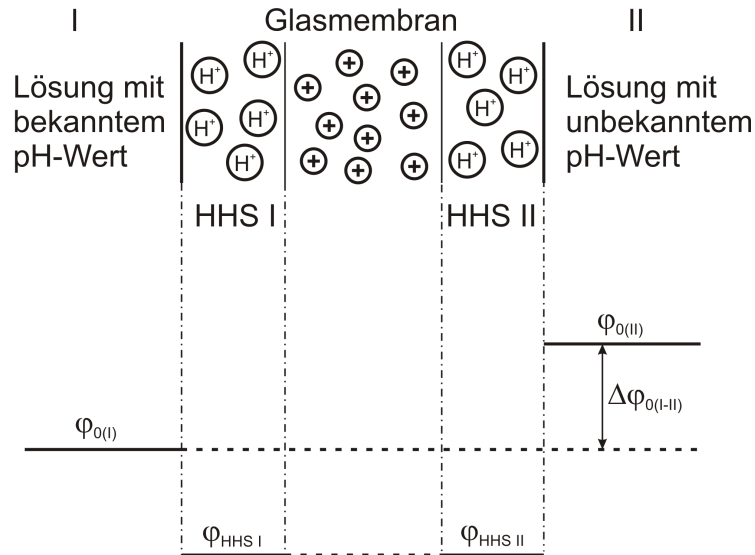


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer pH-Glasmembran zwischen zwei Elektrolyten unterschiedlichen pH-Wertes.

verbunden sind und auf einem Potential liegen. Eine schematische Darstellung der Situation ist in Abb. 2.8 zu finden.

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektrolyten wird durch

$$\Delta\varphi_0(I - II) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}(HHS I)}{a_{H^+}(I)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}(HHS II)}{a_{H^+}(II)} \quad (2.37)$$

beschrieben. Wenn der definierte pH-Wert des Innenelektrolyts mit  $\text{pH} = -\lg a_{H^+}(I)$  und der zu messende pH-Wert des Messelektrolyts mit  $\text{pH}_x = -\lg a_{H^+}(II)$  beschrieben werden, so vereinfacht sich Gleichung 2.37 zu

$$\Delta\varphi_0(I - II) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}(HHS I)}{a_{H^+}(HHS II)} + 0,0591(\text{pH} - \text{pH}_x). \quad (2.38)$$

Das Flüssigkeitspotential am Diaphragma kann bei den Messungen vernachlässigt werden. Auch die Potentiale an den beiden Ag/AgCl-Elektroden der pH-Elektrode werden als konstant angesehen, wie es in Kapitel 2.2.4 beschrieben ist. Damit ist die gemessene Potentialänderung der Glaselektrode nur von der Potentialdifferenz der Quellschicht und der Messlösung abhängig, wie sie in Gleichung 2.36 dargestellt ist. Da allerdings eine Galvanispannung nicht direkt gemessen werden kann, sind nur Veränderungen des Potentials direkt messbar. Deshalb müssen pH-Glaselektroden vor den Messungen kalibriert werden.

Dabei wird das pH-Meter bei konstanter Temperatur in zwei Lösungen mit definiertem pH-Wert, den Kalibrierpuffern, eingeführt und der aktuelle Potentialwert bestimmt. Anschließend wird die gemessene Potentialdifferenz auf den theoretischen Wert bezogen, da der pH-Wert der Kalibrierlösungen bekannt ist. Als Kalibrierpuffer werden meist Lösungen mit einem pH-Wert von 7 und einem pH-Wert, der im

zu erwartenden Messbereich liegt, eingesetzt. Dabei ist besonders auf die konstante und gleiche Temperatur der Kalibrierlösungen und später der Messlösungen zu achten. Eine genaue Einhaltung des Kalibrierprotokolls ist dabei unerlässlich um zuverlässige und reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten.

Wie bereits erwähnt ist die pH-Glaselektrode die meist verwendete pH-Elektrode. Dennoch besitzt sie Nachteile hinsichtlich der mechanischen Stabilität und der Miniaturisierbarkeit, so dass sich die Herstellung von ISFETs entwickeln konnte, die diese Nachteile nicht besitzen.

### 2.3.2 Ionen-sensitive Feldeffekttransistoren

Die Entwicklung der ersten ionen-sensitiven Feldeffekttransistoren (ISFET) begann im Jahre 1970 durch eine Veröffentlichung von Piet Bergveld. Er stellte einen Si-basierendes ionen-selektives Bauelement vor, dass von der Funktion eine Kombination eines MOSFET und einer Glaselektrode war. In den darauf folgenden Jahren und Jahrzehnten hat sich eine unüberschaubare Anzahl von Wissenschaftlern mit der Herstellung, Charakterisierung, Optimierung und der theoretischen Beschreibung dieser elektronischen Bauelemente beschäftigt. Bereits bis zum Jahr 2003 wurden weit mehr als 600 Veröffentlichungen zum Thema ISFET geschrieben. Dazu kommen noch einige hundert zu artverwandten Sensoren wie Enzym-FETs (EN-FET), Immuno-FETs (IMFET) und chemische FETs (CHEMFET) auf Basis von Silizium. [12]

Vereinfacht gesprochen handelt es sich bei Standard-ISFETs um Si-basierte MOSFETs mit einem offenem Gate. Während bei MOSFETs der Drain-Source-Strom  $I_{DS}$  durch das Potential des metallisierten Gates einstellbar ist, nutzt man beim ISFETs die Ausbildung des Potentials an der Grenzfläche zwischen der Halbleiteroberfläche und dem Elektrolyt. Aus dem reichen Erfahrungsschatz der MOSFET-Technologie ergeben sich die wesentlichen Vorteile dieser Sensoren. Dazu zählt die Miniaturisierung, also die Herstellung von Sensoren kleiner Abmessungen und sehr schnellen Ansprechverhaltens, die dadurch für die Messungen von kleinen Messvolumen und Anwendungen im *in vivo*-Bereich geeignet sind. Bereits zu Beginn der Entwicklung der ISFETs lag der Fokus auf biomedizinische Anwendungen, z. B. elektrophysiologische Untersuchungen [1, 2], so dass zahlreiche Veröffentlichungen in biomedizinischen Journalen erschienen sind. Weiterhin profitierten die Si-basierenden Sensoren von der einfachen und wirtschaftlichen kostengünstigen Herstellung, sowie die Möglichkeit der Herstellung und Kombination von Sensorelementen mit verschiedenen Funktionalitäten für multi-parametrische Messungen.

Zu Beginn der ISFET-Entwicklung gab es bis auf den direkten Vergleich der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche mit einer pH-Glaselektrode keine theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Vorgänge an der Halbleiteroberfläche. Wie auch die Glaselektroden zählen die ISFETs zu den potentiometrischen Sensoren. Allerdings befindet sich bei den pH-Glaselektroden die ionensensitive Glasmembran zwischen zwei Elektrolyten, während die ionensensitive Schicht der ISFETs zwischen der Messlösung und dem Halbleitermaterial liegt. Die prinzipiellen elektrochemischen Vorgänge an einer Grenz-



fläche zwischen einem Festkörper und einem Elektrolyt wurden im Abschnitt 2.2.3 vorgestellt.

Die Technologien zur Herstellung von ISFETs waren immer mit der Entwicklung von MOS-Transistoren verbunden. Der wesentliche Parameter bei der Herstellung von ISFETs war dabei die Wahl des äußeren Gateisolators, da dieses Material die Sensitivität und Selektivität der Sensoren festlegt. Selbstverständlich fiel zu Beginn der ISFET-Entwicklung die Wahl der Materialien zur Gateisolierung auf bekannte Materialsysteme, wie Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Im weiteren Verlauf der Entwicklung von ISFETs wurden auch andere Metalloxide (z. B. Iridiumoxid [13]), keramische Materialien und Glasuren untersucht, um das Driftverhalten, die chemische Stabilität und pH-Sensitivität zu verbessern. Heutzutage werden oft Tantalpentoxid-Schichten bei ISFETs eingesetzt [14].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen MOS- und ISFETs ist der relativ große Abstand der Source- und Drainkontakte von der aktiven Gatefläche. Beim ISFET müssen diese Abstände groß gehalten werden, damit eine Verkapselung der metallisierten Bereiche der Sensoren ohne Schwierigkeiten möglich ist. Meist wurden diese Verkapselungen mit Epoxid-Materialien realisiert. Verschiedene Passivierungstechnologien werden in Kapitel 4.2.4 diskutiert. Der größere Abstand verursacht einen höheren Serienwiderstand der Source- und Draingebiete, was sich negativ auf die Steilheit  $g_m$  der Transferkennlinie auswirkt und damit nachteilig für die Sensoreigenschaften ist, wie es in den Kapiteln 3.2.2 und 5.3.2 vorgestellt wird.

Die Entwicklung der ISFETs begann mit planaren einseitigen Bauelementen. Die Source- und Drainkontakte sind dabei auf derselben Waferseite wie das Gate realisiert. Allerdings gab es auch durch wissenschaftliche Forschungsgruppen andere Ansätze um die metallischen Kontakte auf die Rückseite des Sensorchips zu bringen. Besondere Technologien wie Silizium auf Saphir (SOS) und Silizium auf isolierenden Substraten (SOI) ermöglichten die Umsetzung dieser Sensorkonzepte. Die Gruppe von de Rooij stellten 1988 ein besonderes Konzept vor [15], bei dem sie doppelseitig polierte Si-Wafer verwendeten und auf der Rückseite der Source- und Drainkontakte Löcher ätzten, diese metallisierten und über die hohe Dotierung dieser Bereiche eine Kontaktierung von Source und Drain erfolgte. Es gibt aber auch andere Ansätze, die anstatt einer Verkapselung der Kontakte sämtliche Bereich bis auf die aktive Fläche durch einen O-Ring abdichten.

Eines der größten Herausforderungen bei der Entwicklung von ISFETs ist die Realisierung einer integrierten Referenzelektrode. Auch dort gibt es verschiedene Ansätze zur Miniaturisierung von Referenzelektroden. In der Regel wird dabei auf gelartige Referenzelektroden zurückgegriffen. In den Anfängen dieser Entwicklung waren die dominierenden Probleme die Aus- und Eindiffusion von Ionen in die Gelelektrode und das damit verbundene instabile Potential [12]. Daneben gibt es andere Ansätze um das Potential der Lösung zu bestimmen bzw. auf einen konstanten Wert zu halten. So wird durch einen REFET (Referenz Feldeffekttransistor) ein konstantes Potential zur Verfügung gestellt, was zur Orientierung für die gemessenen Potentialveränderungen dient [13]. Dabei wird das Gate eines dem ISFET identischen MOSFET mit einer speziellen Passivierung (z. B. PVC/OMR83) pH-

unempfindlich gestaltet. Dieses Potential dient dann als Referenzpotential. Diese Variante wurde von Matsuo [16] eingeführt und er benutzte für die Passivierung Parylene-Beschichtungen. Ein anderer Ansatz ist der Einsatz von edlen Metallen als Referenzpotential für die pH-Messungen. In der Regel werden dafür Metallisierungen aus Platin (Pt) oder Gold (Au) eingesetzt und untersucht [17].

Im Laufe der Zeit wurden ISFETs in ganz verschiedenen Anwendungsbereichen erfolgreich eingesetzt. Besonders die Miniaturisierbarkeit von ISFETs ermöglichte Messungen von Zellmetabolismen in kleinen Volumen, da die pH-ISFETs mit anderen Sensoren in den Si-Boden von Zellkulturkammern eingesetzt werden konnte [18,19]. Außerdem werden Si-basierte pH-ISFETs eingesetzt um direkt im Blutgefäßsystem oder in der Speiseröhre den pH-Wert zu bestimmen. Die Kathedersysteme werden z. B. von den Firmen Medtronic GmbH und der Medical Measurement Systems Deutschland GmbH angeboten.

Andere Anwendungsgebiete von kommerziell erhältlichen pH-ISFETs liegen im Bereich der Prozesskontrolle und -messtechnik in der Lebensmittel- und chemischen Industrie. Im Rahmen der Dissertation wurden GaN-basierte pH-Sensoren gemeinsam mit der Fa. Mettler-Toledo GmbH charakterisiert, um die Eignung dieser Sensoren für die Prozesskontrolle in der Lebensmittelindustrie zu untersuchen. In diesem Bereich gelten besondere Anforderungen sowohl an die Sensoreigenschaften als auch an die eingesetzten Materialien. Die chemische Stabilität der Sensoren und der Verkapselung muss hoch sein um eine bestimmte Anzahl von Reinigungszyklen mit einer 80 °C warmen Lauge mit einem pH-Wert von 14 zu überstehen. Neben den kleinen Abmessungen der Sensoren besitzt gerade im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie die Glasfreiheit des Messsystem eine besondere Bedeutung. Beim Einsatz von Standard-pH-Glaselektroden besteht immer die Gefahr eines Bruchs und damit der Verlust einer ganzen Charge des hergestellten Produktes. Die Robustheit der ISFET-basierten Messsysteme prädestiniert sie für dieses spezielle Anwendungsgebiet.

Das ist ein Grund dafür, dass in dieser Arbeit das Materialsystem der Gruppe-III Nitride als Ausgangsmaterial für die Entwicklung von pH-Sensoren untersucht wird. Dabei richtet sich der Fokus der wissenschaftlichen Untersuchungen auf das Verhalten des ISFETs unter verschiedenen praxisnahen Bedingungen und weniger um die Optimierung der Schaltungstechnik zur Intergration der Bauelemente in Messsysteme. Selbstverständlich kann man auf Erkenntnisse der Si-basierten ISFET-Technologie zurück greifen, dennoch steht man bei der Untersuchung von GaN-basierenden Bauelementen für die Sensorik von Ionenkonzentrationen noch an den Anfängen und diese Arbeit soll helfen, dass Potential dieser Sensoren abzuschätzen.

Deshalb wird im nächsten Kapitel auf die besonderen materialspezifischen Eigenschaften der Gruppe-III Nitride eingegangen. Auf den direkten Vergleich der elektrischen Beschreibung eines MOSFET und eines ISFETs wird an dieser Stelle verzichtet und auf das Kapitel 3.2.2 verwiesen.

# 3 AlGaN/GaN-Heterostrukturen für sensorische Anwendungen

In diesem Kapitel werden neben den charakteristischen Materialeigenschaften der Gruppe-III Nitride auch die Grundlagen ionen-sensitiver Feldeffekttransistoren vorgestellt. Ein Unterkapitel beschäftigt sich dabei mit der Beschreibung der elektrischen Modelle von MOSFETs und ISFETs. Im dritten Teil des Kapitels werden verschiedene Einsatzmöglichkeiten von GaN-basierenden HEMTs vorgestellt, wie sie in wissenschaftlichen Veröffentlichungen bereits erschienen sind.

## 3.1 Gruppe-III Nitride und ihre Eigenschaften

Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Sensoren wurde das Materialsystem der Gruppe-III Nitride verwendet. Die ersten Erfahrungen mit der Herstellung von Gruppe-III Nitriden wurden schon in den 60-iger Jahren gesammelt [20,21]. Auf Grund der hohen Defektdichte der gewachsenen Schichten und des Fehlens einer Möglichkeit zur p-Dotierung eigneten sich diese Schichten nicht für mikroelektronische Bauelemente. Aus diesem Grund wurde an epitaktischen Nitridschichten nicht weiter geforscht. Erst Mitte der 80-iger Jahre wurde das Materialsystem „wiederentdeckt“ [22–24] und erlebte in den 90-iger Jahren eine Renaissance, da Schichten mit neuen Wachstumsverfahren und erweitertem technologischem Know-how wesentlich defektärmer hergestellt werden konnten und eine p-Dotierung durch Magnesium möglich geworden ist [25–27]. Seit diesem Zeitpunkt erobern sich die Gruppe-III Nitride immer neue Anwendungsgebiete. Da sie direkte Halbleitermaterialien sind, finden sie Anwendung als opto-elektronische Bauelemente, wie z. B. für licht-emittierende Dioden, Laserdioden, in (Verkehrs-)Beleuchtungssystemen und optischen Laufwerken. Ein anderes großes Einsatzgebiet von Gruppe-III Nitridstrukturen sind Hochleistungs- und Hochfrequenztransistoren. Die besonderen physikalischen Eigenschaften dieses Materials machen sie für diese verschiedenen Einsatzgebiete besonders geeignet. Ein Review-Artikel über Wachstum und Anwendungen von Gruppe-III Nitriden ist von O. Ambacher 1998 verfasst worden [28].

Zu den Gruppe-III Nitriden zählen die binären Verbindungen Galliumnitrid (GaN), Aluminiumnitrid (AlN) und Indiumnitrid (InN). Weiterhin gehören ternäre (AlGaN, InGaN, InAlN) und quaternäre (InAlGaN) Verbindungen dazu. Die Bandlücken dieser Halbleitermaterialien liegen dabei zwischen 0,61 eV für InN, 3,44 eV für GaN und 6,00 eV für AlN bei Raumtemperatur [29]. Die letzten beiden zählt man zu den Halbleitern mit großer Bandlücke (Wide band gap semiconductors).

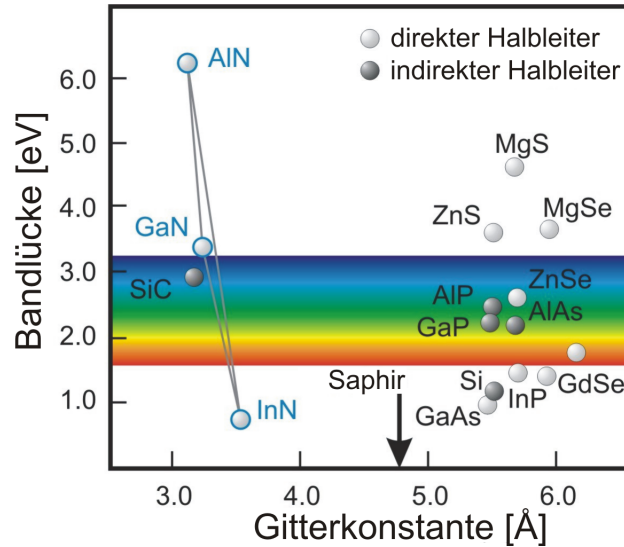


Abbildung 3.1: Darstellung der Bandlücke und der Gitterkonstante von einigen ausgewählten Halbleitern und Kennzeichnung von direkten bzw. indirekten Halbleitern nach [30].

Diese Halbleiter zeichnen sich durch starke Bindungen der Atome im Kristall aus. Sie zeigen eine hohe chemische Beständigkeit und sind für Anwendungen mit hohen Temperaturen und Durchbruchfeldstärken gut geeignet. Durch Herstellen von ternären und quaternären Verbindungen ist ein gezieltes Einstellen der Bandlücke und damit ein bestimmtes physikalisches Verhalten der Struktur möglich. Dieses sogenannte *bandgap-engineering* ist Voraussetzung um elektronische Bauelemente mit spezifischen Eigenschaften und Verhalten herzustellen. Die Gruppe-III Nitride sind direkte Halbleiter. Damit befinden sich das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum im Energie-Impulsraum bei einem Wellenzahlvektor. Bei der Rekombination von Elektronen und Löchern ist deshalb keine Impulsänderung notwendig und eine strahlende Rekombination damit viel wahrscheinlicher, als in indirekten Halbleitern. Das ist eine entscheidene Materialeigenschaft für den Einsatz dieser Materialien in der Optoelektronik. Alle kommerziell erhältlichen blaues und weißes Licht emittierenden Dioden bzw. Laserdioden werden aus InGaN-basierenden Schichten hergestellt.

In Abb. 3.1 sind die Bandlücke und die Gitterkonstanten einiger ausgewählter Halbleitermaterialien dargestellt. Es wird deutlich, dass die Bandlücke der Gruppe-III Nitride über einen großen Bereich einstellbar ist und damit die Wellenlänge von opto-elektronischen Bauelementen sehr variabel wählbar ist. Die Variation wird z. B. durch das Einbringen von Al-Atomen in eine GaN-Schicht erreicht. Dabei verändert sich die Bandlücke nicht linear, sondern wird durch eine quadratische Abhängigkeit nach

$$E_G(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x E_G(\text{AlN}) + (1 - x) E_G(\text{GaN}) - b x (1 - x) \quad (3.1)$$

beschrieben, wobei  $x$  der Anteil von Aluminium in der GaN-Schicht ist. Der Bo-

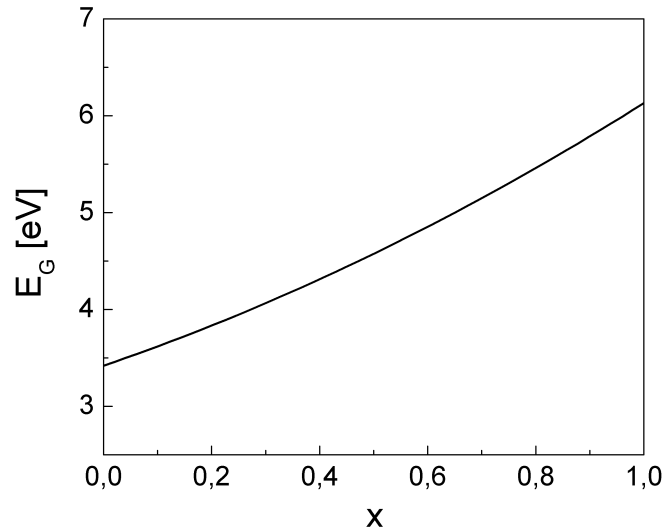


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Bandlücke vom Aluminium-Gehalt der AlGa<sub>N</sub>-Schicht nach Brunner [32].

wing Parameter  $b$  wird dabei in der Regel experimentell bestimmt. Dafür wird der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  aus Transmissionsmessungen an Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt berechnet. In der Literatur findet man Werte für  $b$ , die zwischen  $-0,8$  eV und  $2,6$  eV liegen [31]. Nach Brunner et al. [32] wurde bei  $T = 300$  K ein Wert von  $0,8$  eV für  $b$  bestimmt. Die Abhängigkeit der Bandlücke von dem Al-Gehalt der Schicht ist in Abb. 3.2 dargestellt. Mit Hilfe dieser Beziehung können AlGa<sub>N</sub>-Schichten mit definierter Bandlücke hergestellt werden, indem der Al-Gehalt der Schicht gezielt verändert wird. Wie bereits erwähnt eröffnet das besonders für opto-elektronische Bauelemente eine gezielte Abstimmung der emittierenden bzw. absorbierenden Wellenlänge des Lichtes. Weiterhin ist durch eine Kombination von Schichten mit unterschiedlich großer Bandlücke die Realisierung eines integrierten Filters ab einer bestimmten Wellenlänge möglich [33].

Für die pH-Sensoren sind allerdings zwei andere Eigenschaften der Gruppe-III Nitride von größerer Bedeutung - die spontane und piezoelektrische Polarisation in den Nitridschichten. Die Ursache für die spontane Polarisation ( $P_{sp}$ ) ist die hexagonale Kristallstruktur (Wurzit-Struktur), in der alle MOCVD- und MBE-gewachsenen Strukturen vorliegen. In dem Kristall kompensieren sich die stark polaren Bindungen zwischen den Metall- und den Stickstoffatomen nicht vollständig. Entlang der  $c$ -Achse entsteht dadurch eine Polarisation. Deshalb bilden sich an den Grenzflächen senkrecht zu dieser  $c$ -Achsenrichtung Polarisationsladungen aus. Jede einzelne Nitridschicht kann man deshalb als einen Dipol in (0001)-Richtung auffassen. Der Betrag der spontanen Polarisation ist vom Al-Gehalt der Schicht abhängig und be-

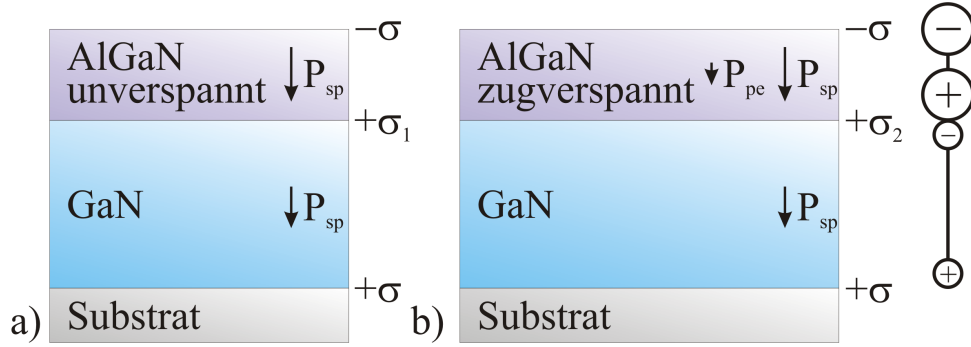


Abbildung 3.3: Polarisierungen in a) unverspannten und b) zugverspannten AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostrukturen bei Wachstum in *c*-Achsenrichtung mit eingezeichneter Netto-Polarisationsladung an der Grenzfläche. Am rechten Rand ist das Dipolmodell der Schichten angedeutet.

rechnet sich nach [34] gemäß

$$P_{sp}(x) = (-0,052x - 0,029) \quad \text{C/m}^2. \quad (3.2)$$

Die spontane Polarisation ist demzufolge in der AlGa<sub>N</sub>-Barriere größer als im Ga<sub>N</sub>-Volumenmaterial.

Gleichzeitig weisen Gruppe-III Nitride hohe piezoelektrische Konstanten auf [35]. Unter mechanischen Verspannungen bilden sich auf Grund der piezoelektrischen Polarisation ( $P_{pe}$ ) elektrische Felder aus [34]. Diese mechanischen Spannungen treten beim Wachstum von Heterostrukturen auf, wie sie für die pH-Sensoren verwendet werden. Der Zusammenhang der Gitterkonstanten im unverspannten Zustand (Indizes 0) und im verspannten Zustand (keine Indizes) der Basalebene *a* und in *c*-Achsenrichtung *c* wird durch

$$\frac{c - c_0}{c_0} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \frac{a - a_0}{a_0} \quad (3.3)$$

beschrieben. Dabei sind  $C_{13}$  und  $C_{33}$  elastische Konstanten des verspannten Materials. Die piezoelektrische Polarisation entlang der *c*-Achse lässt sich aus

$$P_{pe} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \left( e_{31} - e_{33} \frac{C_{31}}{C_{33}} \right) \quad (3.4)$$

berechnen. Dabei sind  $e_{31}$  und  $e_{33}$  die piezoelektrischen Koeffizienten des Materials. Da der Ausdruck zwischen den Klammern für AlGa<sub>N</sub> stets kleiner 0 ist, erhält man eine negative Polarisation für zugverspannte Schichten und eine positive Polarisation für druckverspannte Schichten. Eine negative Polarisation ist dabei zum Substrat gerichtet, wie es in Abb. 3.3 dargestellt ist.

In den untersuchten Heterostrukturen wurde eine AlGa<sub>N</sub>-Schicht pseudomorph auf eine relaxierte Ga<sub>N</sub>-Schicht aufgewachsen und ist damit zugverspannt. Die

AlGa<sub>N</sub>-Schicht übernimmt die größere Gitterkonstante des darunterliegenden Ga<sub>N</sub>-Kristalls. Erst ab der sogenannten kritischen Schichtdicke bauen sich diese Spannung durch die Bildung von Versetzungen und Defekten effektiv ab. Die für die pH-Sensoren verwendeten Barrierendicken von 8 nm bis 30 nm befinden sich unterhalb dieser kritischen Schichtdicke und wachsen deshalb pseudomorph, also scheinbar gitterangepasst, auf. Die Gitterkonstante  $a$  der Basalebene von Ga<sub>N</sub> beträgt 3,189 Å [36] und wird im AlGa<sub>N</sub>-Kristall übernommen. Die Gitterkonstante für relaxiertes AlGa<sub>N</sub> lässt sich über Vegards Law gemäß

$$a_{AlGaN}(x) = (3,189 - 0,086x) \text{ \AA} \quad (3.5)$$

berechnen [37]. Bei einem Al-Anteil von 25 % beträgt die Gitterkonstante  $a = 3,168 \text{ \AA}$ . Die AlGa<sub>N</sub>-Schicht wächst zugverspannt auf dem Ga<sub>N</sub>-Buffer auf.

Alle pH-Strukturen wurden in  $c$ -Achsen-Orientierung gewachsen und besitzen Ga-face Polarität. Das bedeutet, dass sich die Polarisierungen innerhalb der AlGa<sub>N</sub>-Barriere addieren und zum Substrat gerichtet sind, wie es in Abb. 3.3 dargestellt ist. In Abhängigkeit von den Wachstumsparametern können Nitridschichten auch N-face Polarität haben. Dann sind alle spontanen Anteile der Polarisierung in Richtung Nitridoberfläche gerichtet [38]. Die Richtung der piezoelektrischen Polarisierung ist abhängig vom Verspannungszustand der Nitridschicht, so dass sie die spontane Polarisierung kompensieren oder verstärken kann [34].

In den Sensorstrukturen kommt es an der Grenzfläche zwischen der AlGa<sub>N</sub>-Barriere und der Ga<sub>N</sub>-Schicht zu einem Gradienten in der Polarisierung. In Abhängigkeit der Beträge der Polarisierungen verbleibt eine Netto-Polarisationsladung an der Grenzfläche, wobei für Abb. 3.3  $\sigma_1 < \sigma_2$  gilt. Diese ortsfeste Polarisationsladung  $\sigma$  an der Grenzfläche wird durch freibewegliche Ladungsträger abgeschirmt. In der vorgestellten Heterostruktur sind es Elektronen, die das 2DEG bilden und die polarisationsinduzierte Ladung abschirmen. Sie werden von Donatoren an der Oberfläche zur Verfügung gestellt und sammeln sich an der Grenzfläche [39]. Dort können sie Flächenladungsträgerdichten von  $n_s = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und Driftbeweglichkeiten bei Raumtemperatur von bis zu  $\mu = 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreichen. Dieses 2DEG bildet den leitfähigen Kanal des Transistors zwischen zwei ohmschen Kontakten. Man erhält also ohne Modulationsdotierung, wie es in AlGaAs/GaAs-Heterostrukturen notwendig ist, einen hochleitfähigen Transistor mit Ladungsträgern hoher Beweglichkeit.

Die Ladungsträgerkonzentration  $n_s$  des 2DEGs ist sowohl vom Al-Gehalt der Barriere [34, 38] als auch von der Dicke der Barriere  $d_{\text{Barriere}}$  [40] abhängig. Die folgende Gleichung beschreibt diese Abhängigkeiten:

$$n_s(x, d_{\text{Barriere}}) = \frac{\sigma(x)}{e} - \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r(x)}{d_{\text{Barriere}} e^2} \right) [e\phi_b(x) + E_F(x) - \Delta E_C(x)]. \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\varepsilon_r(x)$  die Dielektrizitätszahl,  $\phi_b(x)$  die Schottky-Barriere an der Oberfläche,  $E_F(x)$  die Fermi-Energie und  $\Delta E_C(x)$  der Leitungsbandkanten-Offset zwischen Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N und Ga<sub>N</sub>. In Abb. 3.4 sind einige dieser Größen in einer schematischen Darstellung des Leitungsbandverlaufs einer AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostruktur gezeigt.

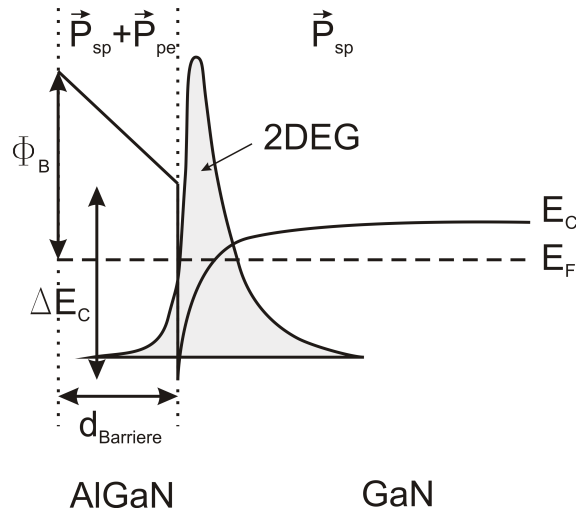


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Verlaufs der Leitungsbandkante einer AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostruktur. Die Ladungsträgerakkumulation (2DEG) in der Nähe der Grenzfläche ist eingezeichnet.

Ausgehend von dieser Gleichung ist die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Al-Gehalt und der Barrierendicke in Abb. 3.5 dargestellt.

Nachdem die grundlegenden Eigenschaften der Gruppe-III Nitride vorgestellt worden sind, werden im nächsten Kapitel das Wirkprinzip der Ga<sub>N</sub>-basierten pH-Sensoren und ein Vergleich zwischen Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistoren (MOSFETs) und ionen-sensitiver Feldeffekttransistoren (ISFETs) vorgenommen.

## 3.2 Ga<sub>N</sub>-basierende ISFETs

Nachdem die Entstehung des 2DEGs in einer AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostruktur beschrieben worden ist, wird im nächsten Abschnitt die Variation der Ladungsträgerdichte durch wässrige Lösungen an der Oberfläche der Halbleiterstruktur mit unterschiedlichen pH-Werten vorgestellt. Daran schließt sich eine vergleichende Betrachtung der Beschreibung eines MOSFETs und eines ISFETs an. Es werden Parallelen herausgearbeitet, die für das Verständnis der Funktionsweise von Bedeutung sind.

### 3.2.1 Funktionsweise des pH-Sensors

Ausgangspunkt bei der Erklärung der Funktionsweise des pH-Sensors ist der Si-basierte ISFET, wie er 1970 von P. Bergveld [1] vorgestellt worden ist. Der Aufbau des ISFETs entspricht dem eines klassischen MOSFET. Anstatt der Gate-Metallisierung auf der Oxidschicht über dem Kanal wird dieser Bereich unmetallisiert gelassen oder es werden pH-sensitive Metalloxidschichten (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42], Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [43]) aufgebracht und als offenes Gate betrieben. Beim MOSFET wird durch eine Potentialveränderung des Gate-Kontakts die Ladungsträgeranzahl im leitfähigen



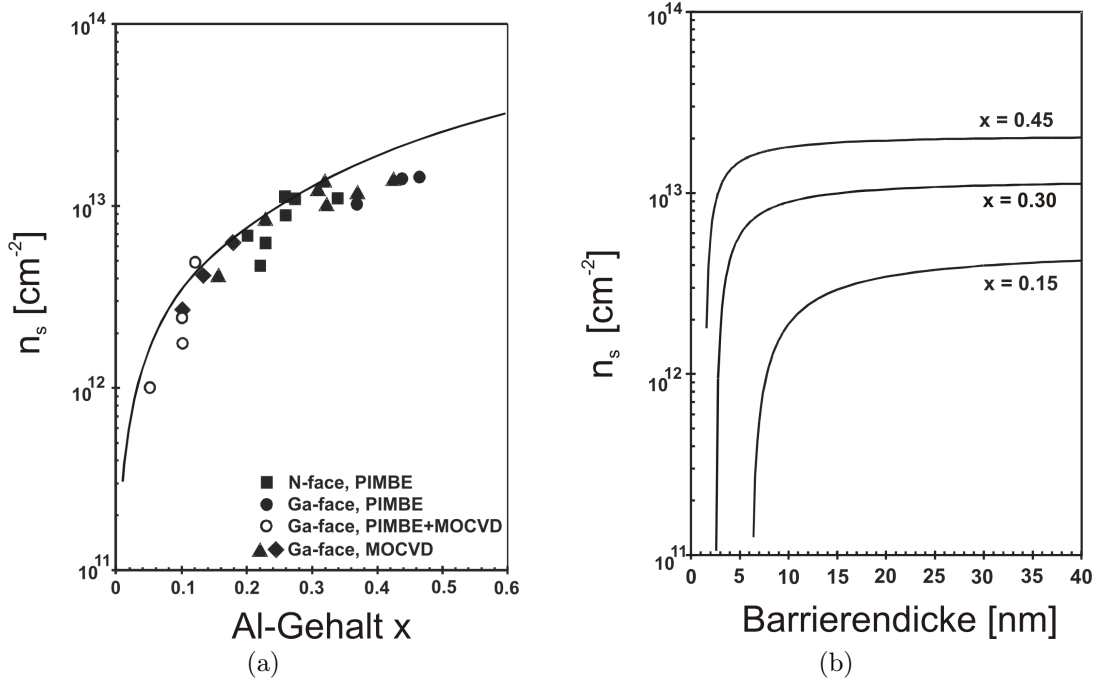
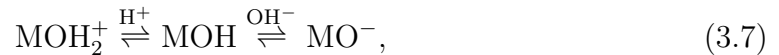


Abbildung 3.5: Darstellung der Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte  $n_s$  im 2DEG a) vom Al-Gehalt der Barriere und b) von der Barrierendicke nach [41].

Inversions-Kanal erhöht (Anreicherung) oder verringert (Verarmung). Ab einer bestimmten Gatespannung, der sogenannten Schwellspannung, beginnt die Ausbildung des leitfähigen Kanals und hängt von geometrischen (Gatelänge und -weite) und technologischen (Si-Dotierung, Oxiddicke und -qualität) Faktoren ab. Das elektrische Potential des Gates, und damit das elektrische Feld zwischen Gate und Halbleiter, bestimmt die Leitfähigkeit des Kanals, ohne dass zwischen Gate und dem Source- bzw. Drain-Kontakt des Halbleiters ein Strom fließt. Man spricht daher von einem Feldeffekttransistor, der leistungslos gesteuert wird.

Die Variation des Potentials an der Oberfläche des Gate-Oxids kann aber auch durch andere Einflussgrößen hervorgerufen werden. Aus dieser Idee heraus wurde der ISFET entwickelt. Wenn ein ISFET in eine wässrige Lösung eingebracht wird, findet eine Hydratisierung der Oberfläche statt und es bilden sich Hydroxylgruppen mit amphoterem Charakter aus [44]. Diese Gruppen können in Abhängigkeit vom pH-Wert protoniert oder deprotoniert werden, wie es die folgende Reaktionsgleichung vereinfacht beschreibt:



wobei das M für die Metallatome der Metalloxid-Oberfläche bzw. für Silizium steht. Der mittlere Teil spiegelt die neutrale Situation der Hydroxylgruppen wieder. Dieses *site-binding-model* wurde im Laufe der Jahre weiter untersucht und angewendet [45–48] und erwies sich als geeignet für die Beschreibung der Vorgänge an der Grenzfläche zwischen einer oxidierten Oberfläche und einem wässrigen Elektrolyten.

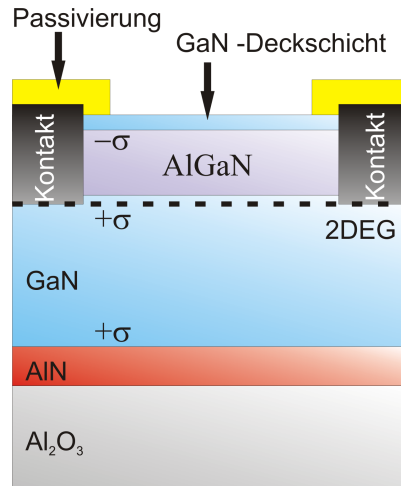


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines pH-Sensors mit GaN-Deckschicht.

Auch das Funktionsprinzip des GaN-basierten pH-Sensors kann mit diesem Modell beschrieben werden. In Abb. 3.6 ist der Aufbau der Sensorstruktur schematisch dargestellt. Wenn sich der Sensor an Luft befindet, bildet sich eine dünne Oxidschicht an der GaN-Oberfläche heraus. Diese dünne nicht-stöchiometrische Oxidschicht Ga<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ist für die pH-Sensitivität von großer Bedeutung. Sie wurde in eigenen Auger-Elektronen-Spektroskopie Messungen an pH-Sensoren (siehe Abb. 3.7) nachgewiesen und auch in der Literatur genannt [49].

Kommt diese oxidierte Oberfläche in Kontakt mit einer wässrigen Lösung, bilden sich die bereits erwähnten Hydroxylgruppen. In Abhängigkeit von der Hydronium-Konzentration können diese Gruppen ein Proton aufnehmen bzw. eines abgeben. Diese Vorgänge sind in Abb. 3.8 vereinfacht für einen GaN-basierten pH-Sensor dargestellt.

Durch die Veränderung der Ladung der Hydroxylgruppen wird das Potential an der Oberfläche der Sensorstruktur variiert. Das entspricht bei einem MOSFET der Änderung des Gate-Potentials, so dass der Kanalstrom von dieser Änderung beeinflusst wird. Genauso wird auch der leitfähige Kanal (2DEG) beim GaN-basierten Sensor beeinflusst.

Wenn der pH-Wert sinkt, also die Konzentration der Hydronium-Ionen zunimmt und die Lösung saurer wird, werden die OH-Gruppen an der Oberfläche protoniert. Das bedeutet, dass das Oberflächenpotential zunimmt und das 2DEG mit weiteren Elektronen angereichert wird. Genau der gegenteilige Fall tritt ein, wenn die Konzentration der Hydronium-Ionen abnimmt, der pH-Wert also steigt. Die OH-Gruppen werden deprotoniert und das Oberflächenpotential sinkt, so dass Elektronen aus dem 2DEG verarmt werden, die Leitfähigkeit sinkt und damit auch der Drain-Source-Strom  $I_{DS}$ . In Abb. 3.9 ist der Verlauf des Potentials zwischen einer AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-pH-Struktur und einem Elektrolyten bei drei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Zur Übersicht ist die Sensorstruktur oberhalb des Verlaufs schematisch dargestellt. Die simulierte Struktur besteht aus dem GaN-Volumenmaterial, einer

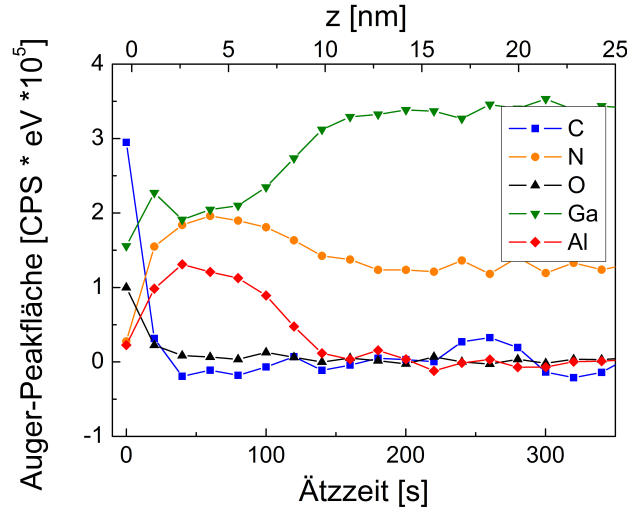


Abbildung 3.7: AES-Tiefenprofil einer pH-Sensorstruktur über einer Ätzzeit von 350 s. Die erhöhte Sauerstoff-Konzentration an der Oberfläche und den ersten 3 nm der Schicht ist deutlich zu erkennen. Außerdem ist die AlGaN-Barriere ( $d_{CV} = 9$  nm) im Verlauf des Al-Signals zu sehen. Die obere x-Achse stellt den Bezug zur Tiefe her, wobei 1 nm in 14 s abgetragen wurden. Zur Bestimmung der Ätzrate wurde das Al-Signal und der in der CV-Messung ermittelte Abstand des 2DEGs von der Oberfläche verwendet.

25 nm dicken AlGaN-Barriere, der 3 nm GaN-Deckschicht und einem 5 nm dicken Oxid an der Oberfläche, bevor das gepufferte Elektrolyt folgt. Die Änderung des Potentials an der Oberfläche der Oxidschicht wirkt sich bis zum Potential zwischen GaN-Volumen und AlGaN-Barriere aus. In Abb. 3.10 ist der simulierte Verlauf der Leitungsbandkante für diese Struktur gezeigt. Auch hier wird deutlich, dass die Veränderung des Potentials an der Sensoroberfläche durch den pH-Wert Auswirkungen auf den Leitungsbandkantenverlauf hat.

Die Variation des Oberflächenpotentials wirkt sich letztendlich auch auf die Ladungsträgerkonzentration im 2DEG aus. Wie man am Verlauf der Leitungsbandkante in der vergrößerten Darstellung in der Mitte erkennt, verläuft bei einer sauren Lösung das Leitungsband bei einer tieferen Energie, so dass Ladungsträger im 2DEG akkumulieren und die Leitfähigkeit, und damit der Strom, steigt. Bei einer basischen Lösung tritt genau der gegenteilige Fall ein. Die Leitungsbandkante wird angehoben, der Potentialtopf an der Grenzfläche zwischen GaN und AlGaN verringert sich und Elektronen werden verarmt. Damit sinkt die Leitfähigkeit und der Strom  $I_{DS}$ . Die Veränderung der Ladungsträgerkonzentration ist in Abb. 3.11 dargestellt. Sämtliche Simulationen wurden mit nextnano<sup>3</sup> durchgeführt, das auch für andere Halbleiterstrukturen eingesetzt werden kann [51, 52].

Wenn der Strom  $I_{DS}$  bei verschiedenen pH-Werten bestimmt wird, lässt sich daraus die Abhängigkeit  $I_{DS}(pH)$  graphisch darstellen, wie es in Abb. 3.12 gezeigt ist. Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz der pH-Sensoren ist die schnelle Ant-

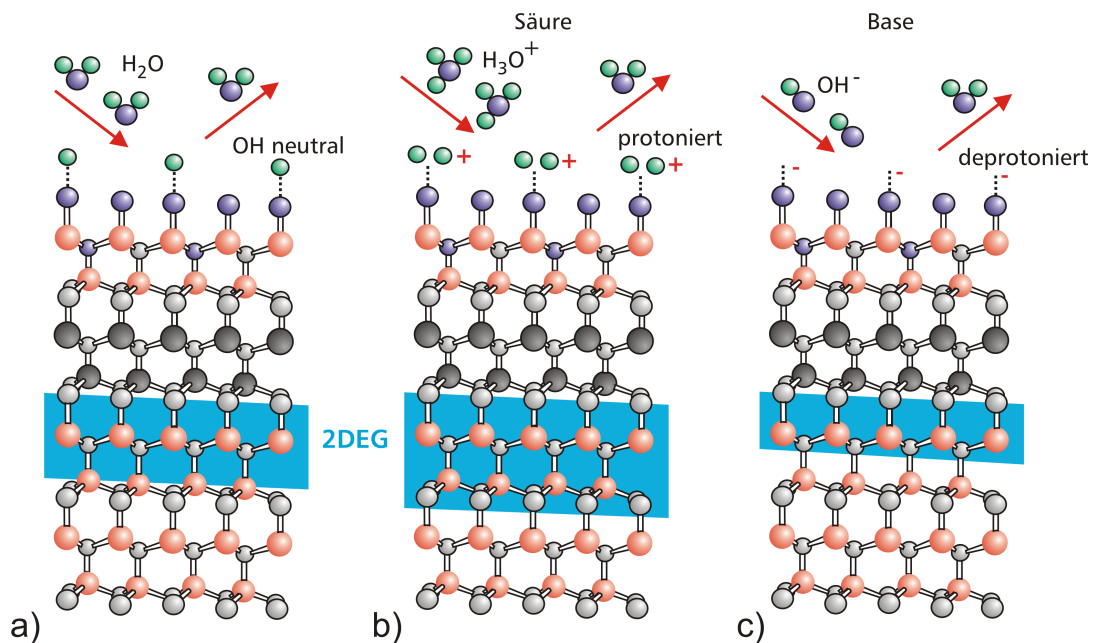


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Oberflächenveränderungen in Abhängigkeit vom pH-Wert entsprechend des Site-Dissociation-Modells. a) In wässriger Lösung bilden sich an der oxidierten Oberfläche des Sensor amphotere Hydroxylgruppen aus. In b) ist die Protonierung und in c) die Deprotonierung dieser Hydroxylgruppen dargestellt. Die Auswirkung auf die Elektronenkonzentration im 2DEG wird durch die Breite der schattierten Fläche gekennzeichnet. Bei b) findet eine Anreicherung und bei c) eine Verarmung der Ladungsträger statt (nach [50]).

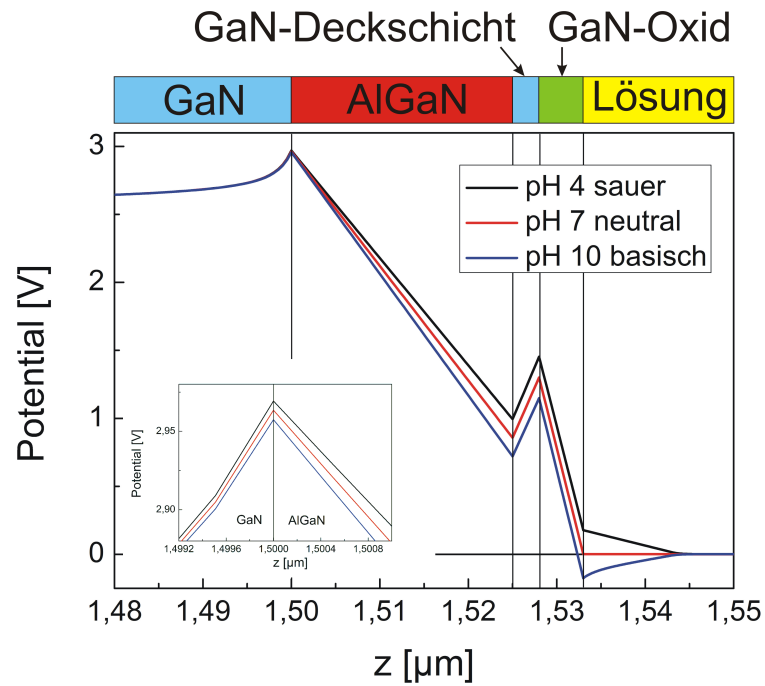


Abbildung 3.9: Verlauf des Potentials in einer pH-Sensorstruktur in Kontakt mit einem Elektrolyten. In der Vergrößerung ist der Bereich der AlGaN/GaN-Grenzfläche dargestellt.

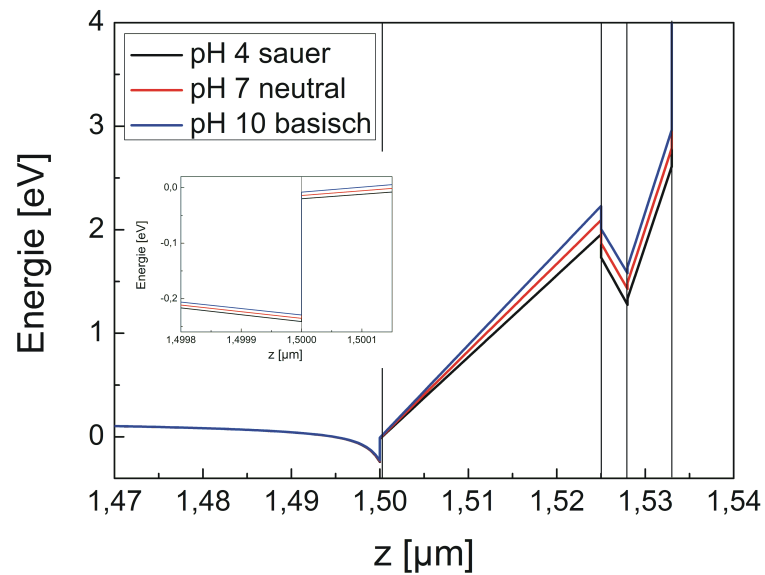


Abbildung 3.10: Verlauf der Leitungsbandkante in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. In der Vergrößerung ist der Bereich der AlGaN/GaN-Grenzfläche dargestellt.

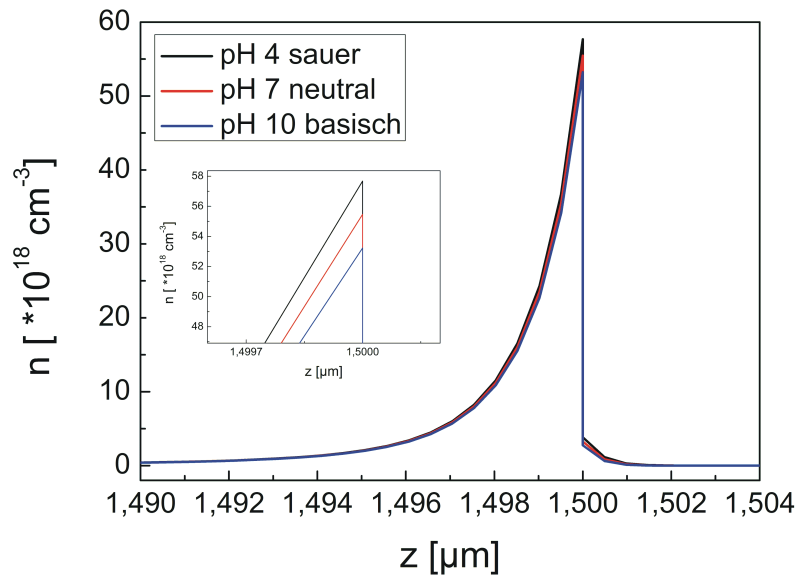


Abbildung 3.11: Darstellung des relevanten Bereiches der Ladungsträgerkonzentration in der pH-Sensorstruktur. Die Akkumulation und Variation der Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen GaN und AlGaN ist in der Vergrößerung zu erkennen.

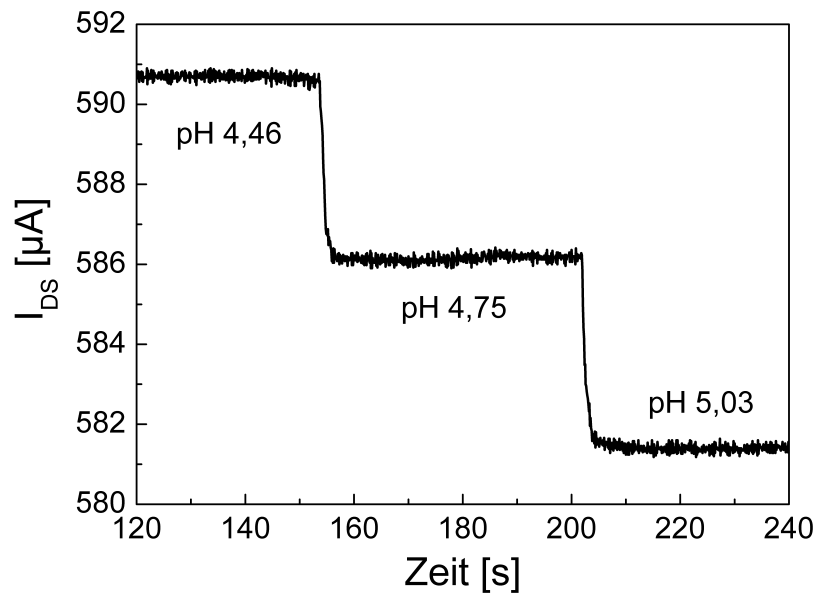


Abbildung 3.12: Der Drain-Source-Strom  $I_{DS}$  hängt vom pH-Wert der wässrigen Lösung ab. Die Messung wurde bei  $U_{DS} = 1 \text{ V}$  und  $U_{Ref} = 0 \text{ V}$  durchgeführt und der angegebene pH-Wert mit einem pH-Meter gemessen.

wortzeit auf eine pH-Änderung und ein hohes Auflösungsvermögen bei einer linearen Empfindlichkeit über einen großen pH-Bereich. In Kapitel 5.3 werden diese Sensoreigenschaften untersucht.

Nachdem die prinzipielle Funktionsweise des Sensors vorgestellt worden ist, wird im nächsten Abschnitt ein Vergleich zwischen der mathematischen Beschreibung der Kenngrößen eines MOSFETs und eines ISFETs vorgenommen.

### 3.2.2 MOSFET vs. ISFET

Um ein tieferes Verständnis für das Verhalten von ISFETs zu erhalten, ist es von großem Vorteil zuerst das grundlegende Verhalten von MOSFETs zu betrachten, da der ISFET im Wesentlichen einem MOSFET entspricht. Ausgehend von einem Si-MOSFET berechnet sich der Drain-Strom im Widerstandsbereich ( $(U_{GS} - U_{th}) > U_{DS}$ ) gemäß

$$I_{DS} = \beta \left[ (U_{GS} - U_{th}) U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right]. \quad (3.8)$$

Dabei sind  $U_{GS}$  und  $U_{DS}$  die Gate-Source Spannung bzw. die Drain-Source Spannung, die am Transistor anliegen,  $U_{th}$  die Schwellspannung und  $\beta$  ist der Verstärkungsfaktor des Transistors, der sich wie folgt berechnet:

$$\beta = \mu C'_{ox} \frac{W}{L}. \quad (3.9)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird mit  $\mu$  angegeben, die flächenbezogene Kapazität mit  $C'_{ox}$  und die Weite bzw. Länge der Gatefläche wird mit  $W$  bzw.  $L$  angegeben.

Im Betrieb ist der Strom  $I_{DS}$  eines MOSFETs hauptsächlich von  $U_{GS}$  abhängig. Der Verstärkungsfaktor  $\beta$  wird durch das Design des Transistors festgelegt und ist bei gleichbleibender Beweglichkeit der Ladungsträger konstant. Auch  $U_{DS}$  wird während des Betriebs des Transistors konstant gehalten. Die Schwellspannung  $U_{th}$  wird ebenfalls durch technologische Parameter bei der Herstellung festgelegt, so dass  $U_{GS}$  der wesentliche Parameter zur Variation des Kanalstroms ist.

Bei Messungen mit einem ISFET wird eine Referenzelektrode in die Lösung eingetaucht, um dort das Potential konstant zu halten (siehe Abb. 3.13). Damit entspricht das Potential der Referenzelektrode  $U_{Ref}$  beim ISFET dem des Gate-Kontakts  $U_{GS}$  beim MOSFET. Eine Änderung des Potentials an der Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt muss demnach beim ISFET durch die Änderung der Schwellspannung  $U_{th}$  beschrieben werden. Auch hierfür ist die Beschreibung der Schwellspannung beim MOSFET der Ausgangspunkt der Betrachtung. Sie ergibt sich aus

$$U_{th} = \frac{\Phi_M - \Phi_{Si}}{e} - \frac{Q_{Ox} + Q_{ss} + Q_{Si}}{C_{Ox}} + 2\Phi_f. \quad (3.10)$$

Der erste Term beschreibt dabei den Unterschied der Austrittsarbeiten des Metalls  $\Phi_M$  und des Siliziums  $\Phi_{Si}$ . Der zweite Term beschreibt die Ladungen der Struktur im Oxid  $Q_{Ox}$ , an der Grenzfläche  $Q_{ss}$  und im Silizium  $Q_{Si}$ .  $\Phi_f$  steht für das

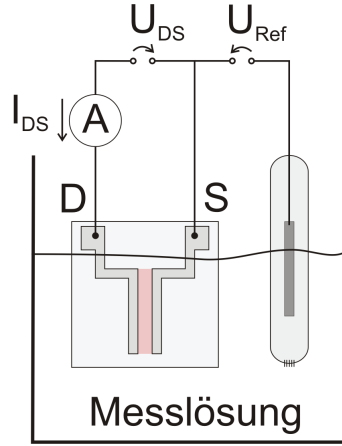


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur pH-Messung mit einem ISFET.

Fermi-Potential. Diese Terme sind rein physikalischer Natur und bleiben auch für die Beschreibung eines ISFETs in einer wässrigen Lösung bestehen. Allerdings erhält man bei der Beschreibung der Schwellspannung eines ISFETs weitere Potentiale, die berücksichtigt werden müssen. Das ist zum einen das Potential der Referenzelektrode in Bezug zum Vakuum  $E_{Ref}$ , das  $\Phi_M$  und das Potential am flüssig-flüssig Phasenübergang der Referenzelektrode enthält, und zum anderen das Potential über der Grenzfläche, das in Gleichung 2.23 mit  $\Delta\varphi_0$  angegeben wurde und pH-abhängig ist.

Damit ergibt sich für die Schwellspannung eines Si-ISFETs folgender Zusammenhang:

$$U_{th} = E_{Ref} + \Delta\varphi_0 - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{Ox} + Q_{ss} + Q_{Si}}{C_{Ox}} + 2\phi_f. \quad (3.11)$$

Bis auf  $\Delta\varphi_0$  sind alle Ausdrücke konstant. Dieses pH-abhängige Potential ist für die Veränderung der Schwellspannung bei Variation des pH-Werts der Lösung verantwortlich. Die Verschiebung der Schwellspannung in Abhängigkeit vom pH-Wert wird bei der Messung von Übertragungskennlinien am deutlichsten. In Abb. 3.14 a) sind Übertragungskennlinien eines Si-basierten ISFETs bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Dabei ist die Verschiebung der Kurven parallel zur x-Achse durch die Variation der Schwellspannung klar zu erkennen.

Ein Ga<sub>N</sub>-basierter ISFET zeigt ein ähnliches Verhalten der Übertragungskennlinie, wie es in Abb. 3.14 b) dargestellt ist. Die Ausbildung des leitfähigen Kanals, d. h. das Erreichen einer definierten Ladungsträgerkonzentration im Kanal, hängt von der Barrierendicke und vom Al-Gehalt der Barriere ab, wie es in Gleichung 3.6 für eine AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostruktur beschrieben ist. Beim Ga<sub>N</sub>-basierten ISFET beeinflusst das Potential an der Grenzfläche Elektrolyt-Ga<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, das durch den pH-Wert bestimmt wird, direkt die Ladungsträgerkonzentration im 2DEG. Der Zusammenhang zwischen dem Potential  $\Delta\varphi_0$  und der Ladungsträgerkonzentration im 2DEG lässt sich ausgehend von Gleichung 3.6 beschreiben. Für die Anpassung der Gleichung muss das pH-abhängige Oberflächenpotential  $\Delta\varphi_0$  berücksichtigt werden. Die



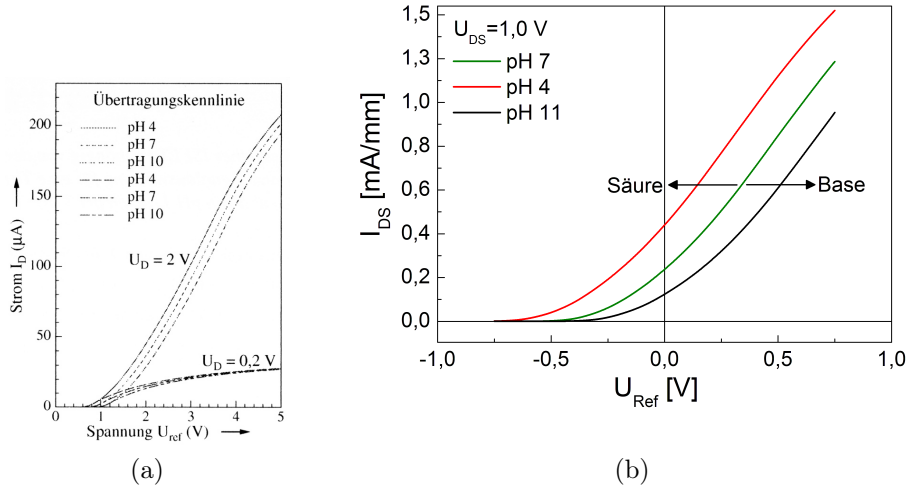


Abbildung 3.14: Übertragungskennlinien a) eines Si-ISFETs [53] und b) eines GaN-basierten ISFETs bei verschiedenen pH-Werten. Die Verschiebungen der Schwellenspannung sind deutlich zu erkennen.

Konzentration der Ladungsträger einer konkreten AlGaN/GaN-Heterostruktur mit einer bestimmten Barrierendicke und einem festen Al-Gehalt wird durch

$$n_s(\Delta\varphi_0) = \frac{\sigma}{e} - \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d_{\text{Barriere}} e^2} \right) [e\phi_b - e\Delta\varphi_0 + E_F(x) - \Delta E_C(x)] \quad (3.12)$$

beschrieben. Wie bereits festgestellt wurde, bewirkt z. B. eine Verringerung des pH-Werts durch eine Ansäuerung die Erhöhung des Oberflächenpotentials. Damit steigt nach Gleichung 3.12 die Ladungsträgerkonzentration im leitfähigen Kanal und damit der Strom an. Der Zusammenhang zwischen der Messgröße  $\Delta\varphi_0$  und dem Sensorsignal  $I_{DS}$  ist somit hergestellt.

Nachdem die grundlegende Funktionsweise und Möglichkeiten der Beschreibung vorgestellt wurden, beschäftigt sich der nächste Abschnitt mit den verschiedenen Anwendungsgebieten GaN-basierter Sensorbauelemente.

### 3.3 Sensorapplikationen mit GaN-basierten Heterostrukturen

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Anwendungsgebiete für ISFETs vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf Applikationen, bei denen bereits GaN-basierende Sensoren eingesetzt worden sind. Ziel ist es, anhand der bereits gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, die eigenen Ergebnisse einordnen zu können und bisher nicht beobachtete Phänomene zu identifizieren.

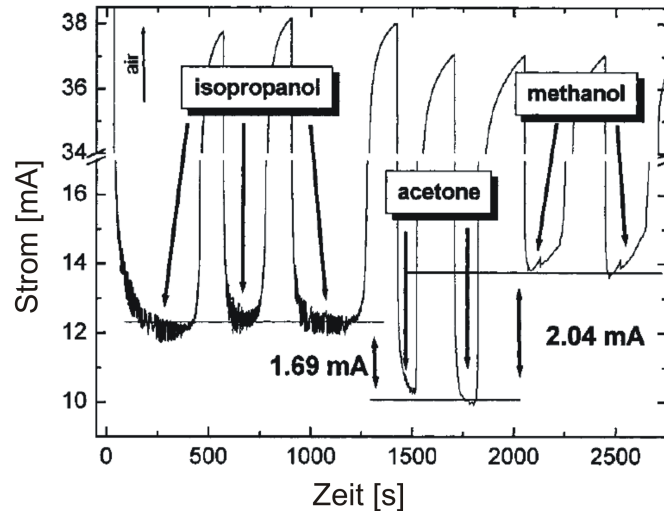


Abbildung 3.15: Zeitliches Verhalten des Kanalstroms bei Beaufschlagung der aktiven Flächen mit unterschiedlich polaren Flüssigkeiten [56].

Die Übersicht beginnt mit dem Einsatz der Sensoren für pH-Messungen, befasst sich dann mit der Detektion von verschiedenen Molekülen und deren Konzentration und endet mit einer Darstellung der Messungen von Zellaktionspotentialen mit GaN-basierenden Bauelementen. Ein Überblick der Grundlagen und sensorischen Anwendungen der AlGaN/GaN-Heterostrukturen finden sich bei Ambacher et al. [54] und Eickhoff et al. [55].

### 3.3.1 pH-Messungen

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Optimierung von AlGaN/GaN-Heterostrukturen für die Messung des pH-Werts von wässrigen Lösungen. Die Idee, eine AlGaN/GaN-Heterostruktur zur Untersuchung von Flüssigkeiten einzusetzen, wurde 2001 von R. Neuberger et al. [56] vorgestellt. Dort wurden die Heterostrukturen eingesetzt, um den Einfluss von unterschiedlich polaren Flüssigkeiten auf den Drain-Source-Strom  $I_{DS}$  zu untersuchen. Die Kontakte eines AlGaN/GaN-HEMTs mit einer GaN-Deckschicht wurden mit Silikon verkapselt und die offene aktive Fläche den Flüssigkeiten ausgesetzt. Strom-Spannungs-Kennlinien und das zeitliche Verhalten von  $I_{DS}$  bei Beaufschlagung der aktiven Fläche mit Isopropanol, Aceton und Methanol zeigten eine Abhängigkeit von der Polarität der Flüssigkeiten (siehe Abb. 3.15). Als Ursache wurde die Kompensation von Ladungen an der Oberfläche beschrieben, die das Ladungsgleichgewicht des vorherigen Zustandes der Transistorstruktur verändert. Gemessene Unterschiede im Sensorsignal bei Flüssigkeiten mit ähnlicher Polarität werden durch die unterschiedliche Molekülstruktur erklärt. Eine mögliche Applikation für diesen Sensoraufbau ist die Bestimmung des Wassergehalts in der Hydraulikflüssigkeit von Flugzeugen, um einen bedarfsbestimmten Wechsel durchzuführen und nicht auf festgelegte zeitliche Intervalle angewiesen zu sein.

### 3 AlGaN/GaN-Heterostrukturen für sensorische Anwendungen

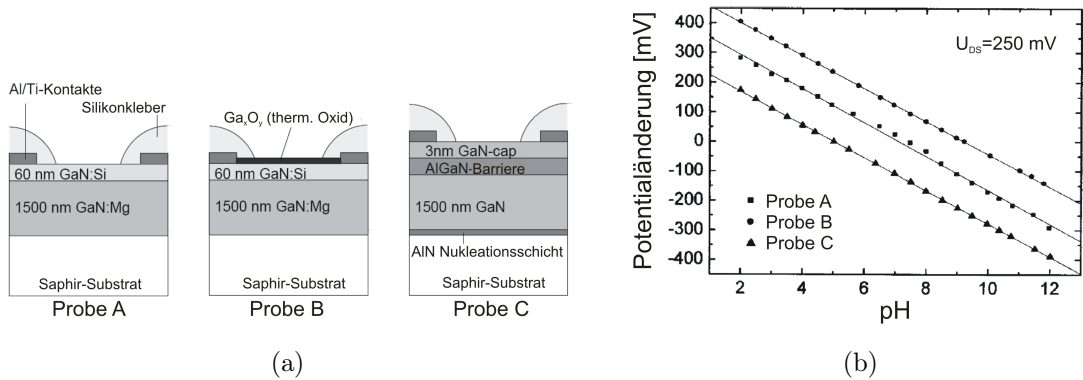


Abbildung 3.16: Darstellung der a) untersuchten Strukturen und b) Abhängigkeit des Oberflächenpotentials vom pH-Wert der Lösung [49].

G. Steinhoff [49] untersuchte 2003 den Einfluss des pH-Werts von wässrigen Lösungen auf den Stromfluss von GaN- und AlGaN/GaN-Strukturen. Bei den GaN-Strukturen wurden die obersten 6 nm mit Silizium dotiert um eine n-leitende Schicht herzustellen. Die darunterliegende Schicht wurde durch eine Mg-Dotierung kompensiert, so dass sie hoch-resistiv war. Eine dieser zwei Strukturen wurde anschließend gezielt thermisch oxidiert, um den Einfluss des Oxids auf die pH-Wertdetektion zu untersuchen. Allerdings konnten keine Empfindlichkeitsunterschiede zwischen den Strukturen festgestellt werden. Beide zeigten eine pH-Empfindlichkeit von  $S_{pH} = 57,3$  mV/pH. Ursache dieses identischen Verhaltens ist die sofortige Entstehung einer dünnen Oxidschicht auf den GaN-Strukturen, wenn sie an die Atmosphäre gebracht werden [57, 58]. Bei der AlGaN/GaN-Heterostruktur wurde eine nur geringfügig kleinere Sensitivität von 56 mV/pH gemessen. Die von Steinhoff untersuchte AlGaN/GaN-Struktur ist im Wesentlichen mit der in dieser Arbeit untersuchten identisch. Lediglich die Barrierendicke war mit 35 nm etwas dicker. Alle drei Strukturen zeigten eine lineare Abhängigkeit des Oberflächenpotentials vom pH-Wert. Die Strukturen und die Messergebnisse sind in Abb. 3.16 dargestellt.

Im Jahr 2005 wurde durch M. Bayer et al. die pH-Sensitivität der Heterostrukturen theoretisch beschrieben und untersucht. Dafür erweiterten sie ein bestehendes Simulationstool um das *site-binding-model* [59]. Mit der Einbindung dieses Modells konnte eine gute Übereinstimmung der theoretischen Daten mit den experimentellen Ergebnissen von Steinhoff [49] erreicht werden. Der amphotere Charakter der Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche ist für dieses Verhalten verantwortlich [1, 60], wie es in Kapitel 3.2.1 beschrieben worden ist.

Mehandru et al. [61] führte 2004 und J. Song [62] im Jahr 2006 nochmals ähnliche Untersuchungen wie R. Neuberger [56] durch und analysierte den Einfluss von verschiedenen polaren Flüssigkeiten auf den Drain-Source-Strom der Transistoren.

In dieser vorliegenden Arbeit soll ein vertieftes Verständnis für die Optimierung der GaN-basierten pH-Sensoren bezüglich der Lichtabhängigkeit erarbeitet werden. Aber auch zur Detektion von anderen Stoffen, Ionen und Molekülen wurden mittler-

weile AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostrukturen eingesetzt. In den folgenden Abschnitten wird darauf in umfassender Weise eingegangen.

### 3.3.2 Messung von Ionen-, Polymer- und Substratkonzentrationen sowie Zellaktionspotentialen

Die große Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten von Ga<sub>N</sub>-basierten Sensorstrukturen wurde 2004 durch Veröffentlichungen von S. J. Pearton (University of Florida) [63] und G. Steinhoff (Walter-Schottky-Institut der Technischen Universität München) [49] dargestellt. Pearton et al. berichtete über sehr verschiedene sensorische Anwendungsmöglichkeiten von Ga<sub>N</sub>-basierten Bauelementen. Neben der Wasserstoff-Gassensorik mit AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-basierten MOS-Dioden beschrieb er ein Konzept zum Einsatz von Ga<sub>N</sub>-basierten Surface-Acoustic-Wave-Bauelementen als Sensoren. Dabei wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit bzw. Phase der akustischen Welle durch Veränderungen an der Oberfläche beeinflusst. Steinhoff et al. dagegen beschreibt als Schwerpunkt den Einsatz von AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostrukturen als ein neuartiges Materialsystem für die Biosensorik. Die Biokompatibilität der Nitridschichten wurde von ihm durch Adhärenzversuche mit Fibroblastzellen von Ratten (3T3-Zellen) auf Ga<sub>N</sub>-, AlN- und AlGa<sub>N</sub>-Oberflächen erfolgreich nachgewiesen. Bereits nach 3 h waren Zellen adhärent und nach 24 h konnte eine weitere leichte Zunahme der Anzahl adhärenter Zellen durch Phasen-Kontrast-Mikroskopie festgestellt werden. Die Ausbildung einer dünnen Oxidschicht an der Oberfläche der Nitridstrukturen wird für das materialunabhängige Adhärenzverhalten der Zellen verantwortlich gemacht. Des Weiteren wird auf die Möglichkeit des Aufbringens von Lipidmembranen auf AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Strukturen eingegangen. Im konkreten Fall wurden 1,2-dioleoyltrimethylammoniumpropan (DOTAP)-Membranen aufgebracht und untersucht. Neben diesen beiden ausführlicheren Literaturquellen gibt es einige Paper, die Ga<sub>N</sub>-basierte Strukturen zur Detektion von Ionen, Polymeren etc. untersucht haben.

In drei Veröffentlichungen [64–66] untersuchte die Arbeitsgruppe unter Leitung von N. A. Chaniotakis der University of Crete die Abhängigkeit vom Ga<sub>N</sub>-Oberflächenpotential von der Anionen-Konzentration verschiedener Lösungen. Dazu wurden potentiometrische Messungen gegen eine Referenzelektrode vorgenommen. Als Ursache für die Empfindlichkeit der Ga<sub>N</sub>-Oberfläche gegenüber Anionen wird das Elektronendefizit der Ga-Atome an der Oberfläche angeführt. Dort steht eine „freie“ Bindung zur Verfügung. Auf Grund des starken Dipolmoments zwischen den Ga- und N-Atomen besitzen die Ga-Atome ein Elektron-Defizit. Damit können sie als Lewis-Säure wirken und die Anionen als Lewis-Basen. Die Adsorption von Anionen in der Helmholtz-Schicht verursacht dabei eine Änderung des Oberflächenpotentials und wurde durch Impedanzspektroskopie-Messungen bestätigt. Dabei stellten sie die besondere Stabilität der Messungen mit Ga<sub>N</sub>-basierten Schichten heraus, da Si-basierte Bauelemente in der Regel durch eine schwache chemische Stabilität und kurze Lebensdauer gekennzeichnet sind. Da in ihren Betrachtungen keine dünne

Oxidschicht an der Oberfläche berücksichtigt wird und damit das site-dissociation-model wie es in Kapitel 3.2.1 vorgestellt worden ist, nicht anwendbar ist, halten sie GaN-basierte Sensoren nicht für pH-empfindlich, sondern für pOH-empfindlich. Damit betonen sie die Empfindlichkeit der Oberflächen für Anionen und verfolgen nicht den Ansatz der Protonierung bzw. Deprotonierung von Hydroxyl-Gruppen. Vom Ergebnis unterscheiden sich die Ansätze nicht, da der pH und pOH-Wert über das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$  verbunden sind (siehe Kapitel 2.2.1).

Von der Universität in Florida wurden von B. S. Kang [67] Messungen zur Bestimmung der Abhängigkeit des Drain-Source-Stroms einer AlGaN/GaN-HEMT-Struktur von Polymer-Lösungen (Polyethylenoxid und Polystyrol) und daraus gebildeten Block-Co-Polymeren durchgeführt. Sie untersuchten dabei jeweils Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen und Polaritäten der Polymere und konnten eine klare Abhängigkeit der Ausgangskennlinien der Transistoren nachweisen.

B. Baur et al. [68] vom Walter-Schottky-Institut der Technischen Universität München untersuchte die chemische Funktionalisierung von GaN- und AlN-Oberflächen als grundlegende Voraussetzung zur Messung von biomolekularen Vorgängen, z. B. die Detektion von Antikörpern und den fluoreszenz-freien Nachweis der Anbindung von Desoxyribonukleinsäure (DNS) an funktionalisierte Oberflächen. In den Experimenten wurden erfolgreich kovalent gebundene self-assembled monolayers (SAM) von Octadecyltrimethoxysilan (ODTMS) und Aminopropyltriethoxysilan (APTES) auf GaN- und AlN-Oberflächen aufgebracht. Anschließend wurden über eine Schiff-Base-Formation an die APTES-funktionalisierten Oberflächen Biomoleküle (DNS) immobilisiert und mit Fluoreszenz-Spektroskopie nachgewiesen. In einer weiteren Arbeit [69] berichtet Baur von der Immobilisation eines Enzyms (Penicillinase) durch kovalente Bindung und Physisorption auf einer APTES-modifizierten GaN-Oberfläche durch eine Schiff-Base-Reaktion. Dieser enzym-modifizierte FET (EnFET) wurde dann eingesetzt um die Reaktion von Penicillin (Substrat) an der Oberfläche zu katalysieren und die Veränderung des Oberflächenpotentials zu bestimmen (siehe Abb. 3.17 a)). Die Bestimmung von Konzentrationsunterschieden kann bis zu 2  $\mu\text{M}$  aufgelöst werden.

Von einem nächsten Schritt in Richtung der Charakterisierung von komplexen biologischen Systemen berichtet G. Steinhoff im Jahr 2005 [71]. Auf die offene aktive Fläche einer AlGaN/GaN-Heterostruktur wurden Herzzellen von Ratten aufgebracht und kultiviert. Nach 5 bis 6 Tagen fingen die Zellverbände mit einer festen Frequenz zu schlagen an. Um die Messungen des elektrischen Signals vornehmen zu können wurde das Nährmedium durch eine gepufferte Nährsalzlösung ersetzt. Die Veränderung des extrazellulären Potentials wurde dann mit dem AlGaN/GaN-HEMT gemessen und betrug nach einer Korrektur der Kalibrierung [70] ca. 1 mV (siehe Abb. 3.17 b)). Eine Auflösung dieser elektrischen Signale war durch das geringe Hintergrundsignal der Messung möglich. Das Signal-zu-Rausch (SNR)-Verhältnis lag bei 5:1. Die Ursache der elektrischen Zellaktionspotentiale sind Ionenströme von  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  durch die Zellmembran und die Veränderung des intrazellulären Potentials.

All diese Beispiele zeigen die Vielseitigkeit der Anwendungsmöglichkeiten von

### 3 AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostrukturen für sensorische Anwendungen

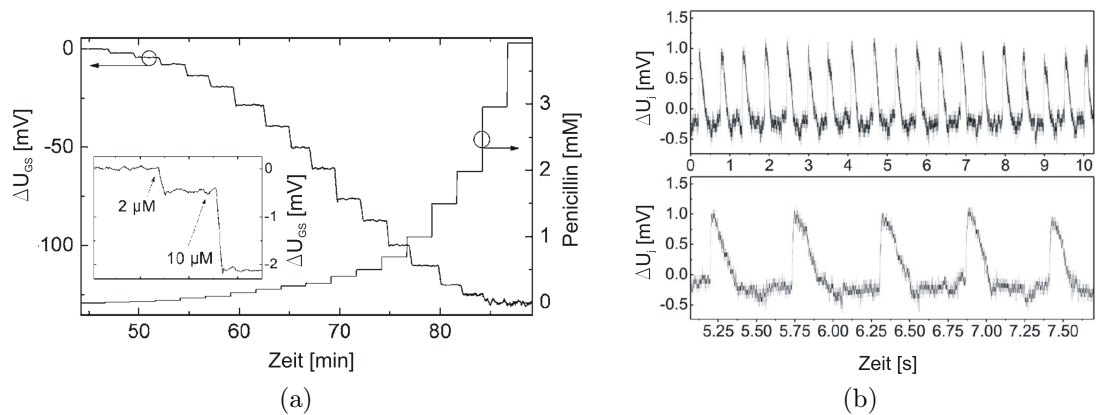


Abbildung 3.17: a) Zeitliches Verhalten des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Konzentration des Penicillin-Substrats und Darstellung des Auflösungsvermögens des Sensorelements (kleines Bild) [69] und b) extrazelluläres Potential von spontan schlagenden Herzzellen auf der Oberfläche eines AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-ISFETs [70].

GaN-basierten Halbleiterstrukturen. Besonders die hohe chemische Stabilität, die damit verbundene lange Lebensdauer und das geringe Rauschniveau der Sensoren sind Vorteile gegenüber herkömmlichen Si-basierten Strukturen. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Heterostrukturen wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

# 4 Herstellung von GaN-basierten pH-Sensoren

In diesem Kapitel wird die Herstellung der pH-Sensoren vom Wachstum der Halbleiterstrukturen, über die technologische Prozessierung bis zum Verkapseln des fertigen pH-Sensors beschrieben. Da der technologische Aspekt der Herstellung dieser Sensoren nicht Schwerpunkt dieser Dissertation ist, wird sich dieses Kapitel auf grundlegende Informationen beschränken. Bestimmte Effekte, die u. a. durch das Wachstum der Heterostrukturen verursacht sind, werden an späterer Stelle noch ausführlicher ausgewertet, da sie unmittelbaren Einfluss auf die untersuchten Sensoreigenschaften, wie z. B. die Lichtabhängigkeit, haben.

## 4.1 Wachstum der Heterostrukturen

Im Folgenden werden die beiden Wachstumsverfahren vorgestellt, die zur Herstellung der Sensoren eingesetzt worden sind: die Molekularstrahlepitaxie (MBE) und die metall-organische Gasphasenepitaxie (MOCVD). Die Verfahren unterscheiden sich in vielen Prozessparametern und -eigenschaften, z. B. der Temperatur, dem Druck und dem Bereitstellen der chemischen Reaktanten. Deshalb zeigen auch die Sensorstrukturen in ihren elektrischen und chemischen Eigenschaften unterschiedliches Verhalten, welches durch das Wachstumsverfahren beeinflusst wird. Bei beiden Verfahren handelt es sich um epitaktisches Wachstum, d. h. die Gruppe-III Nitride werden als einkristalline Schichten auf ein Substrat aufgewachsen und übernehmen dessen kristallographische Orientierung. Ein homoepitaktisches Wachstum auf GaN-Substraten ist prinzipiell möglich, allerdings sind GaN-Substrate nur unter sehr hohem technischen Aufwand und in geringen geometrischen Abmessungen herstellbar [72–74]. Deshalb muss auf Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Siliziumkarbid (SiC) oder Silizium (Si) als Substratmaterial ausgewichen werden. Bei dieser Heteroepitaxie kommt es beim Wachstum zu Gitterfehlpassungen und Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten des Substrats und der Schichten, die wiederum Ursachen für die Entstehung von Defekten und mechanischen Verspannungen in den gewachsenen Schichten sind.

Die Gitterfehlpassung zwischen dem Substrat und der gewachsenen Schicht wird durch den Misfit-Parameter  $f_{misfit}$  gemäß folgender Gleichung beschrieben

$$f_{misfit} = \frac{a_{Schicht} - a_{Substrat}}{a_{Substrat}} \cdot 100 \%. \quad (4.1)$$

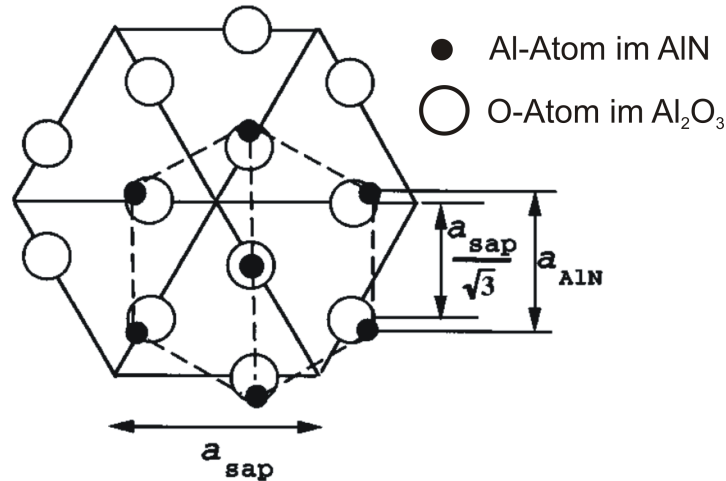


Abbildung 4.1: Ausrichtung des Nitridkristalls beim Aufwachsen auf Saphir [75].

Dabei ist  $a$  die jeweilige Gitterkonstante. Allerdings ist beim Wachstum von Gruppe-III-Nitriden auf Saphir zu beachten, dass nicht die nominelle Gitterkonstante von Saphir zur Berechnung des Misfit-Parameters verwendet werden kann, sondern der Abstand der Sauerstoffatome im Saphir. Die hexagonale Kristallstruktur der Nitridschichten wächst versetzt zur eigentlichen Struktur des Saphirs auf. Für die Orientierung des Nitridkristalls ergibt sich die Situation, wie sie in Abb. 4.1 dargestellt ist. Damit muss bei der Berechnung des Misfit-Parameters die wirksame Gitterkonstante von Saphir berücksichtigt werden. Die Gitterkonstanten und der sich daraus ergebende Misfit-Parameter, bezogen auf die wirksame Gitterkonstante des Saphir, sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Gitterfehlanspassung ist für AlN etwas geringer als für GaN. Deshalb wird zum Anfang des Wachstums eine AlN-Nukleationsschicht eingebracht. Gleichzeitig wird mit dieser Nukleationsschicht beim MBE-Wachstum die Polarität (Ga-face oder N-face) der Nitridschichten festgelegt. Durch die Differenzen der Gitterkonstanten und der thermischen Ausdehnung kommt es beim Wachstum zur Bildung von Defekten. Das können Versetzungen verschiedener Arten an der Grenzfläche und in der Schicht selbst sein, durch deren Bildung die Spannungen innerhalb des Kristalls abgebaut werden. Aber auch andere Defekte entstehen während des Wachstums in den Nitridschichten. So können sich Fremdatome als Defekte in die GaN- und AlGaN-Schichten einlagern. Zu den häufigsten Verunreinigungen zählen Sauerstoff (O), Silizium (Si) und Kohlenstoff (C) sowie Stickstoff-Vakanzen ( $V_N$ ) [79, 80]. Die Bedeutung dieser Defekte auf die Sensoreigenschaften, insbesondere auf die Lichtabhängigkeit, wird in Kapitel 6 beschrieben.

In den nächsten beiden Abschnitten werden die Molekularstrahlepitaxie und die metall-organische Gasphasenepitaxie näher vorgestellt.



Material	Gitterkonstante	$f_{misfit}$ zu $\text{Al}_2\text{O}_3$	therm. Ausdehnungskoeffizient (a / c) in $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Saphir	0,4758 nm	-	7,5 / 8,5
Saphir (wirksam)	0,2747 nm	-	-
4H-SiC	0,3073 nm	-	4,3 / 4,7
GaN	0,3189 nm	16 %	5,59 / 3,17
AlN	0,3112 nm	13 %	4,2 / 5,3

Tabelle 4.1: Übersicht der Gitterkonstanten [76] und der Fehlanpassung unter Berücksichtigung der Orientierung gemäß Abb. 4.1, sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten [76]. Referenz für 4H-SiC: [77, 78].

### 4.1.1 Molekularstrahlepitaxie

Das MBE-Wachstum ist durch eine sehr präzise Kontrolle des Schichtwachstums gekennzeichnet. Durch in-situ Messverfahren können die Qualität und Schichtdicke während des Wachstums bestimmt werden. Die Massenspektroskopie wird zur Bestimmung des Flusses der Metallatome und die Elektronenbeugung im streifenden Einfall (RHEED) zur Kontrolle des Wachstumsmodi (2D oder 3D) und der Schichtqualität eingesetzt.

Die MBE-Sensorstrukturen wurden auf Saphir-Substraten aufgewachsen. Als Quellen für die Metallatome wurden Effusions-Zellen mit Gallium und Aluminium verwendet. Die Metallatome werden durch thermische Energie emittiert und gelangen auf die Substratoberfläche. Da sie auf dem Weg dorthin keine Stöße mit anderen Atomen erfahren sollen, findet der gesamte Wachstumsprozess im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Druck von etwa  $10^{-10}$  mbar statt. Gleichzeitig garantierten der geringe Druck und die Kühlung der Reaktorwände mit flüssigem Stickstoff eine geringe Verunreinigung der Proben durch Fremdatome. Durch Variation der Temperatur der Effusions-Zellen lässt sich der Fluss der entsprechenden Materialien einstellen. Der aktivierte Stickstoff zum Wachstum der Nitridschichten wurde durch eine Plasmaanregung von Stickstoff erzeugt. Die Substrattemperatur hat während des Prozesses eine besondere Bedeutung, da sie die Oberflächendiffusion und Adsorption der Atome maßgeblich bestimmt. Eine schematische Darstellung einer MBE-Anlage ist in Abb. 4.2 zu sehen.

Zu Beginn des Wachstums wird das Saphir-Substrat auf  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und dann für 2 bis 3 min mit aktiviertem Stickstoff behandelt. Dadurch bildet sich eine dünne AlN-Nukleationsschicht auf der Substratoberfläche, die zur Ga-face Polarität führt [81]. Anschließend wird für 40 min eine AlN-Bufferschicht gewachsen. Die Substrattemperatur wird dabei schrittweise von  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $880 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht. Die Wachstumsrate von AlN und GaN liegt bei etwa  $4 \text{ nm/min}$ . Die AlN-Bufferschicht ist damit ungefähr  $160 \text{ nm}$  dick. Die Substrat-Temperatur wird dann auf  $685 \text{ }^\circ\text{C}$  verringert. Während der nächsten 60 min wird eine GaN-Schicht abgeschieden. Diese  $240 \text{ nm}$  dicke Schicht wird als GaN-Bulkschicht bezeichnet. Ohne Unterbrechung wird dann direkt die AlGaN-Barriere gewachsen. Die Wachstumsrate von AlGaN ist

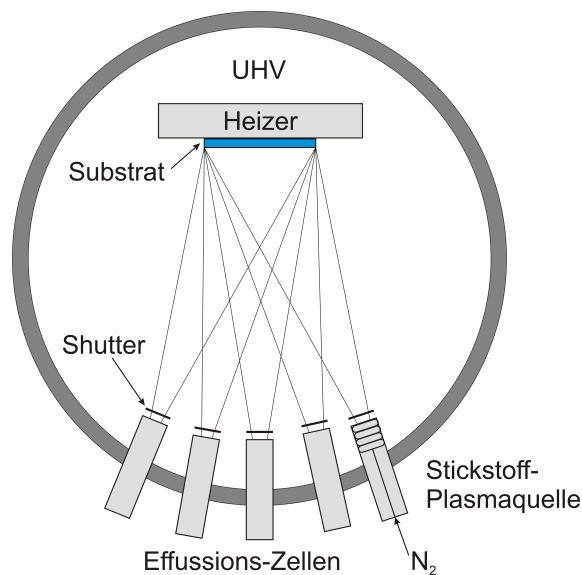


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung einer MBE-Anlage nach [30].

etwas höher als bei den anderen Schichten und liegt bei etwa 5 nm/min. Die Wachstumsdauer wurde zwischen 1 und 4 min variiert. Der Al-Gehalt der Barriere ist durch eine Variation im Fluss der Metallatome unterschiedlich eingestellt worden. Darauf wird bei der Sensorcharakterisierung in Kapitel 5 eingegangen. Zuletzt wurde eine GaN-Deckschicht abgeschieden. Die Abscheidedauer betrug lediglich 45 s, so dass sie nur einige wenige nm dick ist, aber die chemische Stabilität der Sensoroberfläche erhöht.

Auf Grund des sehr niedrigen Drucks in der Reaktorkammer von etwa  $10^{-10}$  mbar besitzen die MBE-gewachsenen Schichten nur wenige Fremdatome, die als Punktdefekte das Kristall stören. Die größte Verunreinigung stellen Sauerstoff-Atome dar. Besonders in der AlGa<sub>0,2</sub>N-Barriere ist ihre Konzentration sehr hoch. Die Versetzungsdichte in den MBE-Proben liegt im Bereich der AlGa<sub>0,2</sub>N/GaN-Grenzfläche zwischen  $2 \cdot 10^{-9} \text{cm}^{-2}$  und  $5 \cdot 10^{-9} \text{cm}^{-2}$ .

Im nächsten Abschnitt wird die metallorganische Gasphasenepitaxie vorgestellt. Die Unterschiede zwischen den beiden Epitaxie-Verfahren werden dann am Ende des Unterkapitels erläutert.

### 4.1.2 Metall-organische Gasphasenepitaxie

Die metall-organische Gasphasenepitaxie unterscheidet sich in einigen Parametern, z. B. dem Druck, der Temperatur und der Bereitstellung der Ausgangsmaterialien, erheblich von der Molekularstrahlepitaxie. In der MOCVD strömen metallorganische Moleküle (Precursor) über die geheizte Probe und zersetzen sich dort, wobei die freigesetzten Metallatome zum Schichtwachstum beitragen. Während des Wachstums gibt es eine Reihe von Parametern, die Einfluss auf die Schichtqualität und -struktur haben. Dazu zählen die Art und Konzentration der metallorgani-

## 4 Herstellung von GaN-basierten pH-Sensoren

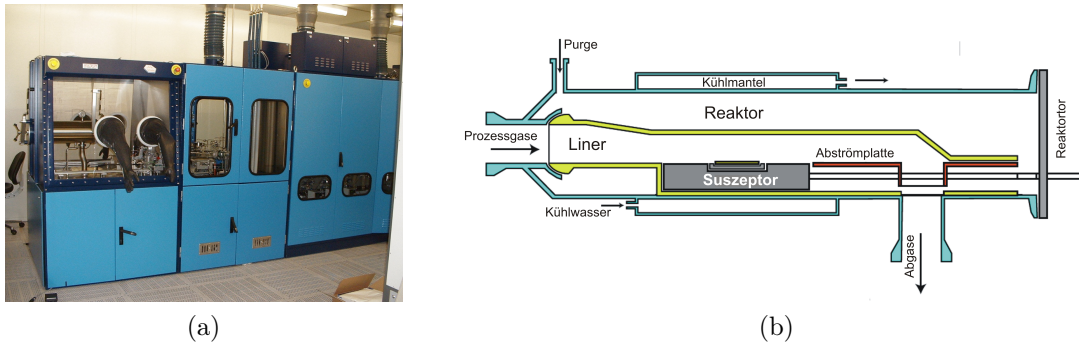


Abbildung 4.3: a) Photographie der Aixtron-MOCVD-Anlage und b) schematische Darstellung des Reaktors [82].

schen Gase, das Verhältnis von Träger- zu Reagenzgas, die Substrattemperatur und der Prozessdruck, um nur einige zu nennen. Zur Herstellung der Sensorstrukturen wurden Triethylgallium (TEGa) und Trimethylaluminium (TMA) als Lieferant der Metallatome gewählt und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) stellt die Stickstoffatome beim Wachstum zur Verfügung. Als Trägergas des Prozesses wurde Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) eingesetzt. Eine Dotierung der Schichten wurde durch gezielte Zugabe von 50 ppm Silan ( $\text{SiH}_4$ ) in Wasserstoff bewirkt. Ein Photo der eingesetzten Aixtron-MOCVD-Anlage und eine schematische Darstellung des Reaktors sind in Abb. 4.3 zu sehen. Die gewachsenen MOCVD-Schichten unterscheiden sich hauptsächlich in der Wachstumsdauer der Barriere und damit in ihrer Barrieredicke.

Die Kristallstrukturen werden auch bei diesem Verfahren auf Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gewachsen. Zur Entfernung der organischen Verunreinigungen wird das Substrat für 10 min bei  $1180^\circ\text{C}$  einem Wasserstofffluss ausgesetzt. Dieser Schritt wird als  $\text{H}_2$ -Desorptionsreinigung bezeichnet. Anschließend erfolgt bei  $460^\circ\text{C}$  durch Ammoniak die Nitridation des Substrats. Bei gleicher Temperatur werden dann 20 nm AlN gewachsen. Im folgenden Schritt wird bei  $1130^\circ\text{C}$  die Rekristallisation der AlN-Schicht durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen  $1030^\circ\text{C}$  und  $1120^\circ\text{C}$  findet dann das Wachstum der  $1,2\ \mu\text{m}$  dicken GaN Bulk-Schicht statt. Zum Wachstum der Barriere wird anschließend zusätzlich TMA in die Kammer gelassen. Die Dauer dieses Schrittes liegt zwischen 1 und 3 min und entspricht einer Barrieredicke zwischen 8 nm und 30 nm. Zum Schluss wird die TMA-Zufuhr unterbrochen und eine etwa 2 nm dicke GaN-Deckschicht gewachsen. Diese letzte Schicht erhöht wie bei den MBE-Proben die chemische Stabilität der Oberfläche. Weitere Details zum MOCVD-Wachstum von Heterostrukturen für Sensorapplikationen sind bei [83] zu finden.

MOCVD-gewachsene Strukturen zeichnen sich durch ihre relativ geringe Versetzungsdichte von etwa  $10^9\ \text{cm}^{-2}$  aus [84]. Alkalische Lösungen greifen Nitridstrukturen als erstes an den auf der Oberfläche endenden Schraubenversetzungen an. Deshalb ist eine geringe Versetzungsdichte und damit eine geringe Konzentration von Defekten an der Oberfläche ein wesentliches Kriterium für die chemische Stabilität, wie sie für die industrielle Anwendung von pH-Sensoren von Bedeutung ist. Die Reduzierung der Defektdichte und damit die Erhöhung der strukturellen Quali-

tät ist deswegen von großer Bedeutung. Hier liegt auch der große Vorteil gegenüber den MBE-gewachsenen Schichten, die eine mehr als doppelt so hohe Versetzungsdichte aufweisen. Während des Wachstums von MOCVD-Kristallstrukturen werden allerdings mehr Fremdstoffe in das Material eingebaut als beim MBE-Wachstum. Die häufigsten ungewollten Fremdatome sind Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Silizium (Si) sowie Stickstoff-Vakanzen ( $V_N$ ). Diese Defekte können als Akzeptoren oder Donatoren wirken und damit das elektrische Verhalten der Sensorstrukturen beeinflussen.

Im Vergleich beider Wachstumsverfahren zeigen sich bedeutende Unterschiede. Während bei MBE-gewachsenen Proben die Versetzungsdichte höher ist als bei MOCVD-gewachsenen, ist die Verunreinigung mit Fremdatomen auf Grund des Wachstums im UHV wesentlich geringer. Außerdem lassen sich sehr dünne Schichten besser mit der MBE wachsen, da das Öffnen und Schließen der Effusions-Zellen schneller zu realisieren ist als das Ab- und Zuschalten der Gase in der MOCVD. Zusätzlich bieten die insitu-Analysemethoden der MBE eine Möglichkeit der direkten Prozesskontrolle. Neben der geringeren Versetzungsdichte hat das MOCVD-Wachstum außerdem Vorteile aus ökonomischer Sicht. So sind die Wachstumsraten bedeutend höher und damit die Prozessdauer kürzer. Außerdem können in kommerziell erhältlichen Anlagen mehrere Wafer gleichzeitig prozessiert werden, was mit MBE-Anlagen noch nicht möglich ist. Zusätzlich wird kein UHV beim MOCVD-Prozess eingesetzt, was eine Vereinfachung der Anlagentechnik bedeutet. Die Wahl des Wachstumverfahrens hängt also von den jeweiligen Anforderungen der Bauelemente und der Eignung für eine mögliche Serienherstellung ab. Ein Vergleich des Wachstums von Nitridschichten mittels MBE und MOCVD bezüglich des Schließens der Schichten (Koaleszenz) findet sich bei [85].

Nach Beendigung des Wachstums werden die Proben aus der Kammer ausgeschleust und nach einer CV-Messung und den Röntgenbeugungsmessungen weiter prozessiert. Davon wird im nächsten Unterkapitel berichtet.

## 4.2 Prozessierung

Genau wie die Herstellung wurde auch die komplette Prozessierung der Sensorstrukturen in den Reinräumen des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN) an der TU Ilmenau vorgenommen. Nach der Entnahme der Wafer aus der Reaktionskammer wurden in der Regel Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV-Messungen) zur Bestimmung der AlGa<sub>N</sub>-Barrierendicke und der Ladungsträgerkonzentration im 2DEG sowie Röntgenbeugungsmessungen zur Bestimmung der Schichtdicken und des Al-Gehalts in der Barriere vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messverfahren werden in Kapitel 5 vorgestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung der pH-Sensoren auf GaN-Basis erläutert.

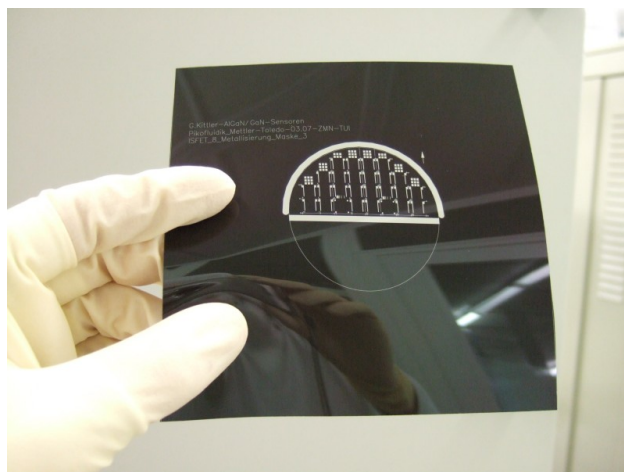


Abbildung 4.4: Ansicht einer flexiblen Folienmaske für die Photolithographie von Nitrid-Sensorstrukturen.

### 4.2.1 Photolithographie

Als erster Prozessschritt wird die Photolithographie vorgestellt. Sie ist eine grundlegende Technologie bei der Herstellung der pH-Sensoren und wird während der verschiedenen Phasen der Herstellung immer wieder eingesetzt. Zur Übertragung der gewünschten Strukturen sind Folienmasken verwendet worden, wie sie in Abb. 4.4 zu sehen sind. Diese Technologie konnte eingesetzt werden, da sich die kleinsten Strukturen lediglich im  $\mu\text{m}$ -Bereich befinden. Die größten Vorteile dieser Maskenart liegen in der sehr schnellen Herstellung der Folien innerhalb einer halben Stunde bei vorhandenem Maskenlayout und den sehr geringen Herstellungskosten von etwa 7 €. Damit ist eine Variation des Layouts durch Herstellen eines neuen Maskensatzes sehr schnell möglich und eine hohe Flexibilität damit gewährleistet, was sich in der Entwicklungszeit der Sensoren als vorteilhaft erwiesen hat.

Zur Strukturierung wurde der Standardpositivlack AR-P 3510 der Fa. Allresist verwendet. Nach der Belackung sind die Wafer für 90 s bei 115 °C ausgeheizt worden. Die Belichtung erfolgte in einem Mask-Aligner für 5 s bei einer Wellenlänge von 365 nm. Anschließend sind die belichteten Wafer entwickelt worden. Dazu wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Entwickler eingesetzt. In der Regel wurde der Standardentwickler AR300-25 der Fa. Allresist verwendet. Wenn während der Entwicklung die aktive Fläche dem Entwickler direkt ausgesetzt gewesen ist, wurde ein Metallionen-freier Entwickler eingesetzt um Kontaminationen der Oberfläche zu vermeiden. Andernfalls wurden Oberflächenleitfähigkeiten bei TLM-Messungen festgestellt, die störend für die Funktion der AlGaN/GaN-Bauelemente waren [86]. Für den Plasmaätzschritt wurde der fertige belackte und entwickelte Wafer noch bei 130 °C für 30 min getempert um die Standfestigkeit des Photolacks als Ätzmaske zu erhöhen.

Zur Herstellung der Sensoren waren in der Regel fünf Photolithographie-Schritte notwendig. Dabei ist das wesentliche Kriterium die exakte Justierung der Masken

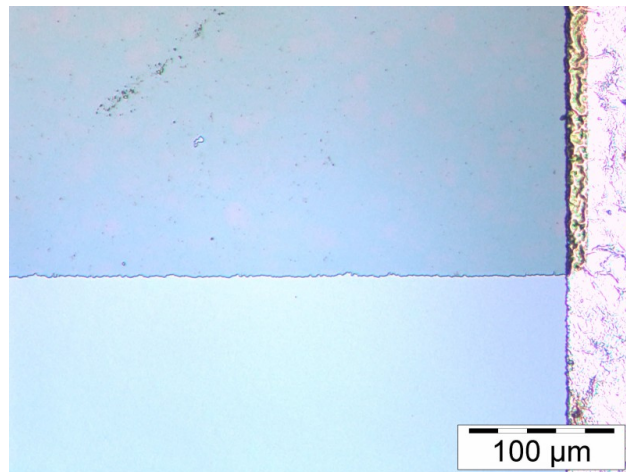


Abbildung 4.5: Nach Plasmaprozess freigestellte Mesa-Struktur.

zu den bereits vorhandenen Strukturen auf dem Wafer.

Im folgenden Abschnitt wird der erste technologische Schritt zur Strukturierung der aktiven Flächen des Wafers und Sensors vorgestellt.

### 4.2.2 Mesa-Ätzen

Bevor die Mesa-Strukturen durch einen Plasma-Ätzprozess hergestellt worden sind, wurden Justiermarken auf den Wafern aufgebracht. Dazu wurden in einen Lift-off Prozess Metallmarken aus 20 nm Titan und 100 nm Aluminium aufgebracht. Die Metalle wurden durch einen Sputterverfahren aufgebracht. Im Anschluss daran konnte die Maske für die Ätzung an diesen Strukturen ausgerichtet werden.

Ziel des Mesa-Ätzprozesses ist die Strukturierung des 2DEGs. Dabei werden die Bereiche, die später nicht als Kontakte und aktive Flächen dienen, durch einen Plasmaätzprozess zerstört. Etwa 130 nm der Kristallstruktur werden abgetragen. Die restlichen, später aktiven Gebiete, werden durch den Photolack als Maske geschützt. In Abb. 4.5 ist eine geätzte Mesa-Struktur der Sensoren dargestellt.

Nachdem die Proben in die Reaktionskammer eingeschleust worden sind werden 20 sccm Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) und 5 sccm Argon (Ar) in die Kammer eingelassen. Ein induktiv-eingekoppeltes Plasma wird gezündet. Dadurch wirken bei diesem Ätzprozess sowohl chemische als auch physikalische Komponenten. Die Plasmaleistung beträgt 500 W und ist für die chemische Komponente verantwortlich. Die elektrische Leistung zwischen Substrat und Gerät beträgt 25 W und bestimmt die physikalische Komponente. Der Prozessdruck stellt sich bei  $10,7 \cdot 10^{-3}$  mbar ein. Der Ätzprozess dauert 90 s und findet bei Raumtemperatur statt. Die erfolgreiche Herstellung der Mesa-Strukturen kann man nach der Metallisierung von Teststrukturen und TLM (transmission line modell)-Messungen überprüfen.

Nach der Ätzung wird der als Maske eingesetzte Photolack mit Aceton entfernt und die Probe gereinigt. Die Reinigung der Proben erfolgte nach jedem Technologie-

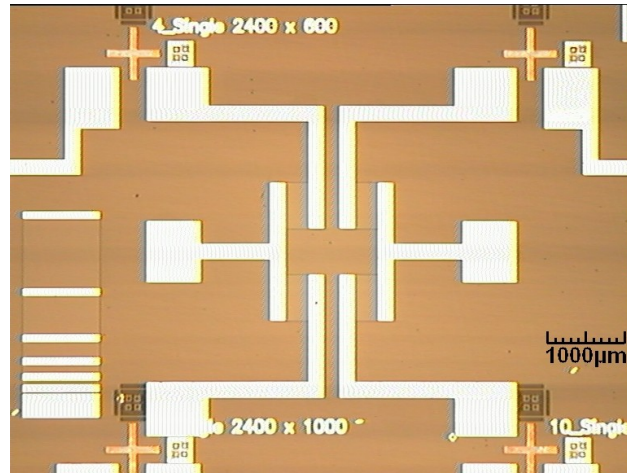


Abbildung 4.6: Wafer mit einem Ti/Al/Ti/Au-Metallisierung nach erfolgtem Lift-off.

schritt. Dabei wird die Probe zunächst für 60 s in Aceton gelegt. Danach wird das Becherglas mit der Probe und dem Aceton für weitere 60 s in ein Ultraschall-Bad gegeben. Anschließend wird die Probe mit Aceton, Iso-Propanol und deionisiertem Wasser (DI-Wasser) abgespült. Zum Schluss wird die Probe mit Stickstoff trocken geblasen. Nach dieser Strukturierung der aktiven Flächen des Sensors erfolgt die Metallisierung der Proben, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 4.2.3 Metallisierung

Auch bei der Metallisierung ist mit einem Lift-off Prozess gearbeitet worden. Das bedeutet, dass die Bereiche des Wafers, die nicht metallisiert werden sollten, mit Photolack bedeckt waren. Der gesamte Wafer wurde dann metallisiert und im Anschluss der Photolack mit Aceton entfernt. Dabei ist auch die Metallschicht auf dem Lack entfernt worden, so dass nur noch die Metallisierung an den gewünschten Stellen erhalten blieb. Die Gesamtschichtdicken der Metalle betragen zwischen 120 nm und 230 nm. Damit konnte ein Lift-off Prozess ohne Probleme durchgeführt werden, da die durchschnittliche Lackschichtdicke nach Ausheizen bei  $1,7 \mu\text{m}$  liegt. Die Flanken des Photolacks wurden nicht metallisiert, so dass Aceton dort angreifen und den Photolack mit der Metallschicht abheben konnte. In Abb. 4.6 ist der Wafer nach erfolgter Metallisierung zu sehen.

Innerhalb eines Herstellungsablaufs der Sensorstrukturen wurden zwei Metallisierungen durchgeführt. Zum einen wurden die ohmschen Kontakte abgeschieden und zum anderen eine Verstärkung der Bondfelder aufgebracht. Bei beiden Metallisierungen wurden die Metalle durch einen Sputter-Prozess abgeschieden. Die Schichtstruktur der ohmschen Kontakte bestand aus 20 nm Titan als Haftvermittler und Nitridbilder beim Tempern, 80 nm Aluminium, 30 nm Titan als Diffusionsbarriere und 100 nm Gold als Topmetall. Bei diesem Vierschichtkontakt handelt es sich um ein weit verbreitetes Metallisierungsschema [87–90].

Parameter	MBE	MOCVD
T in °C	800	850
t in s	40	50

Tabelle 4.2: Darstellung der Parameter des Temperprozesses der Metallisierungen auf MBE- und MOCVD-gewachsenen Proben.

Der entscheidende Schritt bei der Herstellung der ohmschen Kontakte vollzieht sich bei der Temperung der Metallschichten nach erfolgtem Lift-off. Erst bei diesem Temperprozess können die Vorgänge zwischen der metallischen- und der Halbleiterphase stattfinden, die für das ohmsche Verhalten verantwortlich sind. Die Temperatur und die Dauer des Temperns wurden variiert und die Auswirkung auf den Kontaktwiderstand untersucht. In einer Studienarbeit [91] wurden diese Parameter ausführlich untersucht. Für die Metallisierung der Sensoren wurden in Abhängigkeit der Herstellungsverfahren zwei verschiedene Parametersätze verwendet. Sie sind in Tab. 4.2 im Vergleich dargestellt.

Während des Temperns bildet das Ti der untersten Metallisierung mit den Stickstoffatomen der Halbleiteroberfläche TiN. Dadurch entstehen in der GaN-Deckschicht und den darunterliegenden Schichten Stickstoffvakanz, die als flache Donatoren im GaN und AlGa<sub>N</sub> wirken. Damit wird der Bereich unterhalb der Kontakte n-leitend. Zusätzlich diffundiert das Al der Metallkontakte in den Halbleiter. Diese beiden Prozesse sind für das ohmsche Verhalten der Kontakte nach dem Tempern verantwortlich.

Im nächsten Metallisierungsschritt wird eine Verstärkung auf die Bondfelder aufgesputtert. Dabei handelt es sich in der Regel um 20 nm Ti und 100 nm Al. Die Titanschicht dient zur Haftvermittlung. Ein Tempersschritt ist nach dieser Metallisierung nicht notwendig. Mit dieser Bondverstärkung ist es nun möglich den Sensorchip mit Al-Dickdraht oder Al-Dünndraht durch Ultraschall-unterstütztes Bonden zu kontaktieren.

Nachdem die Mesa-Struktur erzeugt worden ist und die Metallisierungen aufgebracht worden sind, folgt nun das Aufbringen der Passivierung um die metallischen Kontakte vor elektrochemischen Reaktionen im Elektrolyten zu schützen. Dabei sind verschiedene Materialien und Technologien untersucht worden, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

#### 4.2.4 Passivierung

Im Laufe der Entwicklung und Optimierung der Sensorstrukturen wurden verschiedene Passivierungstechnologien angewendet und untersucht. Dabei standen spezielle Anforderungen an die Schichten im Vordergrund, die jeweils in den folgenden Abschnitten beschrieben werden. Generell ist die Passivierung der Sensorstrukturen notwendig, um elektrochemische Reaktionen der Kontakte bei Messungen mit den eingetauchten Sensoren in Elektrolyten zu verhindern. Diese Isolierung der Kontakte



vor den wässrigen Messlösungen ist Voraussetzung für genaue und reproduzierbare Messungen. Gleichzeitig müssen die Passivierungsschichten mechanisch und chemisch stabil sein, um langfristige Messungen und hohe Standzeiten der Sensoren zu gewährleisten. In der Regel sind die Charakterisierungen der einzelnen Passivierungsmaterialien am pH-Sensor selber durchgeführt worden. So sind die Leckströme zwischen dem Source- bzw. Drain-Kontakt und der Referenzelektrode in der Lösung aufgenommen worden. Dieser Wert und die zeitliche Stabilität dieser Messgröße waren eine wichtige Kenngröße bei der Wahl der Passivierung und bei der Bewertung der Funktionsfähigkeit der Sensoren. Im Folgenden werden die einzelnen Passivierungstechnologien vorgestellt.

### Fluor-Kohlenstoff-Schichten

Die ersten Passivierungsuntersuchungen wurden mit Fluor-Kohlenstoff-Schichten (FC-Schichten) durchgeführt. Diese Schichten werden durch einen Plasmaprozess auf die Probenoberfläche abgeschieden und durch einen Lift-off Prozess strukturiert. Die FC-Schichten sind sehr hydrophob, d. h. Wasser bildet auf diesen Schichten einen Kontaktwinkel von mehr als  $95^\circ$ . Ursache für die hohe Hydrophobie ist der hohe Anteil von  $\text{CF}_2$ -Bindungen in den Schichten. Der Zusammenhang zwischen dem Anteil von  $\text{CF}_2$ -Bindungen und den Benetzungseigenschaften der Schichten wurde besonders an Teflonschichten studiert, die einen sehr hohen Anteil von  $\text{CF}_2$ -Bindungen haben und deshalb sehr hydrophob sind. Die Untersuchungen der FC-Schichten wurden mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) vorgenommen. Zwischen zwei verschiedenen Abscheideverfahren wurden vergleichende Messungen vorgenommen. So wurden FC-Schichten mittels Plasmaprozessen in einer RIE- (reaktives Ionenätzen) und in einer ICP-Anlage (induktiv eingekoppeltes Plasma) abgeschieden. Dabei wurde festgestellt, dass der  $\text{CF}_2$ -Bindungsanteil bei beiden Verfahren unterschiedlich hoch und für die Unterschiede der gemessenen Kontaktwinkel verantwortlich ist. Bei den RIE-Schichten lag der Anteil bei 24,7 %. Wasser hatte einen Kontaktwinkel von  $104^\circ$  direkt nach der Abscheidung der Schichten. Die ICP-FC-Schichten zeigten einen Kontaktwinkel von  $115^\circ$  und der Bindungsanteil von  $\text{CF}_2$ -Bindungen lag bei 40,7 %. Die Anteile und die zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels sind in Abb. 4.7 zu sehen.

Neben der elektrischen Isolierung der Kontakte sollte gleichzeitig die Selbst-Positionierung von Tröpfchen auf der Sensoroberfläche realisiert werden. Im Fokus stand dabei nicht die Messung mittels eingetauchter Sensoren, sondern das Absetzen von Tropfen auf die aktive Fläche und die dadurch hervorgerufene Variation des Drainstroms  $I_{DS}$ . Die hydrophobe FC-Schicht um die aktive Fläche herum sollte eine gewisse Selbstpositionierung der dosierten Tropfen gewährleisten, da die Halbleiteroberfläche hydrophil war. Der Kontaktwinkel von Wasser auf der Sensoroberfläche betrug etwa  $65^\circ$ . Diese Selbstpositionierung wurde in Versuchen erfolgreich nachgewiesen. [92]

Allerdings zeigten die FC-Passivierungsschichten nur eine sehr eingeschränkte mechanische Stabilität, so dass schon bei Kontakt mit einer Kunststoff-Pipettenspitze

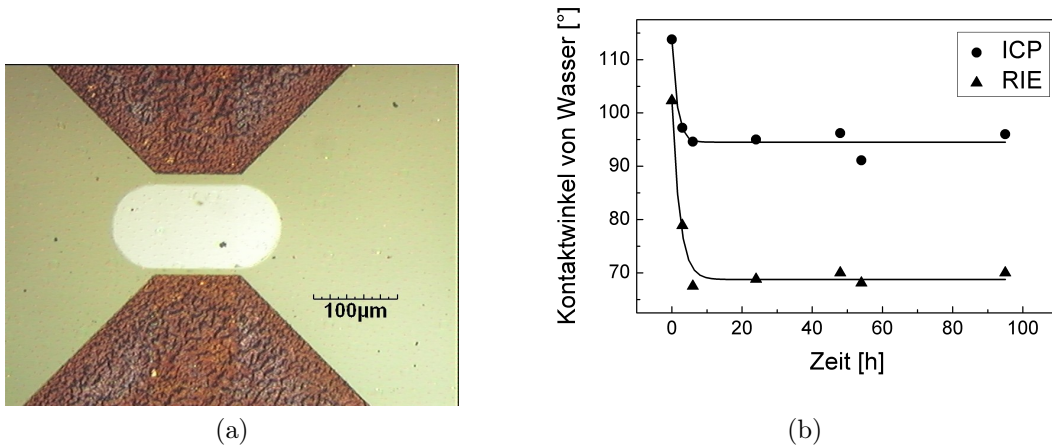


Abbildung 4.7: a) Aufnahme der strukturierten FC-Passivierungsschicht mit geöffneter aktiver Fläche und b) die zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels von Wasser auf RIE- und ICP-abgeschiedenen FC-Schichten.

eine Beschädigung der Passivierung zu beobachten war. Damit waren zuverlässige Messungen nicht mehr möglich. Auf Grund dieser geringen mechanischen Stabilität, die auch durch eine Verstärkung der FC-Schichten von 38 nm auf 140 nm nicht verbessert werden konnte, wurde andere Alternativen zur Passivierung gesucht. Gleichzeitig gewannen Messungen des pH-Wertes mit Sensoren, die in die Lösungen eingetaucht werden, an Bedeutung, da die Realisierung einer integrierten Mikro-Referenzelektrode zum damaligen Zeitpunkt nicht möglich war. Aus diesen Gründen richtete sich der Fokus der weiteren Untersuchungen auf Passivierungen der Sensorstrukturen mittels verschiedener Resiste.

### Lötstopp-Resiste

Im nächsten Schritt sind verschiedene Lacke aus der Photolithographie und der Dick-schichttechnik untersucht worden. Die meisten Lacke waren bei pH-Werten zwischen 1 und 12 chemisch nicht stabil, so dass sie für weitere Untersuchungen ausgeschieden sind. Lediglich ein Lötstopplack zeigte die gewünschte chemische Stabilität. Obwohl dieser Lack prinzipiell photostrukturierbar war, ließen die schlechten experimentellen Ergebnisse sehr zu wünschen übrig, da für kleine Abmessungen im Bereich von 50 µm bis 150 µm keine geeigneten Belichtungs- und Entwicklungsparameter gefunden werden konnten. In Abb. 4.8 ist die unvollständig geöffnete aktive Fläche eines Lötstopplack-passivierten Sensors zu sehen, ebenso wie die Aufnahme eines Entwicklungsversuches verschiedener geometrischer Abmessungen. Auf Grund der schlechten Strukturierungsergebnisse wurden die meisten Sensoren mit dieser Passivierungstechnologie von Hand vorbereitet.

Im Anschluss an das Auftragen wurde diese Passivierung für 40 min bei 130 °C getempert. Mit dieser Passivierungstechnologie wurden eine Reihe von Messungen

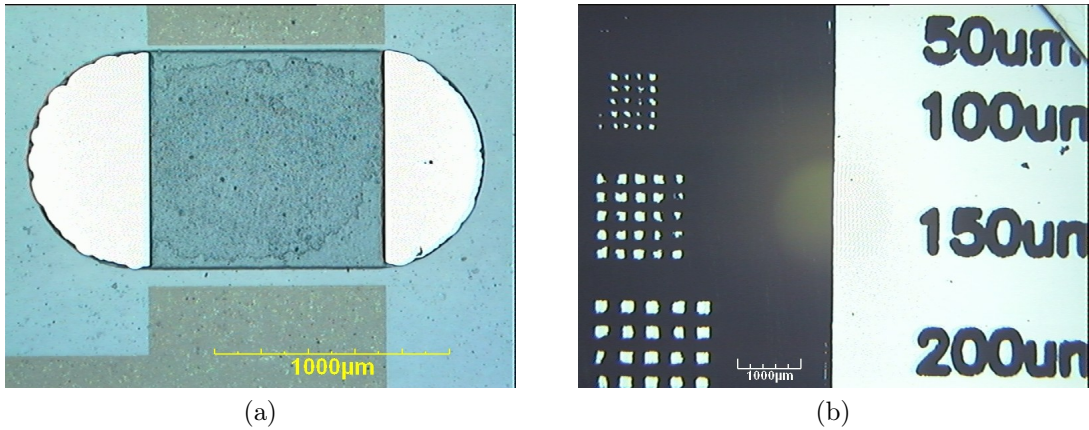


Abbildung 4.8: In Abb. a) ist zu erkennen, dass die aktive Fläche nach der Entwicklung immer noch mit Lötstopplack bedeckt ist. Damit ist der Sensor nicht funktionstüchtig. In b) ist die begrenzte Strukturierung von Lötstopplack bei kleinen Dimensionen deutlich zu erkennen.

durchgeführt und Sensoren charakterisiert. Allerdings war die Strukturierung in Handarbeit mit Nachteilen bezüglich der Reproduzierbarkeit und der Genauigkeit verbunden. Damit variierte z. B. die Gatelänge je nach Passivierungsschritt. Deshalb wurden weitere Passivierungsmethoden untersucht und eingeführt.

### Polyimid

Polyimid wurde während einer Literaturrecherche als geeignetes Passivierungsmaterial identifiziert [93]. Die einfache Strukturierbarkeit durch Photolithographie und eine gute chemische Stabilität zeichnet dieses Material aus. Die ersten Versuche zeigen, dass sich diese Schichten sehr gut zur Passivierung der pH-Sensoren eignen. In Abb. 4.9 ist eine Vergrößerung der aktiven Fläche mit einer Polyimid-Passivierung dargestellt. Neben den bereits erwähnten Eigenschaften zeichnet sich das Polyimid weiterhin durch eine hohe optische Transparenz aus, wodurch ein Einsatz dieser Schichten auch für Brücken- und Differenzschaltungen möglich ist. Dazu werden in Kapitel 6 nähere Informationen gegeben.

Zuerst wird der Primer VM651 auf den Wafer gegeben und wirkt dort 20 s ein. Dann wird er durch ein Schleudervorgang für 30 s bei 2500 U/min auf dem Wafer verteilt und anschließend bei 120 °C für 60 s ausgeheizt. Daraufhin wird das eigentliche Polyimid bei ähnlichen Parametern aufgetragen. Auf den so vorbereiteten Wafer wird nun Photolack aufgeschleudert und die Strukturen durch eine Belichtung von 4 s übertragen. Die Entwicklung der belichteten Struktur und die gleichzeitige Entfernung des Polyimids an diesen Stellen wurde mit einem Metallionen-freien Entwickler (AR300-49) durchgeführt und dauert etwa 60 s. Zum Abschluss wird die Polyimid-Schicht noch in einem Ofen getempert. Dabei wird die Probe für 30 min bei 200 °C unter Normalatmosphäre und danach bei 350 °C für 1 h unter Stickstoff getempert.

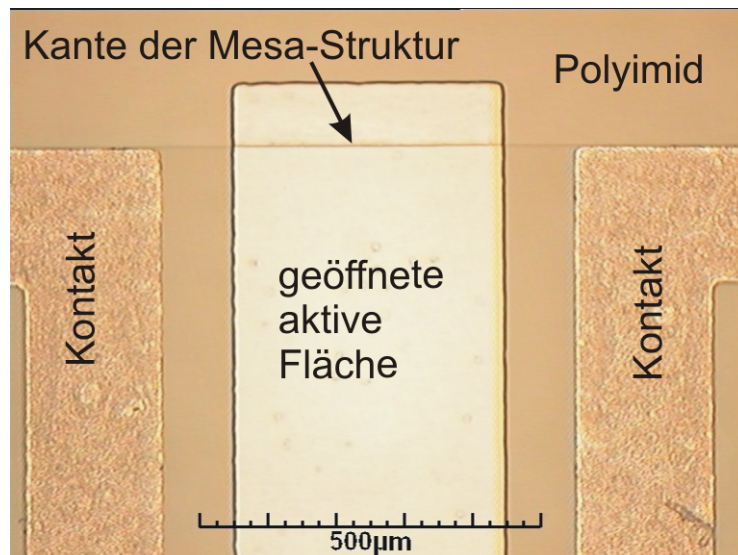


Abbildung 4.9: Mikroskopische Aufnahme eines Randes der aktiven Fläche mit einer Polyimid-Passivierung. Deutlich zu erkennen ist die waagerechte Kante der Mesastruktur zwischen den beiden Metallkontakten.

Diese Schichten zeigten eine gute chemische Stabilität, so dass sie als Standardpassivierung der Sensoren und Brückenschaltungen gewählt wurde. Nach einer fehlgeschlagenen Photolithographie sollten die getemperten Schichten vom Wafer entfernt werden. Allerdings führte die Anwendung weder von Entwicklerlösung, noch eine Sauerstoffplasma zu einer Entfernung. Erst die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure führte zu einer teilweisen Entfernung dieser Schicht [94]. Auch die Anwendung von heißen Laugen (NaOH, KOH) führt zur Entfernung dieser Passivierung, aber ebenso zu Schäden an der Sensoroberfläche.

### Keramiken und Glasuren

Im Rahmen eines Industrieprojekts sollten Passivierungstechnologien gefunden werden, die bestimmten industriellen chemischen Behandlungen standhalten können. Es handelt sich dabei um Reinigungszyklen in der Lebensmittelindustrie, die zur Säuberung der Apparaturen und Messinstrumente dienen, wobei die letzteren nicht aus dem eigentlichen Prozesskreislauf entfernt werden. Deshalb spricht man auch von CIP-Zyklen (clean in place). Im Labor kann ein solcher CIP-Zyklus durch ein halbstündiges Bad der Sensoren in 80 °C warmer 1 M NaOH-Lösung experimentell nachgebildet werden. Für eine industrielle Applikation sollte ein Sensorsystem etwa 40 solcher Zyklen überstehen. Alle bisher untersuchten Passivierungstechnologien konnten dafür nicht eingesetzt werden, weil die elektrochemische Stabilität der Schichten nicht gegeben war. Daher richtete sich der Fokus im Verlauf der Arbeit auf Keramiken und Glasuren, die mittels Siebdruckverfahren strukturierbar sind. Das Siebdruckverfahren erwies sich als geeignet um Strukturen größer als

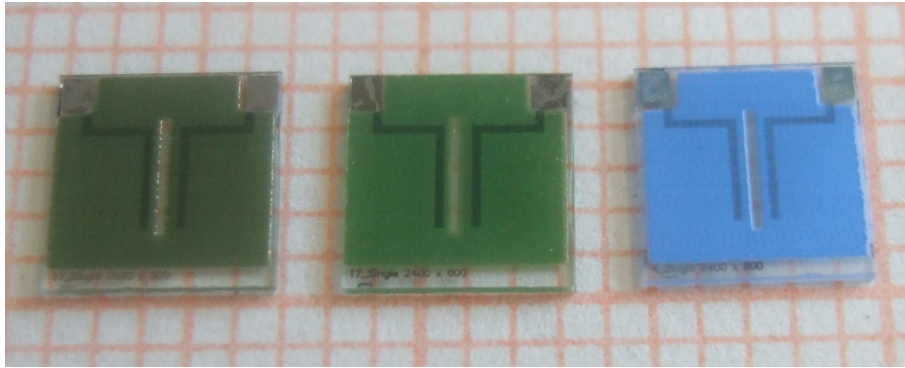


Abbildung 4.10: Darstellung von zwei Glasur-passivierten Sensoren (grün) und einem keramisch-passivierten Sensor (blau).

100  $\mu\text{m}$  herzustellen.

In ersten Versuchen wurde die Keramik QM42 der Firma DuPont verwendet. Die chemische Stabilität in den CIP-Zyklen stellte sich als ausreichend heraus. Die größte Herausforderung war allerdings die Optimierung der Sintertemperatur. Diese Keramiken werden in der Regel bei 850 °C für 30 min gesintert. Im Anschluss daran zeigte sich aber, dass sowohl die Nitridstruktur durch Desorptionsvorgänge [95] als auch die Bondkontakte bei diesen Temperaturen zerstört werden. Eine Verringerung der Sintertemperatur auf 800 °C wurde untersucht. Allerdings fand eine Versinterung der Keramiksicht unter diesen Bedingungen nicht statt. Somit wurde die chemische Stabilität der Schichten, wie sie in den vorangegangenen Experimenten beobachtet wurde, nicht erreicht. Es war also mit diesem Materialsystem nicht möglich eine chemisch stabile Passivierung herzustellen, ohne die Sensorstrukturen auf Grund der hohen Sintertemperatur zu zerstören.

Im zweiten Schritt wurde nach Alternativen gesucht, die eingesetzt werden können. Zwei Glasuren wurden dazu untersucht. Zum einen handelte es sich um die Glasur LF500 der Firma DuPont und zum anderen um die Glasur IP9036A der Firma Heraeus. Im Gegensatz zu den Keramiken kennzeichnet die Glasuren das Fehlen von kristallinen Bereichen der Schicht und die niedrigere Sintertemperatur von etwa 615 °C. Auch bei diesen Materialien konnte die Siebdrucktechnologie erfolgreich als Strukturierungsverfahren eingesetzt werden. In Abb. 4.10 sind drei Sensoren mit den vorgestellten Passivierung dargestellt.

Die elektrische Funktionsfähigkeit von glasur-passivierten Sensoren konnte mit pH-Messungen nachgewiesen werden. Lediglich die CIP-Stabilität konnte nicht erfolgreich nachgewiesen werden. Bereits nach wenigen Minuten zeigten sich Auflösungserscheinungen an den Strukturen. Die Glasur IP9036A weist eine leicht höhere chemische Stabilität auf, jedoch bei weitem nicht ausreichend für die industrielle Anwendung. Allerdings hat diese Glasur den Vorteil, dass sie unter Normalatmosphäre getempert werden kann und nicht auf eine Stickstofftemperatur umgestellt werden muss.

Für die industriellen Anforderungen konnten keine geeigneten Passivierungstechn-

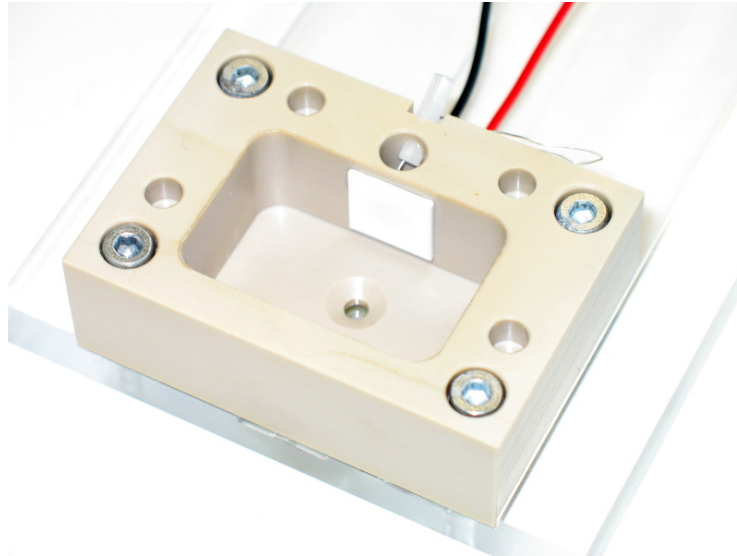


Abbildung 4.11: Aufbau aus Peek-Material zur Aufnahme eines pH-Sensors. Die aktive Fläche wird durch einen Silikondichtring umgeben.

nologien gefunden werden. Für die Labormessungen von pH-Werten stellte sich die Glasurpassivierung mit der IP9036A als geeignetste Schicht heraus. Messungen mit entsprechend passivierten Sensoren zeigten wesentlich geringere elektrische Drift bei Messungen bei konstantem pH-Wert als Messungen mit Polyimid oder anderweitig passivierten Sensoren. Für Messungen von Brückenschaltungen und für Differenzmessungen waren die Glasuren allerdings nicht geeignet, da sie bei weitem nicht so transparent wie die Polyimid-Schichten waren.

Neben diesen Verfahren wurde auch ein Aufbau aus Peek-Material eingesetzt, um die chemische Stabilität der Nitridstrukturen ohne Passivierung zu untersuchen. Da keine geeignete Passivierung gefunden werden konnte, die CIP-Zyklen standhält, wurde ein anderer Ansatz verfolgt. Die aktive Fläche der Sensoren wurde durch einen Silikondichtring (Innendurchmesser: 3 mm) umgeben. Die Kontakte wurden soweit auseinander gelegt, dass keine Messlösung mit den metallischen Kontakten in Berührung kam. Nachteil dieser Lösung waren größere W/L-Verhältnisse der Sensoren. In Abb. 4.11 ist der Aufbau für diese Untersuchungen zu sehen. Oelßner et al. [96] berichten über ähnliche Häusungs- bzw. Verkapselungstechnologien unter Verwendung von Dichtungen und Gehäusen für den industriellen und wissenschaftlichen Einsatz von ISFETs.

Die Passivierung der ohmschen Kontakte auf den Sensorchips war die erste notwendige Maßnahme um Messungen in wässrigen Lösungen vornehmen zu können. In einem weiteren Schritt wurden die Sensorchips auf kleine Träger aus Leiterplattenmaterial aufgeklebt und über die Bondfelder mit metallischen Leitbahnen verbunden. Von diesen führten dann Kabel zur eigentlichen Messtechnik. Die Isolierung des kompletten Messchips wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

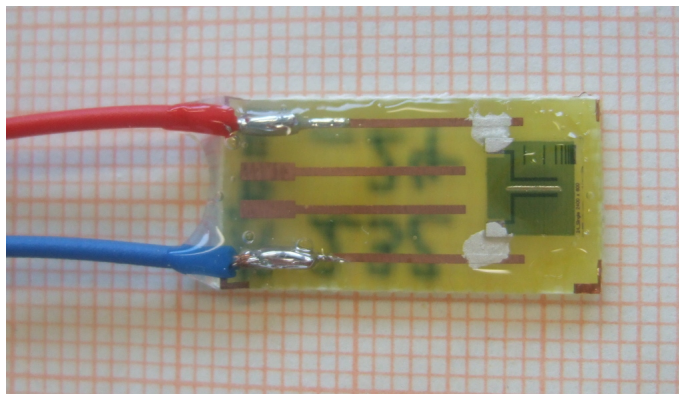


Abbildung 4.12: Sensor mit fertiger Verkapselung durch ein Silikonelastosil.

#### 4.2.5 Verkapselung

Bis auf die zuletzt eingesetzte Variante mit dem Peek-Aufbau, müssen die passivierten und auf einen Träger aufgeklebten Sensorchips sowie die Zuleitung noch verkapselt werden, um die elektrische Charakterisierung der pH-Sensoren und die Messungen des pH-Werts durchführen zu können. Ziel war eine einfach herzustellende und kostengünstige Methode und Technologie. Die Wahl fiel auf eine Verkapselung mit Silikon-Elastosil (Bezeichnung E41) der Fa. Wacker. Die transparente Silikonpaste reagiert innerhalb von 20 h mit der Luftfeuchtigkeit zu einem elastischen Silikon Gummi, der die Verdrahtung und Kontaktierung auf dem Leiterplattenmaterial zuverlässig schützt. In Abb. 4.12 ist ein fertig verkapselter Sensor zu sehen.

Bei Langzeitmessungen von mehreren Stunden wurden Diffusionsvorgänge der Elektrolyte in das Silikon festgestellt. Auffällig waren diese Prozesse bei den eingefärbten pH-Kalibrierlösungen, da eine Verfärbung der Silikonverkapselung durch die Farbstoffe in der Lösung beobachtet wurde. Eine Beeinträchtigung der Messperformance konnte aber nicht festgestellt werden.

Je nach späteren Anforderungen sind auch mechanische Aufbauten zur Verkapselung denkbar. Allerdings konnten mit dieser Variante die pH-Messungen erfolgreich durchgeführt werden. Für das Verständnis dieser Messungen wird im nächsten Kapitel auf die messtechnischen Grundlagen für die Charakterisierungen eingegangen.

# 5 Charakterisierung von pH-Sensoren

Die Charakterisierung bei der Herstellung der pH-Sensoren erfolgt zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten: direkt nach der Herstellung der Heterostrukturen sowie nach fertiger Prozessierung und Verkapselung der pH-Sensoren.

Nach dem Wachstum der Heterostrukturen mittels MBE oder MOCVD wurden diese durch eine Kapazitäts-Spannungs-Messung charakterisiert. Dabei wurde der Abstand des 2DEGs von der Oberfläche und die Ladungsträgerkonzentration des 2DEGs bestimmt. Da in der Regel nur halbe 2"-Wafer zu Sensoren prozessiert worden sind, konnten nach der Teilung des Wafers an der anderen Hälfte weitere Messungen durchgeführt werden. Dazu zählen zur Bestimmung des Al-Gehalts der Barriere Röntgenbeugungsmessungen (XRD) und zur Charakterisierung der Kristallstrukturen im Bulk oder an der Oberfläche Transmissionselektron-Mikroskopie (TEM), Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) oder auch Rasterkraft-Mikroskopie (AFM).

Nach Durchführung der technologischen Schritte zur Herstellung der pH-Sensoren, wie sie in Kapitel 4.2 beschrieben sind, wurden zum einen die pH-Sensoren charakterisiert und zum anderen die Teststrukturen für Hall- und Transmission-Line-Methode (TLM)-Messungen eingesetzt. Die pH-Empfindlichkeit der pH-Sensoren wurde durch die Aufnahme von Übertragungs- bzw. Transferkennlinien bei verschiedenen definierten pH-Werten bestimmt. In weiteren Experimenten wurden einzelne Sensoren für die kontinuierliche Messung des pH-Werts von Lösungen eingesetzt. Gleichzeitig wurden durch Hall- und TLM-Teststrukturen die Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit der Elektronen der einzelnen Wafer bestimmt bzw. der Kontakt- und Schichtwiderstand der Metallschichten auf den Heterostrukturen gemessen.

Ein Großteil dieser Charakterisierungsmethoden wird in diesem Kapitel vorgestellt ohne zu sehr ins Detail zu gehen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den dann folgenden drei Kapiteln.

## 5.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Die Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV-Messung) mit einem Quecksilber-Messsystem stellen ein schnelles und vor allem nicht-zerstörendes Analysewerkzeug zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -verteilung in der Halbleiterprobe und des Abstandes der Ladungsträger von der Oberfläche dar. Dieser Abstand  $d_{2DEG}$  ist ein Maß für die Dicke der AlGa<sub>N</sub>-Barriere und einer ggf. zusätzlich vorhandenen GaN-Deckschicht. Die Auswertung der CV-Messung gibt also entscheidende



Hinweise auf die wichtigen Parameter der Elektronenkonzentration im 2DEG  $n_{2DEG}$  und die Barrierendicke  $d_{2DEG}$ .

Eine sinnvolle Auswertung der CV-Messungen ist nur möglich, wenn eine Kondensatorstruktur zur Messung vorliegt. Im Fall der AlGaIn/GaN-Heterostrukturen nutzt man die Ausbildung eines Schottky-Kontakts durch Quecksilber auf der Halbleiteroberfläche aus, um eine Verarmung der obersten Schicht (AlGaIn-Barriere) zu erhalten, die als Dielektrikum betrachtet werden kann. Die Weite dieser Verarmungszone wird durch das 2DEG mit seiner hohen Ladungsträgerkonzentration begrenzt. Diese Struktur kann als Plattenkondensator angenommen werden und wird durch

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A_{Hg}}{d} \quad (5.1)$$

beschrieben. Dabei ist  $\varepsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante der AlGaIn-Barriere,  $A_{Hg}$  die Fläche des Schottky-Kontakts und  $d$  der Abstand der Kondensatorplatten. In diesem konkreten Fall ist der Plattenabstand  $d$ , die Entfernung des 2DEGs von der Halbleiteroberfläche, also  $d_{2DEG}$ . Wird die Spannung am Schottky-Kontakt negativ, so werden Elektronen aus dem 2DEG verarmt. Ab einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration breitet sich die Verarmungszone weiter in das Halbleitermaterial aus. Damit verbreitert sich das Dielektrikum und die zweite Kondensatorplatte verschiebt sich „virtuell“ nach hinten in den Halbleiter, was eine Verringerung der Kapazität zur Folge hat. Diese Kapazitätsveränderung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung wird bei den CV-Messungen bestimmt.

Dabei kann die CV-Messung quasistatisch oder dynamisch durchgeführt werden. Bei der quasistatischen Messung wird die Spannung langsam und mit einer konstanten Rate verändert. Als Resultat der Kapazitätsänderung kann ein Verschiebestrom gemessen werden, aus dem die Kapazität berechnet wird. Bei der dynamischen CV-Messung, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt worden ist, wird einer Gleichspannung eine zusätzliche Wechselspannung aufgeprägt und die komplexe Impedanz  $\underline{Z} = \text{Re}\{Z\} + j \text{Im}\{Z\}$  der gemessenen Struktur bestimmt. Mit einem der Struktur entsprechenden Modell kann dann die Kapazität bestimmt werden. Im Fall des Quecksilber-Kontakts auf der AlGaIn/GaN-Heterostruktur wurde eine einfache Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität angenommen. Der Impedanzanalyse ermittelt die komplexe Impedanz, indem der Wechselstrom  $i$  mit einer Kosinus- bzw. Sinus-Schwingung gleicher Frequenz multipliziert wird. Durch diese Multiplikation und die anschließende Integration über eine Periode erhält man einen dem Imaginär- bzw. dem Realteil proportionalen Anteil. Unter Verwendung des Modells der Parallelschaltung kann die von der Gleichspannung abhängige Kapazität  $C$  für jeden Spannungswert berechnet werden. Daraus ergeben sich dann typische CV-Kurven, wie sie in Abb. 5.1 zu sehen sind.

Aus diesen CV-Kurven lässt sich nun die Ladungsträgerkonzentration  $n$  in Abhängigkeit von der Tiefe  $d$  bestimmen. Dabei ergibt sich die Tiefe aus Gleichung 5.1 gemäß

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C'}. \quad (5.2)$$

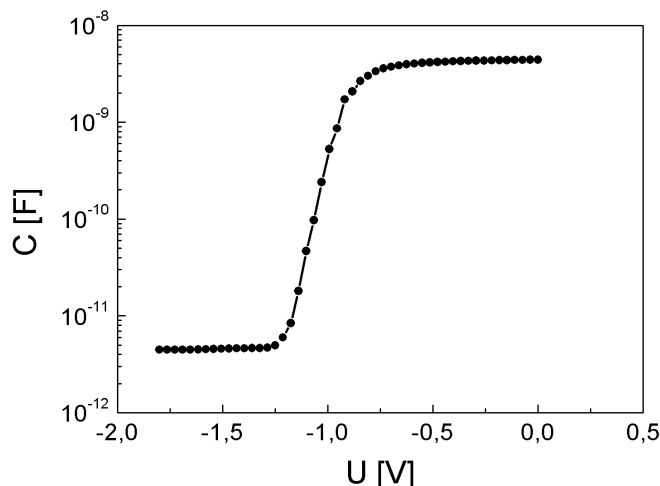


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Kapazität der Struktur von der angelegten Spannung zwischen der AlGa<sub>N</sub>-Oberfläche und dem GaN-Bulkmaterial.

Dabei ist  $C'$  die flächenbezogene Kapazität. Damit kann nun die Ladungsträgerverteilung  $n(d)$  nach [34] wie folgt berechnet werden:

$$n(d) = \frac{C'^3}{\varepsilon_0 \varepsilon_r e} \cdot \frac{\Delta U_{dc}}{\Delta C'} = \frac{1}{d} \cdot \frac{C'^2}{e} \cdot \frac{\Delta U_{dc}}{\Delta C'}. \quad (5.3)$$

Die Darstellung der Ladungsträgerkonzentration über die Tiefe ist in Abb. 5.2 dargestellt. Deutlich wird die Akkumulation von Ladungsträgern dicht an der Grenzfläche zwischen der AlGa<sub>N</sub>-Barriere und dem GaN-Volumen.

Nimmt man nun an, dass nur die Elektronen des 2DEGs gemessen worden sind, erhält man durch die Integration der eben bestimmten Ladungsträgerverteilung die Flächenladungsträgerdichte des 2DEGs gemäß

$$n_s = \int_0^\infty n(d) dz. \quad (5.4)$$

Messtechnisch werden für die CV-Messungen ein Impedanzanalyser der Fa. Schlumberger und ein Messverstärker der Fa. Solartron eingesetzt. Die Probe wird, wie bereits geschildert, durch einen Quecksilbermessplatz kontaktiert. Der Schottky-Kontakt wird durch einen Quecksilber-Kontakt auf AlGa<sub>N</sub> realisiert. Es handelt sich dabei um einen Punktkontakt mit einem Durchmesser von 786  $\mu\text{m}$ . Damit ergibt sich für  $A_{Hg}$  eine Fläche von  $4,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Um diesen Punktkontakt ist ein hufeisenförmiger Quecksilberkontakt angeordnet, der eine etwa 50-fach größere Fläche besitzt. Obwohl dieser Kontakt auch aus Quecksilber besteht, bildet sich in der Regel ein ohmscher Kontakt aus. Dabei nutzt man aus, dass der große Quecksilberkontakt mit vielen Defekten der Oberfläche in Kontakt kommt und damit ein Tunneln möglich ist, das für das ohmsche Verhalten verantwortlich ist.

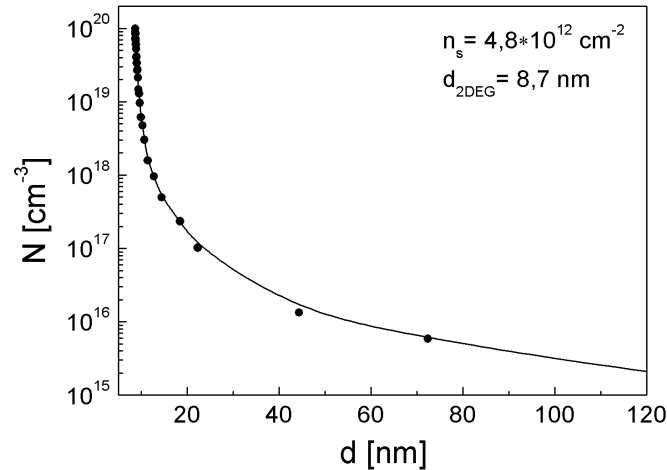


Abbildung 5.2: Ladungsträgerverteilung in einer AlGaIn/GaN-Heterostruktur, die aus einer CV-Messung ermittelt wurde.

Die CV-Messungen sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der AlGaIn-Barrierenschichtdicke. Wenn die Barriere dünner wird, fällt die Kapazität schon bei kleineren Spannungen ab. Da bei dünneren Barrieren die Ladungsträgerdichte im 2DEG geringer ist, findet die vollständige Verarmung dieser Elektronen schon eher statt. Ebenso hat der Al-Gehalt einen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration. Je geringer der Anteil von Al in der Barriere ist, desto geringer ist die Zugverspannung in der pseudomorph gewachsenen Schicht. Damit ist die piezoelektrische und spontane Polarisation geringer und der Polarisationsunterschied an der Grenzfläche auch. Deshalb werden weniger Elektronen zum Abschirmen dieser Ladung benötigt und die Ladungskonzentration sinkt mit geringer werdendem Anteil von Al. Die beiden Zusammenhänge auf die CV-Kurven sind in der Abb. 5.3 zu sehen.

Für pH-Sensoren wählten wir einen Al-Gehalt von 25 % und führten Experimente mit verschiedenen Barrierebreiten durch. Der nächste Abschnitt stellt die Hall-Messungen an den Sensoren vor.

## 5.2 Hall-Messungen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Charakterisierung der gewachsenen Strukturen durch CV-Messungen vorgestellt worden ist, beschäftigt sich dieses Kapitel mit den Hall-Messungen an den Proben für die pH-Sensoren. Durch Hall-Messungen können sowohl die Ladungsträgerkonzentration der Proben als auch die Beweglichkeit der Ladungsträger ermittelt werden. Anhand dieser Größen können vergleichende Aussagen zwischen verschiedenen Sensorstrukturen getroffen werden. Aus den Daten zur Beweglichkeit lassen sich so z. B. qualitative Informationen über die Grenzflächenrauigkeit verschiedener Strukturen gewinnen.

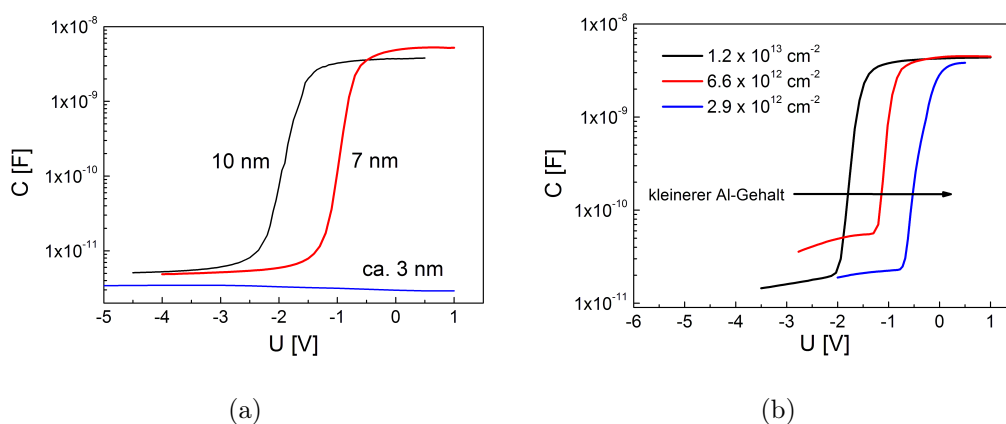


Abbildung 5.3: Darstellung der Abhängigkeit der CV-Kurven von a) der Barrierendicke und b) dem Al-Gehalt der AlGaIn-Schicht.

Der Hall-Effekt wurde 1879 von Edwin Hall entdeckt und beschreibt das Entstehen einer Hall-Spannung  $U_H$  an einem stromdurchflossenen Leiter innerhalb eines magnetischen Feldes. Ursache für die Hall-Spannung ist die Lorentz-Kraft  $\vec{F}_L$ , die auf bewegte Ladungen in einem Magnetfeld wirkt und durch

$$\vec{F}_L = e \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (5.5)$$

beschrieben wird. Dabei ist  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit der Ladungsträger und  $\vec{B}$  die magnetische Flussdichte. In Abb. 5.4 sind die entsprechenden Größen an einer Halbleiterstruktur eingezeichnet.

Die Hall-Spannung ergibt sich aus

$$U_H = \mu_H \cdot \varrho \cdot \frac{I_x}{d} \cdot B_z = R_H \cdot \frac{I_x}{d} \cdot B_z. \quad (5.6)$$

Dabei ist  $\mu_H$  die Hall-Beweglichkeit,  $\varrho$  der spezifische Widerstand der Probe und  $d$  die Dicke der Probe, die vom Strom  $I_x$  durchflossen wird. In dieser Gleichung wurde der Hall-Koeffizient  $R_H$  eingeführt. Für ihn gilt

$$R_H = \mu_H \cdot \varrho = \frac{1}{e \cdot n}. \quad (5.7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung, den experimentellen Parametern ( $I_x$ ,  $d$ ,  $B_z$ ) und Messergebnissen ( $\varrho$ ,  $U_H$ ) lassen sich die Ladungsträgerkonzentration und Hall-Beweglichkeit berechnen.

Die Leitfähigkeits- und Hall-Messungen dieser Arbeit wurden nach der Methode von van-der-Pauw durchgeführt [98]. Der Vorteil dieser Methode liegt in der relativ einfachen Probengeometrie, die für die Messungen unter bestimmten Voraussetzungen verwendet werden kann, und in der Unabhängigkeit der Ergebnisse von dieser Geometrie. Folgende Anforderungen werden an die Messprobe gestellt [99]:

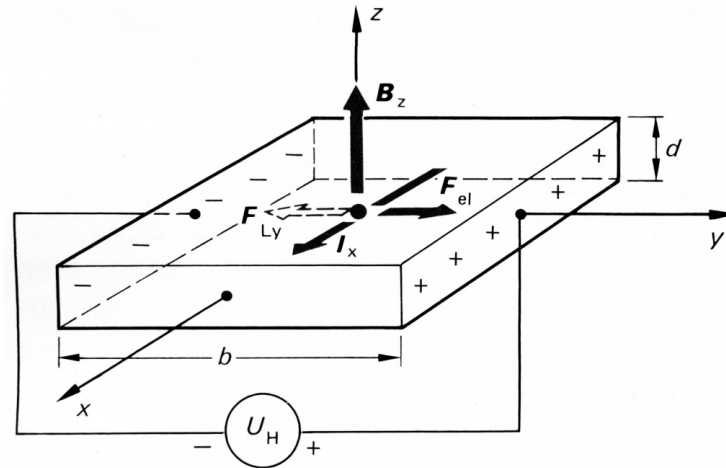


Abbildung 5.4: Darstellung der physikalisch relevanten Größen beim Hall-Effekt an einer Halbleiterstruktur [97].

- gleichmäßige Dicke der Probe,
- homogene Dicke kleiner als  $1/15$  der lateralen Abmessungen,
- isotropes Halbleitermaterial,
- Kontakte nach Möglichkeit an den Rändern der Probe und symmetrisch bzgl. der Probengeometrie,
- Kontaktdimension möglichst um den Faktor 10 kleiner als laterale Probenabmessung.

Um Hall-Messungen durchführen zu können wurden auf jeden Wafer ein oder zwei Hall-Messstrukturen aufgebracht. Dazu wurde eine quadratische Mesastruktur von  $4,6 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$  geätzt und an die Ecken jeweils ein metallischer Kontakt mit einem Durchmesser von  $500 \mu\text{m}$  aufgebracht. Es handelt sich dabei um van-der-Pauw-Strukturen. Die Hall-Messungen wurden mit dem System HL5500PC der Fa. Accent durchgeführt. Durch eine Stickstoffkühlung sind Messungen im Bereich von  $100 \text{ K}$  bis  $550 \text{ K}$  und direkt in flüssigem Stickstoff bei  $77 \text{ K}$  möglich. In Abb. 5.5 sind eine Hall-Struktur und der Messplatz zu sehen.

In einer ersten Messprozedur werden der flächenbezogene Schichtwiderstand  $R'$  und die Symmetrie- bzw. Korrekturfaktoren bestimmt. Dann werden die Hall-Spannung, die flächenbezogene Hall-Konstante  $R'_H$ , die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Flächenladungsträgerkonzentration gemessen und berechnet. Bei der klassischen Herleitung des Hall-Effekts wird ein homogenes Halbleitervolumen untersucht. Die AlGaIn/GaN-Heterostrukturen stellen aber ein Mehrschichtsystem dar. Die Ergebnisse der Messung des spezifischen Widerstands und der Hall-Messung beziehen sich auf das gesamte Schichtpaket aus der GaN-Pufferschicht und der AlGaIn-Barriere und ggf. der GaN-Kappschicht. Allerdings handelt es sich bei der Heterostruktur

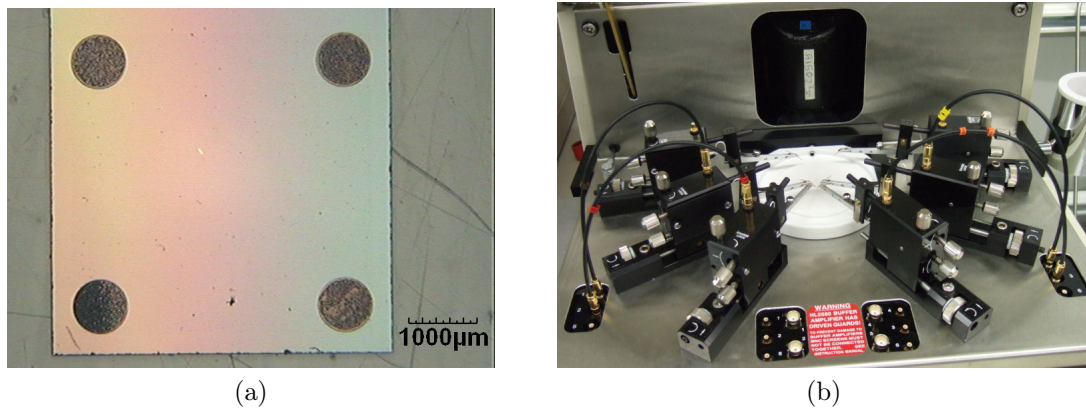


Abbildung 5.5: Darstellung a) einer Hall-Struktur und b) des Hall-Messplatzes der Fa. Accent.

um ein sehr dünnes Schichtsystem auf einem isolierenden Saphirsubstrat, so dass die dominierende Schicht das hochleitfähige 2DEG ist. Um Fehler bei den Messungen zu minimieren werden die Kontaktpaarungen und Stromrichtungen systematisch vertauscht und die Ergebnisse gemittelt. Des Weiteren werden die Hall-Messungen zweimal durchgeführt, wobei das Magnetfeld um  $180^\circ$  gewechselt wird.

Die Hall-Messungen dienen zum einen zur Bestätigung der Ladungsträgerkonzentrationen der CV-Messungen und zum anderen wurde an ihnen die Lichtabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration untersucht.

Im nächsten Kapitel werden die relevanten Sensorkenngrößen der GaN-basierten pH-Sensoren untersucht.

### 5.3 pH-Messungen

Nachdem in den beiden vorangestellten Kapiteln die Eigenschaften der Heterostrukturen charakterisiert worden sind, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Charakterisierung der fertig gestellten pH-Sensoren. Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Optimierungen durchgeführt. Zum einen wurden AlGaN-Barrieren unterschiedlicher Dicke gewachsen und Modifizierungen während des Wachstums der Schichten durchgeführt um gezielt die Eigenschaften der Sensoren zu beeinflussen. Bei diesen Variationen lag der Schwerpunkt auf der Reduzierung der licht-induzierten Drift zum einen durch die Dotierung der MOCVD-Proben mit Si und zum anderen durch eine Verbesserung der strukturellen Qualität der Sensorschichten.

Neben diesen geometrischen und technologischen Parametern wurden auch verschiedene Schaltungen zur Reduzierung von Störeinflüssen untersucht. Sowohl Brückenschaltungen als auch Differenzschaltungen wurden eingesetzt und die Verbesserung bezüglich der Sensorperformance untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 6 vorgestellt.

In den folgenden Unterkapiteln werden verschiedene charakteristische Kenngrößen

von Sensoren untersucht und die Ergebnisse miteinander und bezüglich industrieller Anforderungen verglichen. Die notwendigen Eigenschaften der Sensoren für einen Einsatz dieser Bauelemente in der Lebensmittelindustrie wurden uns durch die Fa. Mettler-Toledo übermittelt.

### 5.3.1 Spezifikationen und Anforderungen von pH-Sensoren in der Lebensmittelindustrie

In einem parallel durchgeführten Industrieprojekt mit der Fa. Mettler-Toledo GmbH wurde das Anwendungspotential der GaN-basierten ISFETs untersucht und beurteilt. Auf Grund der sehr begrenzten chemischen Stabilität der Si-basierten ISFETs versprechen ISFETs auf GaN-Basis von vornherein eine höhere Stabilität und damit eine höhere Lebensdauer. In der Lebensmittel- und Getränkeindustrie sind ISFETs prinzipiell die bevorzugte Messtechnologie zur Bestimmung des pH-Werts, da sie die konventionellen Glaselektroden ersetzen können. Glaselektroden stehen in der Gefahr im Prozess zu zerbrechen. Besonders kritisch ist es, wenn solch ein Vorfall innerhalb der Prozesskette bei der Lebensmittelherstellung auftritt. Damit verbunden ist der Verlust eines ganzen Produktionszyklus. Eine der härtesten Anforderungen an die pH-Sensoren ist die CIP-Tauglichkeit, wie sie schon bei der Charakterisierung der Passivierungen in Kapitel 4.2.4 vorgestellt worden ist. Die Untersuchungen der Sensoren bzgl. dieser Anforderung werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt.

Als weiterer kritischer Punkt stellte sich die licht-induzierte Drift der Sensoren heraus. Bei wechselnden Beleuchtungsverhältnissen kommt es zu Rekombinationsprozessen über einen langen Zeitraum, so dass dadurch eine Drift des Sensorsignals verursacht wird. Im industriellen Anwendungsbereich ist dieses Verhalten sehr nachteilig, da zwischen den Kalibriervorgängen und den eigentlichen Messungen immer mit Veränderungen der Beleuchtungsverhältnisse zu rechnen ist. Die Ursachen und Lösungsansätze für diese Thematik werden im nächsten Hauptkapitel der Arbeit behandelt.

### 5.3.2 pH-Sensitivität

Ein wichtiger Parameter bei der Beschreibung der Sensoreigenschaften ist die pH-Sensitivität. Sie wird auch als pH-Empfindlichkeit bezeichnet. Allgemein wird mit der Sensitivität der Einfluss der zu messenden Größe auf die Signalgröße beschrieben. Im Fall der GaN-basierten pH-Sensoren beschreibt die pH-Sensitivität  $S$  die Änderung des Oberflächenpotentials  $\Delta\varphi_S$  des Sensors durch die Variation der Konzentration der Hydronium-Ionen  $\Delta c_{H_3O^+}$ . Sie wird durch

$$S_{pH} = \frac{\Delta\varphi_S}{\Delta c_{H_3O^+}} \quad (5.8)$$

beschrieben.

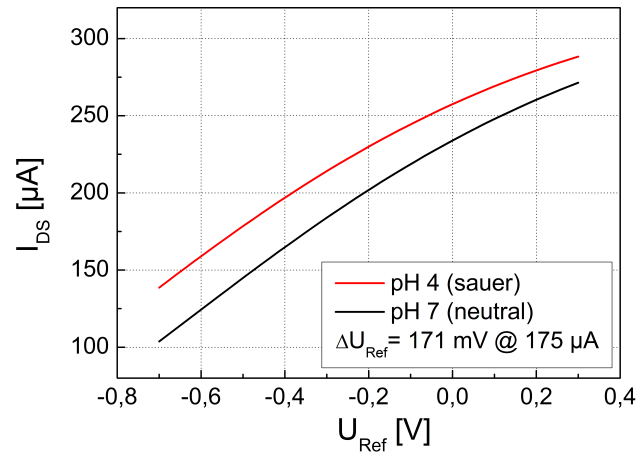


Abbildung 5.6: Übertragungskennlinien eines pH-Sensors bei zwei definierten pH-Werten und  $U_{DS} = 0,3 \text{ V}$ . Aus der Verschiebung entlang der x-Achse lässt sich die pH-Empfindlichkeit des Sensors bestimmen.

Die pH-Sensitivität eines Sensors wird durch die Messung von Übertragungskennlinien bei mindestens zwei verschieden definierten pH-Werten bestimmt. In der Regel werden dabei Kalibrierpuffer-Lösungen eingesetzt, die einen konstanten pH-Wert besitzen. In Abb. 5.6 sind zwei Übertragungskennlinien eines pH-Sensors zu sehen, die in Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert gemessen worden sind. Die Übertragungskennlinie eines Transistors beschreibt im Allgemeinen den Einfluss der Gate-Spannung  $U_{GS}$  auf den Kanalstrom  $I_{DS}$ . Im Fall der pH-Sensoren wird das „Gatepotential“ durch die Referenzelektrode in der Lösung und durch die Konzentration der Hydronium-Ionen festgelegt. Bei konstantem pH-Wert beschreibt die Übertragungskennlinie den Zusammenhang zwischen der Spannung der Referenzelektrode  $U_{Ref}$  in Bezug auf den Sourcekontakt, der auf Masse liegt, und dem Drain-Source-Strom  $I_{DS}$ . Verändert sich nun die Konzentration der Hydronium-Ionen, so ändert sich das Oberflächenpotential des Sensors. Damit verschiebt sich die Übertragungskennlinie parallel zur x-Achse um den Betrag der Änderung des Oberflächenpotentials. Wird dieser Wert  $\Delta U_{Ref}$  auf die pH-Wertänderung  $\Delta \text{pH}$  bezogen, lässt sich die pH-Sensitivität des Sensors mit

$$S_{pH} = \frac{\Delta U_{Ref}}{\Delta \text{pH}} \quad (5.9)$$

bestimmen. Im konkreten Fall in Abb. 5.6 berechnet sich die Sensitivität nach

$$S_{pH} = \frac{\Delta U_{Ref}}{\Delta \text{pH}} = \frac{171 \text{ mV}}{3 \text{ pH}} = 57 \text{ mV/pH}. \quad (5.10)$$

Dieser Wert liegt sehr dicht an dem theoretisch möglichen Wert von  $58,57 \text{ mV/pH}$  nach der Nernst-Gleichung 2.26 für  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Da dieser Wert von der Beschaffenheit der Sensoroberfläche abhängig ist, muss jeder Sensor einzeln kalibriert werden, bevor Messungen von Lösungen mit unbekanntem pH-Wert durchgeführt werden können. Nach der Kalibrierung wird ein konstanter Wert  $I_{DS-m}$  für die Messung ausgewählt. Idealerweise ist  $I_{DS-m}$  der Wert, an dem die Übertragungskennlinie ihren Wendepunkt hat. Das ist gleichzeitig der Punkt der maximalen Steilheit  $g_m$  der Übertragungskennlinie.

Um den pH-Wert einer unbekanntenen Lösung zu ermitteln wird eine Übertragungskennlinie gemessen und der Wert  $U_{Ref-x}(I_{DS-m})$  bestimmt. Nun kann mit der bereits festgestellten Sensitivität  $S_{pH}$  der gesuchte pH-Wert mit

$$\text{pH}_x = \text{pH}_1 + \frac{U_{Ref-x}(I_{DS-m}) - U_{Ref-1}(I_{DS-m})}{S_{pH}} \quad (5.11)$$

berechnet werden. Dabei ist  $\text{pH}_1$  ein konkreter pH-Wert der Kalibrierung mit der dazugehörenden Referenzspannung  $U_{Ref-1}$  bei  $I_{DS-m}$ . Die Sensitivität des Sensors wird als konstant über den pH-Messbereich vorausgesetzt und die Drift des Sensors vernachlässigt. Die letztere Annahme ist gültig für Messzeiten im Bereich von einigen Minuten. Mit dieser Methode lassen sich einzelne pH-Werte zu bestimmten Zeiten aufnehmen. Um eine kontinuierliche pH-Messung durchzuführen bieten sich zwei andere Verfahren an: die pH-Messung bei konstanter Referenzspannung und bei konstantem Drain-Source-Strom.

Bei der pH-Messung mit konstantem  $U_{Ref}$  muss im ersten Schritt eine geeignete Referenzspannung ausgewählt werden. Die Wahl fällt dabei auf die Referenzspannung, an der die Übertragungskennlinie den größten Anstieg hat, d. h. die Spannung am Punkt der größten Steilheit. In diesem Bereich verhält sich die Übertragungskennlinie annähernd linear. Das Messsignal ist der Drain-Source-Strom  $I_{DS}$ , der sowohl von der pH-Sensitivität des Sensors als auch von der Steilheit  $g_m$  des Transistors abhängt. Die Abhängigkeit des Kanalstroms vom pH-Wert ergibt sich damit durch

$$S_I = g_m \cdot S_{pH} \quad \left[ \frac{\text{mA}}{\text{pH}} = \frac{\text{mA}}{\text{mV}} \cdot \frac{\text{mV}}{\text{pH}} \right]. \quad (5.12)$$

Mit diesem Zusammenhang lassen sich nach erfolgter Kalibrierung den Stromwerten und den Stromänderungen pH-Werte zuordnen. Abb. 5.7 zeigt den Verlauf des Kanalstroms in Abhängigkeit vom pH-Wert, der mit einer zusätzlichen pH-Glaselektrode aufgenommen worden ist. Einer Pufferlösung aus 1 M Citratlösung, 1 M BisTrisPropan-Lösung und deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:3:40 wurde HCl hinzugegeben um den pH-Wert allmählich zu verringern. Deutlich zu erkennen ist das schnelle Ansprechverhalten des Sensors und das Auflösungsvermögen von 0,01 pH. Auch die Ansprechzeit des pH-Sensors beträgt nur wenige Sekunden. Die auffälligen Oszillationen des Signals wurden durch elektromagnetische Störungen des verwendeten Magnetrührers verursacht.

In Abb. 5.8 ist die Abhängigkeit des Kanalstroms vom pH-Wert über einen großen pH-Bereich dargestellt. Es wird dabei deutlich, dass diese Abhängigkeit im angegebenen Bereich linear ist. Für diese Messung diegleiche Pufferlösung verwendet und

## 5 Charakterisierung von pH-Sensoren

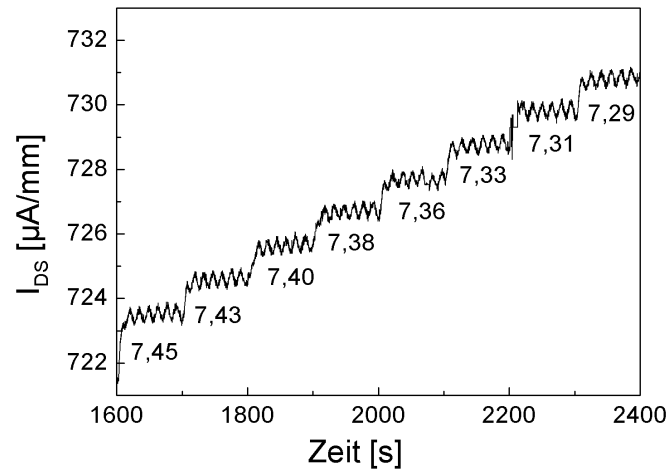


Abbildung 5.7: Zeitliche Abhängigkeit des Kanalstroms vom pH-Wert der Lösung. Die angegebenen pH-Werte wurden parallel mit einer pH-Elektrode bestimmt.

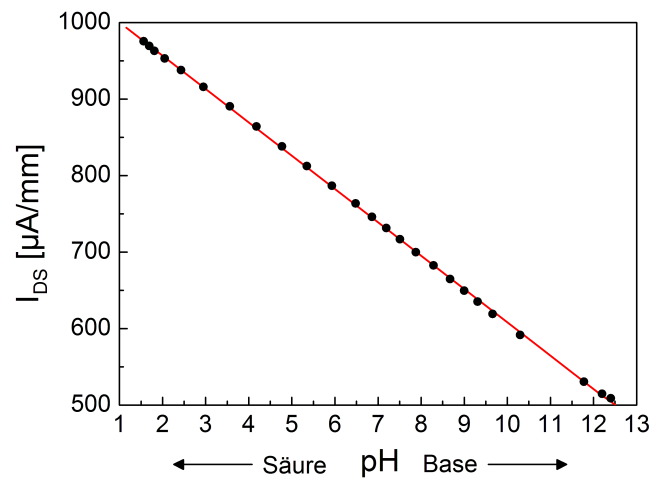


Abbildung 5.8: Die Abhängigkeit des Kanalstroms vom pH-Wert verläuft linear über einen pH-Bereich von 1,5 bis 12,5 pH.

entsprechende Mengen HCl bzw. NaOH dazugegen, um den pH-Wert in kleinen Schritten zu verändern. Die Sensitivität wurde zu  $40 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$  bestimmt.

### 5.3.3 Arbeitspunkteinstellung

Die Wahl der Arbeitspunkteinstellung des pH-Sensors ist von entscheidender Bedeutung für das Verhalten des Sensors. Im Wesentlichen gibt es zwei Messmodi. Zum einen kann man im Konstant-Spannungsmodus messen und zum anderen im Konstant-Strommodus. Zur Auswahl eines optimalen Arbeitspunktes ist immer die Messung einer Übertragungskennlinie im relevanten pH-Bereich notwendig. Die Wahl einer geeigneten Drain-Source-Spannung ist bei beiden Modi der erste Schritt. Eine höheres  $U_{DS}$  bedeutet eine größere Steilheit  $g_m$  des Transistors. Allerdings kann  $U_{DS}$  nicht beliebig erhöht werden, da sonst die Potentialdifferenzen zur Referenzelektrode zu groß werden und die Passivierungsschicht zerstört wird. Wenn dieser Fall eintritt, kann ein Anstieg des Stroms über die Referenzelektrode gemessen werden. Für die meisten Messungen wurde ein  $U_{DS}$  von 0,3 V gewählt.

Im Konstant-Spannungsmodus wird an der Übertragungskennlinie die Referenzspannung abgelesen, bei der die Steilheit ihr Maximum hat. Die Ableitung der Kennlinie gibt darüber Auskunft. Dieses  $U_{Ref}$  wird nun eingestellt und der Strom in Abhängigkeit vom pH-Wert kontinuierlich oder diskret gemessen.

Im Konstant-Strommodus wird ebenso vorgegangen. Allerdings liest man an der Übertragungskennlinie noch zusätzlich den Stromwert ab, der zu der Referenzspannung maximaler Steilheit gehört. Dieser Strom wird dann während der Messung konstant gehalten, indem  $U_{Ref}$  variiert wird. Diese Änderung von  $U_{Ref}$  ist das Sensorsignal und spiegelt die Veränderung des Oberflächenpotentials wider, die durch die pH-Wertänderung hervorgerufen worden ist.

Nach Möglichkeit sollte im Konstant-Strommodus gemessen werden, da hier keine Nicht-Linearitäten von  $I_{DS}$  berücksichtigt werden müssen. Allerdings zeigt auch die Messung in Abb. 5.8, dass auch im Konstant-Spannungsmodus der Kanalstrom über einen großen Messbereich linear abhängig vom pH-Wert sein kann.

### 5.3.4 Selektivität

Eine weitere wichtige Sensorkenngröße ist die Selektivität des Bauelements. Im Gegensatz zu einem idealen pH-Sensor reagieren reale Sensorelemente querempfindlich auf andere Ionensorten und Störgrößen. In diesem Kapitel wird die Selektivität im Sinne der Ionenempfindlichkeit verwendet. Das bedeutet, dass lediglich die Querempfindlichkeit des Sensors auf andere Ionensorten und -konzentrationen untersucht wird.

Gerade beim Einsatz von pH-Sensoren für biochemische Messungen sind oft auch andere Ionen in den Lösungen vorhanden. Aus diesem Grund wurde die Querempfindlichkeit der GaN-basierten Sensoren bezüglich folgender Ionen untersucht: Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Caesium und Lithium. Zur Bestimmung der Veränderung des Oberflächenpotentials wurden potentiometrische Messungen

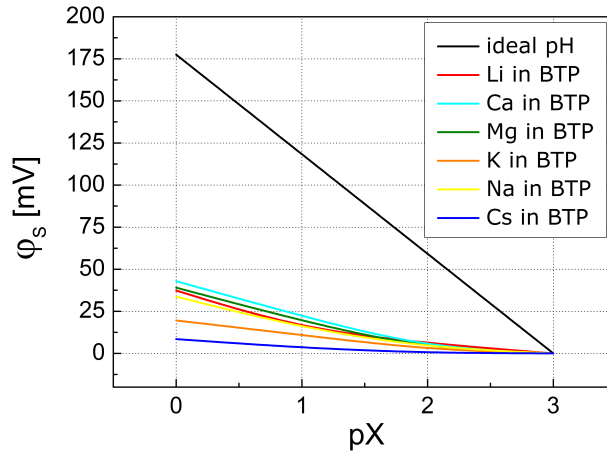


Abbildung 5.9: Darstellung der Querempfindlichkeit des AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Sensors. Die Werte wurden durch potentiometrische Messungen gewonnen.

Ion	Li	Na	Ca	Mg	K	Cs	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
$\varphi_S$ in mV	6,0	3,4	3,2	2,4	2,2	0,3	59

Tabelle 5.1: Veränderung des Oberflächenpotentials bei einer Konzentrationsänderung von 10 mM auf 1 mM des entsprechenden Ions.

durchgeführt. Dazu wurde die Sensorstruktur in ein Becherglas mit der entsprechenden wässrigen Lösung des spezifischen Ions gebracht. Zwischen einer Ag/AgCl-Referenzelektrode in der Lösung und den kurzgeschlossenen Drain-Source-Kontakten des Sensors wurden durch ein hochohmiges Elektrometer die Potentialänderungen gemessen. Genau wie den pH-Wert kann man auch andere Ionen-Konzentrationen logarithmisch angeben und z.B. Messungen bei pCa 2 durchführen. Es handelt sich dabei um eine 10 mM Ca<sup>2+</sup>-Lösung. Die Konzentration der untersuchten Ionen wurde zwischen 1 mM und 1 M variiert. Die Messungen wurden sowohl in deionisiertem Wasser als auch in einer Pufferlösung (BisTrisPropan, pH 7) durchgeführt. In Abb. 5.9 ist die gemessene Abhängigkeit des Oberflächenpotentials einer AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostruktur in BisTrisPropan von verschiedenen Ionenkonzentrationen dargestellt. Als Vergleichsgerade ist die Potentialabhängigkeit eines idealen pH-Sensors mit eingetragen. Bei höheren Konzentrationen der genannten Ionen kann es zum Ansprechen des Sensors kommen. Die Querempfindlichkeit des Sensors reduziert sich aber bereits nach drei Größenordnungen um den durchschnittlichen Faktor 8. Die Querempfindlichkeit des Sensors auf die Ionen bei einer Konzentrationsänderung von 10 mM auf 1 mM ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die pH-Sensitivität eines idealen Sensors ist bei diesen recht hohen Konzentrationen mit  $S_{pH} = 59,16$  mV/pH dennoch deutlich höher und von der experimentell bestimmten Tendenz nimmt die Querempfindlichkeit mit kleineren Konzentrationen noch weiter ab.

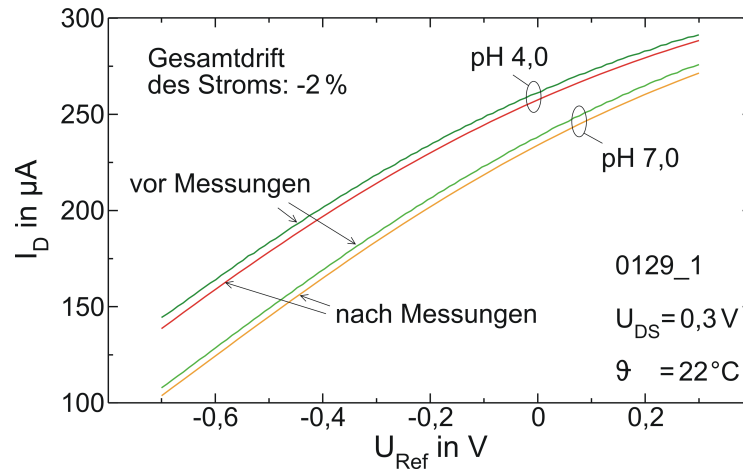


Abbildung 5.10: Vergleich von Transferkennlinien vor und nach pH-Messungen [100]. Die Drift der Kennlinien ist zu erkennen.

Nachdem die Selektivität untersucht worden ist, behandelt das nächste Unterkapitel die Drift und Reproduzierbarkeit.

### 5.3.5 Drift und Reproduzierbarkeit

Driftphänomene konnten bei fast allen Sensorstrukturen festgestellt werden. Auf die besondere Licht-induzierte Drift wird im nächsten Hauptkapitel eingegangen. Um die Drift des Sensors abschätzen zu können wurden vor und nach pH-Messungen Übertragungskennlinien in Pufferlösungen mit konstantem pH-Wert aufgenommen. Aus der Verschiebung der Kennlinien konnte eine Abschätzung und Korrektur der Drift vorgenommen werden. Ein exemplarisches Ergebnis ist in Abb. 5.10 dargestellt. Die Drift kann verschiedene Ursachen haben. So können langanhaltende Umladeprozesse, wie sie in Kapitel 6 beschrieben werden, dafür verantwortlich sein. Aber auch Veränderungen der Sensoroberfläche im Laufe der Zeit können Anlass für diese Drift sein, wie es auch bei Si-basierten ISFETs festzustellen ist.

Die Reproduzierbarkeit von Messungen wird durch die Passivierung und das Reinigungsprotokoll zwischen einzelnen Messungen beeinflusst. Die zum Schluss verwendeten Glasur-Passivierungen ließen eine akzeptable Reproduzierbarkeit der Messungen erkennen. Dennoch gibt es zwischen den Sensoren erhebliche Unterschiede bezüglich der Reproduzierbarkeit, wie in Abb. 5.11 zu sehen ist.

Ursachen können wie bei der Drift Veränderungen der Beleuchtungsverhältnisse oder der Sensoroberfläche sein. Deshalb ist bei den Messungen für gleichbleibende Bedingungen des experimentellen Umfelds zu sorgen. Auch die Einhaltung eines *Reinigungsprotokolls* für den Sensor zwischen Messungen verschiedener pH-Werte ist dabei sinnvoll. Vorgeschlagen und umgesetzt wurde eine Spülung des Sensors in deionisiertem Wasser und das anschließende Trocknen mit Stickstoff.

Im nächsten Abschnitt wird auf das Rauschen der Sensoren bzw. des Messaufbaus eingegangen.

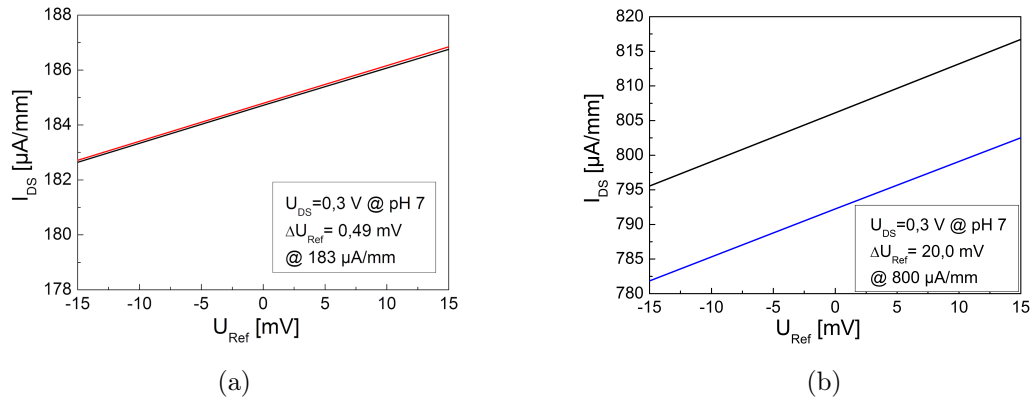


Abbildung 5.11: Darstellung des unterschiedlichen Verhaltens der Reproduzierbarkeit. In Bild a) ist eine gute Reproduzierbarkeit gemessen worden, während b) eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen aufweist.

### 5.3.6 Rauschen

Während der Messungen wurden verschiedene Beobachtungen bzgl. des Rauschens gemacht. Den größten Einfluss auf das Rauschen haben äußere Störquellen in der Nähe des Messplatzes. Ursachen waren nicht abgeschirmte Spannungsquellen bei der Versorgung der Biasbeleuchtung mit Energie. Aber auch das Einsetzen des Magnetrührers führte zu einem überlagerten Störsignal. Das ist auch der Grund für das Rauschen im Signal in Abb. 5.7. Können diese Störgrößen ausgeschlossen und vermieden werden, beträgt das Rauschen des Kanalstroms bestenfalls  $\pm 0,1 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$ . Bei einer durchschnittlichen Sensitivität von  $30 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$  würde das Rauschen einer pH-Änderung von  $\pm 0,003 \text{ pH}$  entsprechen. Das Rauschen des Sensorsignals ist in Abb. 5.12 zu sehen. Das durchschnittliche Rauschen beträgt  $\pm 0,3 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$  und entspricht einer pH-Änderung von  $\pm 0,01 \text{ pH}$ . Das bedeutet, dass pH-Änderungen von  $0,02 \text{ pH}$  durchaus gemessen werden können. Das Rauschsignal selbst kann durch eine geeignete Mittelung auch noch reduziert werden, so dass ein noch größeres Auflösungsvermögen zu erreichen ist.

### 5.3.7 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der pH-Sensoren wurde durch C. Geitz in einer Diplomarbeit untersucht [101]. Im Wesentlichen wird die Temperaturabhängigkeit des Drain-Source-Stroms durch die veränderte Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt. Sie werden in ihrer gerichteten Bewegung stärker durch die schwingenden Gitteratome gestreut.

Die Messungen wurden an verschiedenen Sensoren durchgeführt. Dazu wurden sie in Pufferlösungen mit pH 7 gegeben und die gesamte Lösung von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in 5 K Schritten auf  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Der pH-Wert der Pufferlösung ändert sich dadurch um einen

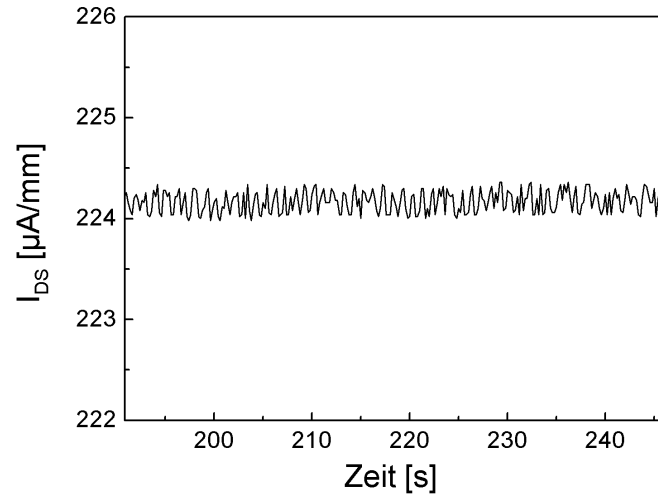


Abbildung 5.12: Rauschen auf dem Sensorsignal mit einem Wert von  $\pm 0,1 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$ .

Betrag von  $\pm 0,05$  pH. Bei jedem Temperaturwert wurde der Drain-Source-Strom für 50 s aufgenommen und gemittelt. Das Ergebnis einer Messung ist in Abb. 5.13 dargestellt.

Geometrisch gleich gestaltete Sensoren eines Wafers zeigten bei den Messungen unterschiedliches Temperaturverhalten. Die Abhängigkeiten waren jeweils linear, allerdings war der Anstieg der Geraden verschieden. Die ermittelten Werte betragen zwischen  $-2,9 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$  und  $-3,4 \frac{\mu\text{A}/\text{mm}}{\text{pH}}$ .

Da auch passivierte pH-Sensoren einen unterschiedlichen Anstieg der Temperaturabhängigkeit gegenüber den aktiven Sensoren eines Chips haben, können einfache Differenzmessungen nicht eingesetzt werden um die Temperaturabhängigkeit zu eliminieren. Aus diesem Grund muss die Temperatur bei pH-Messungen konstant gehalten bzw. bestimmt werden, um die Beeinflussung des Stroms berechnen und die Ergebnisse korrigieren zu können.

Das nächste Unterkapitel beschäftigt sich mit der chemischen Stabilität der Sensoroberflächen, einem wichtigen Parameter beim Einsatz von pH-Sensoren in chemisch stark beanspruchten Umgebungen.

## 5.4 Untersuchungen zur chemischen Stabilität der Sensoroberfläche

Die größte Herausforderung für pH-Sensoren auf Basis von ISFETs ist die chemische Stabilität der Sensoroberfläche um die hygienisch geforderten Reinigungszyklen in aggressiver chemischer Umgebung funktionstüchtig überstehen zu können. Das entscheidende Kriterium ist dabei die Standzeit der Sensoren bei regelmäßiger

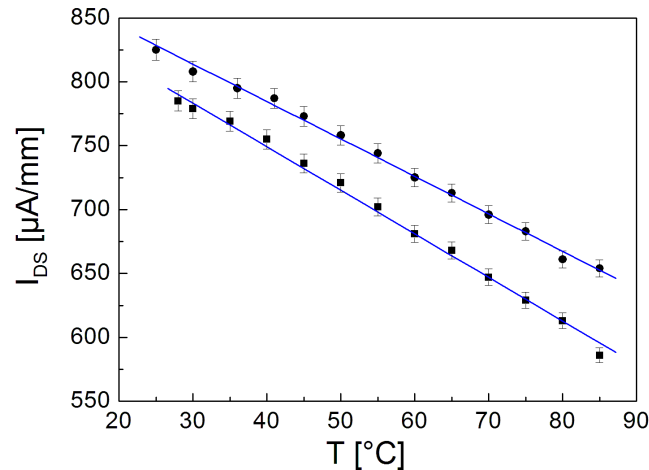


Abbildung 5.13: Darstellung der linearen Temperaturabhängigkeit des Stroms von zwei verschiedenen pH-Sensoren eines Wafers.

clean-in-place (CIP)-Reinigung. Wie der Name sagt, verbleibt die Messtechnik, in diesem Fall die pH-Sensoren, während der Reinigung im Anlagensystem. Sie werden zusammen mit den Apparaturen chemisch gereinigt. Im Wesentlichen besteht dieser CIP-Prozess aus einer 30-minütigen Spülung mit einer 1 M NaOH-Lösung bei 80 °C. Diese Lösung ist stark alkalisch und hat einen pH-Wert von 14. Ein serientauglicher Sensor muss solchen Reinigungsprozeduren mindestens 40 mal standhalten. Von GaN-basierten pH-Sensoren erhofft man sich eine deutlich verbesserte chemische Stabilität der Oberfläche im Gegensatz zu den herkömmlichen Si-basierten ISFETs.

Um die chemische Stabilität der pH-Sensoren zu untersuchen wurden die Proben im Labor in eine 1 M NaOH-Lösung bei 80 °C gelegt. Die Proben wurden nach bestimmten Zeitintervallen mit einem Lichtmikroskop auf Schädigungen der Oberfläche, die durch diese Behandlung verursacht worden sind, untersucht. Es ist bekannt, dass konzentrierte alkalische Lösungen (z. B. KOH) oder Phosphorsäure mit Temperaturen von mehr als 50 °C die Oberfläche von Nitridstrukturen angreifen können. Dabei spielen Schraubenversetzungen an der Oberfläche eine bedeutende Rolle [102].

Schraubenversetzungen sind Kristalldefekte, die beim Wachstum der Nitridschichten entstehen. Zur Beschreibung von Versetzungen in Kristallen wird der Burgers-Vektor verwendet. Bei einem vollständigen Umlauf im Kristall um die Versetzung gibt der Burgers-Vektor die Differenz zum Umlauf in einem idealen Kristall wieder. Bei einer Stufenversetzung lässt sich der Burgers-Vektor wie in Abb. 5.14 bestimmen. Er steht dabei senkrecht zur Versetzungslinie. Im einfachen Kristallmodell kann eine Schraubenversetzung durch das Aufschneiden des Kristalls, eine Verschiebung parallel zur Schnittebene und das erneute Zusammenfügen beschrieben werden. Im Gegensatz zu einer Stufenversetzung befindet sich der Burgers-Vektor dabei parallel



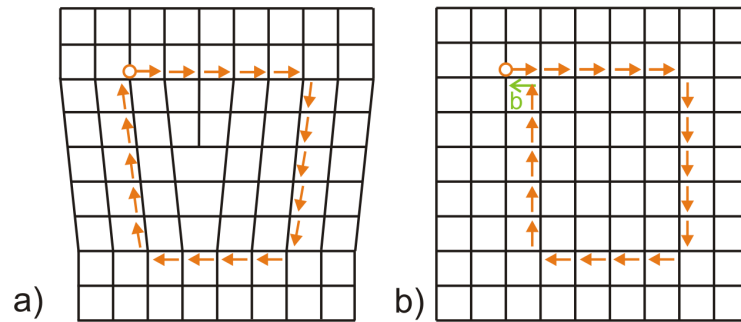


Abbildung 5.14: Vergleich des Burger-Umlaufs a) in einem Kristall mit Stufenversetzung und b) in einem idealen Kristall.

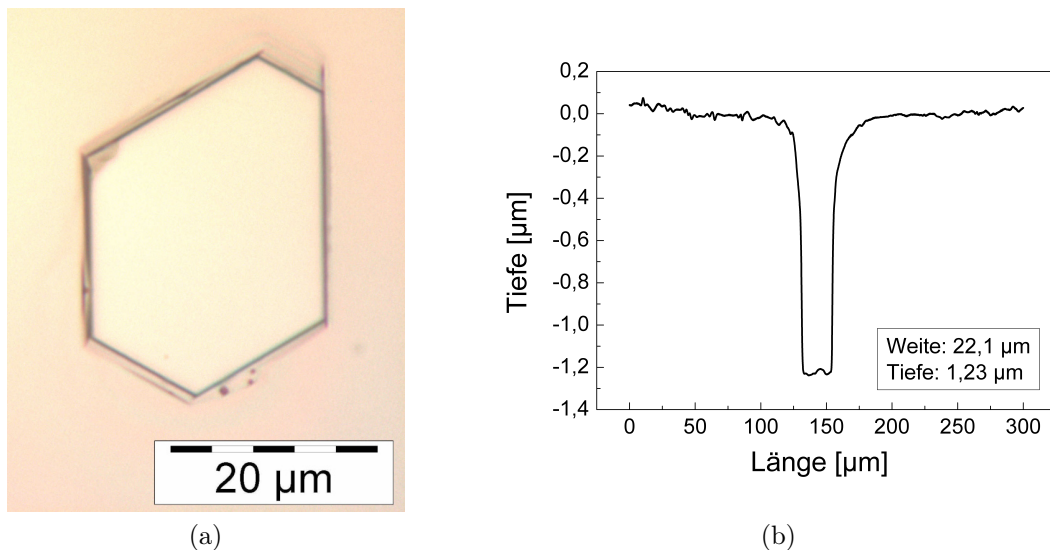


Abbildung 5.15: a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Ätzstruktur mit b) dazugehörigem Tiefenprofil.

zur Versetzungslinie.

An diesen Schraubenversetzungen greifen die erhitzten und konzentrierten alkalischen Lösungen den Kristall an. Im hexagonalen GaN-Kristall entstehen auffällige 6-eckige Ätzstrukturen, die leicht im Lichtmikroskop zu erkennen sind. In Abb. 5.15 ist solch eine markante Ätzstruktur dargestellt. Dabei handelt es sich um eine AlGaIn/GaN-Heterostruktur nach 920 min in der NaOH-Lösung. Der mikroskopischen Aufnahme ist ein Tiefenprofil der Schicht gegenübergestellt. Die Messung wurde mit einem Profilometer aufgenommen. Die Nitridschicht ist an der Stelle des Defektes bis auf das Substrat herunter geätzt.

Dieser Angriff der konzentrierten alkalischen Lösung an Defekten des Kristalls ist zu erwarten. Das Anätzen von Defekten wird bei der Bestimmung der Defektdichte und zur Charakterisierung von Nitridschichten eingesetzt. Zu dieser Bestimmung der Defektdichte werden in der Regel heiße Phosphorsäure und heiße Kaliumhydroxidlö-

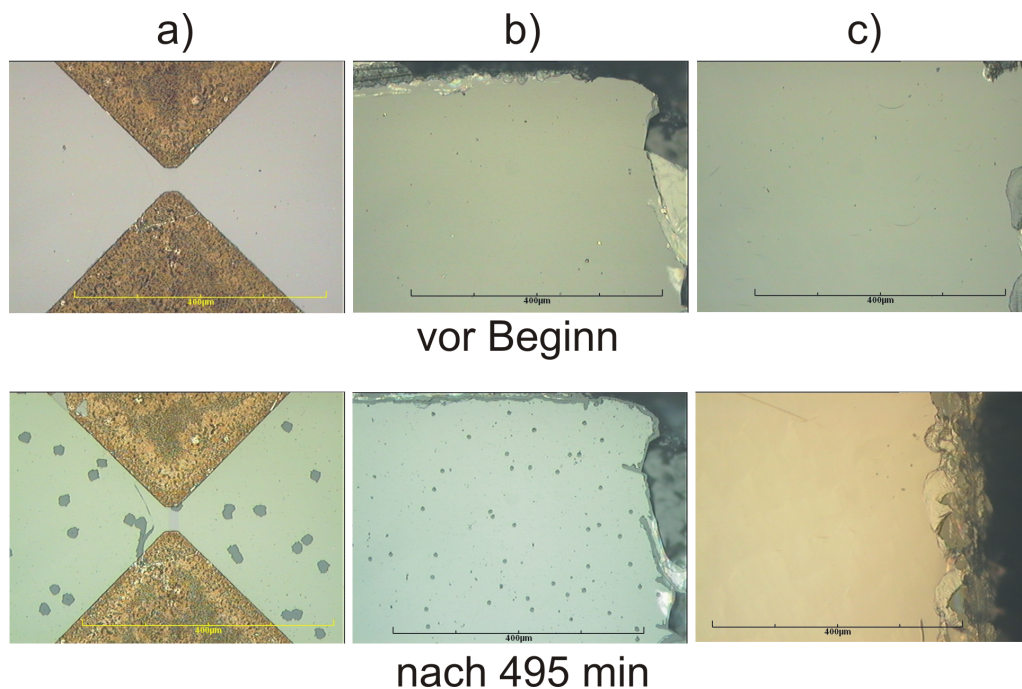


Abbildung 5.16: Aufnahmen der Oberflächen von Nitridschichten mit dem Lichtmikroskop für a) MBE-, b) MOCVD- und c) HVPE-gewachsene Nitridschichten vor dem Ätzprozess und nach 495 min in 80 °C warmer 1 M NaOH-Lösung.

sung eingesetzt [84,103]. Bei diesen zitierten Untersuchungen wurden GaN-Schichten charakterisiert, die mit MOCVD und Hydridgasphasenepitaxie (HVPE) hergestellt worden sind. Die durch Anätzen bestimmten Defektdichten lagen im Bereich von etwa  $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  bis  $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit war die Bestimmung der CIP-Tauglichkeit von Nitridschichten verschiedener Herstellungstechnologien. Es wurden Nitridschichten analysiert, die mittels MBE und MOCVD gewachsen worden sind. Als Vergleich wurde ein GaN-Template untersucht, das mittels HVPE hergestellt worden ist, da diese Schichten eine äußerst geringe Versetzungsdichte besitzen und eine Referenz für die minimal mögliche Defektdichte ist. Die licht-mikroskopischen Aufnahmen wurden vor dem CIP-Test und nach verschiedenen Zeitintervallen in warmer NaOH-Lösung aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.16 zu sehen.

Bei der MBE-Probe ist die große laterale Ausdehnung der angeätzten Defekte am auffälligsten. Sie beträgt für die Defekte zwischen 70 µm und 100 µm. Die Ausdehnung der Ätzdefekte bei den MOCVD-Proben beträgt lediglich 5 µm bis 10 µm. Im Ausschnitt des HVPE Templates ist kein sichtbarer angeätzter Defekt zu erkennen. Dennoch konnten auf der Probe solche Defekte gefunden werden. Ein Defekt ist in Abb. 5.17 zu sehen. Die Defektdichte ist jedoch wesentlich geringer als bei den MBE- bzw. MOCVD-Proben. In der Abb. 5.17 ist deutlich zu erkennen, dass der Defekt eine Schraubenversetzung ist, da um den Defekt herum deutlich die Front einer Kristallstufe vom Wachstumsprozess zu erkennen ist.

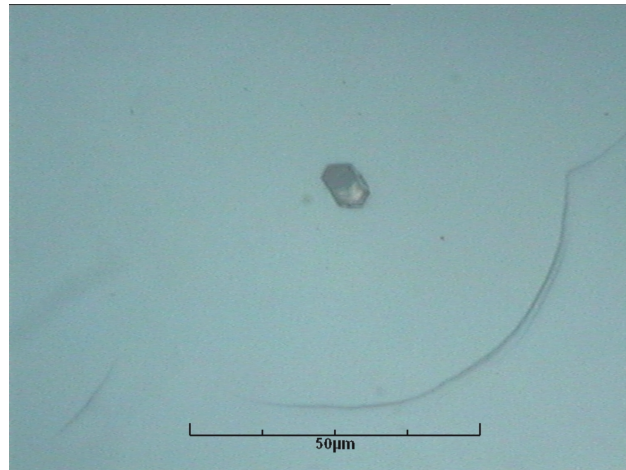


Abbildung 5.17: Aufnahme des Ätzdefektes auf einem HVPE GaN-Templete nach 495 min.

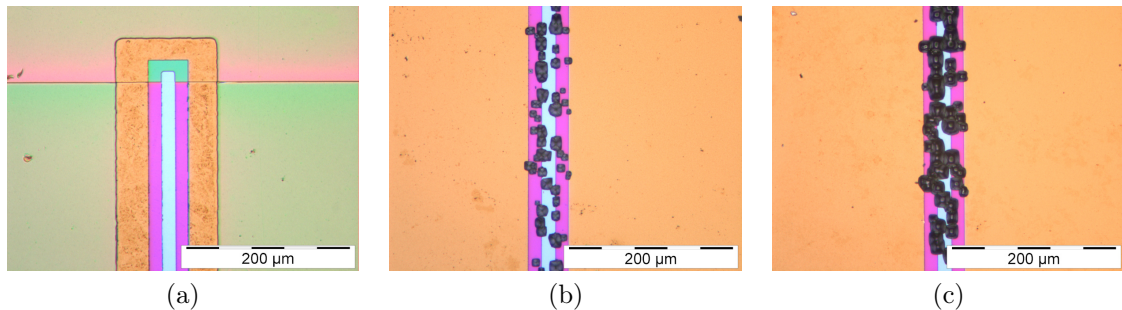


Abbildung 5.18: Mikroskop-Aufnahmen a) vor dem CIP-Test, b) nach 370 min und c) nach insgesamt 495 min in 1 M NaOH. Die Zerstörung der aktiven Fläche des ISFETs ist bereits nach 370 min deutlich zu erkennen. Die metallisierte Umgebung des offenen Gates wird nicht von der Lauge angegriffen.

Damit zeigen die GaN-Templates das beste Potential für eine CIP-Beständigkeit in diesem Vergleich. Zum Vergleich wurde ein Standard-Si-ISFET der gleichen Prozedur unterzogen und die Oberfläche mit dem Mikroskop untersucht. Die Ergebnisse des CIP-Tests mit einem Si-ISFET sind in Abb. 5.18 gezeigt. Im Vergleich wird deutlich, dass die aktive Fläche des Si-ISFETs wesentlich stärker angegriffen wird als die Oberflächen GaN-basierten Strukturen (siehe Abb. 5.16 und 5.19).

Im weiteren Verlauf der Arbeit ist SiC als Substratmaterial für das MOCVD-Wachstum der Sensorstrukturen eingesetzt worden. Durch die bessere Anpassung der thermischen Koeffizienten und Gitterkonstanten (siehe Tab. 4.1) ist eine Verringerung der Defektdichte im Vergleich zu der auf Saphir gewachsenen MOCVD-Struktur zu erwarten. In Abb. 5.19 sind die Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop der Oberfläche vor und nach 930 min dargestellt. Die Defektdichte ist gegenüber MOCVD-Strukturen mit Saphir als Substrat deutlich reduziert worden (siehe Abb. 5.16 als Vergleich). Gleichzeitig wird in Abb. 5.19 deutlich, dass keine neuen Defekte wäh-

## 5 Charakterisierung von pH-Sensoren

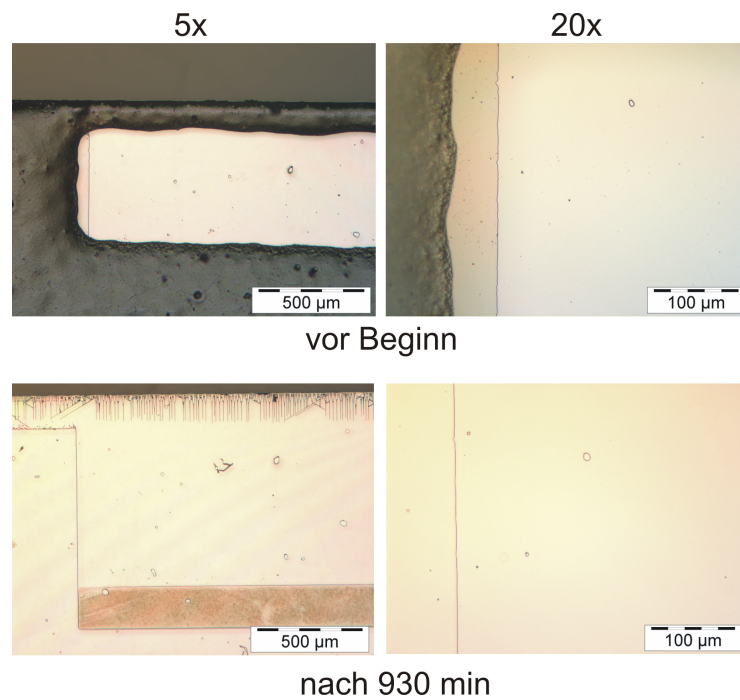


Abbildung 5.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Sensoroberflächen in 5-facher und 20-facher Vergrößerung, die auf 4H-SiC-Substraten gewachsen worden sind.

rend des Ätzens auftreten. Die sichtbaren Defekte sind auch bereits vor Beginn zu erkennen und beim Wachstum der Schicht entstanden. Durch die Umstellung der verwendeten Substrate von Saphir auf 4H-SiC konnte eine deutliche Verringerung der Defektdichte erreicht werden und damit die CIP-Beständigkeit der Sensoren stark verbessert werden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Strukturen kurz nach Einführung des neuen Substratmaterials hergestellt worden sind und noch kein Optimierungsprozess für diese Heterostrukturen statt gefunden hat. Das lässt das große Potential dieses Verfahrens erkennen.

Um die chemische Stabilität der pH-Sensoren zur Durchführung der CIP-Reinigung zu gewährleisten sollten die AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostrukturen auf 4H-SiC als Substratmaterial aufgewachsen werden. Diese Schichten zeigen die mit Abstand geringste Schraubenversetzungsdichten nach Ätzversuchen.

Nachdem in diesem Kapitel die pH-Sensoren mit ihren sensorischen Eigenschaften vorgestellt und diskutiert worden sind, befasst sich das folgende Kapitel mit der Reduzierung der licht-induzierten Drift in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Heterostrukturen.

# 6 Lichtempfindlichkeit der pH-Sensoren

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Analyse und Reduzierung der Lichtabhängigkeit der pH-Sensoren. Bei gleichbleibenden Lichtverhältnissen während der Versuche ist diese Abhängigkeit nicht von Bedeutung. Werden die pH-Sensoren allerdings in einem industriellen Umfeld eingesetzt, ist die Unabhängigkeit der Sensorsignale von der Umgebungsbeleuchtung bzw. das schnelle Einstellen eines Gleichgewichts des Sensorsignals von großer Bedeutung. Eine kontinuierliche Einhaltung der Beleuchtungsverhältnisse kann nicht garantiert werden, da die Sensorelemente kalibriert werden und dann wieder in die Anlagentechnik integriert werden. Aus diesem Grund ist eine geringe Lichtabhängigkeit von großer Bedeutung.

Zunächst wird in diesem Kapitel auf den generellen Einfluss von Licht auf Halbleiterbauelemente eingegangen. Dabei spielen Generations- und Rekombinationsprozesse eine bedeutende Rolle. Im Anschluss wird das besondere zeitliche Verhalten der Gruppe-III Nitride bei Variation der Beleuchtung vorgestellt und Maßnahmen zur Reduzierung der Lichtabhängigkeit diskutiert und bewertet.

## 6.1 Einfluss von Licht auf Halbleiterbauelemente

Die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern ist stark temperaturabhängig. Die Zufuhr von thermischer Energie ermöglicht die Anregung von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband und damit die Bildung von Elektronen-Loch-Paaren. Diese Ladungsträger stehen somit zum Stromtransport zur Verfügung. Den Vorgang der Anregung bezeichnet man als Generation und er wird durch die Generationsrate  $G$  beschrieben. Es findet aber auch der umgekehrte Prozess statt, bei dem Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern des Valenzbands rekombinieren. Dieser Vorgang wird durch die Rekombinationsrate  $R$  beschrieben. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese beiden Raten gleich groß:

$$G = R. \tag{6.1}$$

Die Band-zu-Band Anregung ist nur eine Möglichkeit, bei der die zugeführte Energie mindestens den Betrag der Bandlücke haben muss. Aber auch kleinere Energien können zur Anregung von Ladungsträgern beitragen, indem Elektronen Donatoren, die sich unterhalb der Leitungsbandkante befinden, verlassen und das Leitungsband übergehen. Die Donatoren bleiben ionisiert zurück. Genauso ist die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in akzeptorische Zustände möglich, wobei ein Loch

## 6 Lichtempfindlichkeit der pH-Sensoren

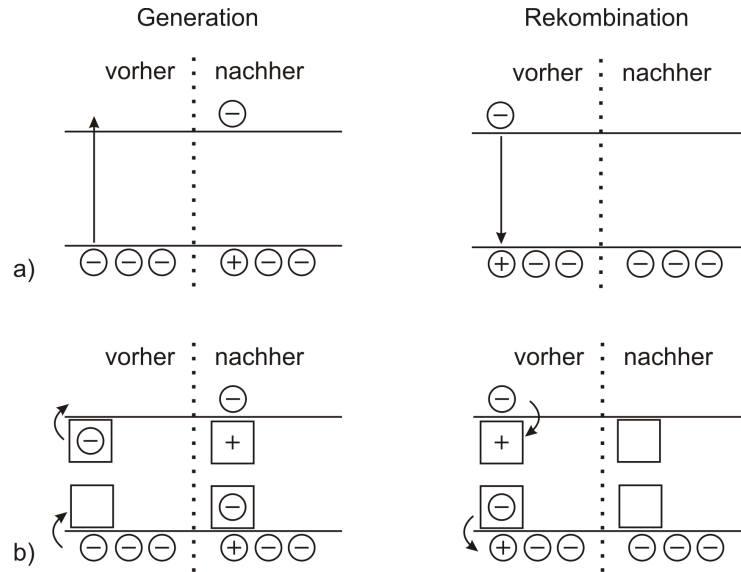


Abbildung 6.1: Darstellung von Generations- und Rekombinationsprozessen in einem a) idealen Halbleiter und b) in einem Halbleiter mit Zuständen (Traps) im Bereich der verbotenen Zone.

im Valenzband zurückbleibt und die Leitfähigkeit erhöht. Die Akzeptoren werden dabei negativ geladen. In beiden Fällen wurde die Generation von Ladungsträgern über Donatoren bzw. Akzeptoren beschrieben. Auch hier gibt es die korrespondierenden Rekombinationsmöglichkeiten der Ladungsträger. Die verschiedenen Prozesse der Generation sind in Abb. 6.1 dargestellt.

Die Zuführung von thermischer Energie ist dabei nur eine Möglichkeit der Energiezufuhr für diese Prozesse. Es gibt noch weitere Möglichkeiten der Anregung von Ladungsträgern. Eine davon ist die optische Anregung, also die Beleuchtung der Halbleiterstrukturen. Die Zunahme von Ladungsträgern unter Beleuchtung wird allgemein als Photoleitfähigkeit bezeichnet.

Wird ein Halbleiter mit Licht bestrahlt, so können Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Man spricht dann von einem Band-zu-Band Übergang und das eingestrahelte Licht muss eine Energie besitzen, die größer als die Breite der verbotenen Zone ist. Auch hier kann der umgekehrte Vorgang ablaufen, so dass Elektronen aus dem Leitungsband mit den Löchern des Valenzbands rekombinieren und dabei Licht emittieren. Diese strahlenden Rekombinationsvorgänge werden genutzt um licht-emittierende Bauelemente herzustellen. Die strahlende Rekombination ist allerdings nur in direkten Halbleitern stark ausgeprägt. In diesen Halbleitern befindet sich das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum beim gleichen  $k$ -Wert, so dass bei Generation und Rekombination keine Impulsänderung der beteiligten Teilchen notwendig ist. Die strahlenden Rekombinationsvorgänge werden durch die Lebensdauer  $\tau$  der angeregten Minoritätsladungsträger bestimmt. Die Lebensdauer beträgt einige hunderte Millisekunden bis zu weniger als einer Nanosekunde für stark dotierte Halbleiter.

Neben diesen strahlenden und nicht-strahlenden Band-zu-Band Übergängen gibt es in realen Halbleiterstrukturen stets beabsichtigte, aber auch unerwünschte energetische Zustände und Defekte innerhalb der verbotenen Zone, über die Generations- als auch Rekombinationsprozesse ablaufen können. Diese Zustände bzw. Defekte werden als Traps bezeichnet, da sie Elektronen aus dem Leitungs- oder Valenzband einfangen können und diese dann räumlich lokalisiert sind. Diese eingefangenen Elektronen können von diesen Defekten rekombinieren oder auch wieder angeregt werden. Die Traps werden durch den Einfangquerschnitt  $\sigma_{tr}$  charakterisiert. Bildlich gesprochen wird ein Elektron, das in den Bereich des Einfangquerschnitts eines Traps gelangt, auch von diesem eingefangen. Die Lebensdauer der angeregten Elektronen berechnet sich nach Sze [104] aus

$$\tau = \frac{1}{v_{th}\sigma_{tr}N_{tr}}. \quad (6.2)$$

Dabei lässt sich die Geschwindigkeit  $v_{th}$  der Elektronen nach [105] aus der Beziehung

$$\frac{1}{2}m^*v_{th}^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (6.3)$$

berechnen. Dabei ist  $m^*$  die effektive Masse der Elektronen und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

In der Regel verlaufen die nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse (Shockley-Read-Hall Rekombination) über Defekte im Halbleitermaterial schneller, als die direkten Band-zu-Band Übergänge, weshalb Zustände und Defekte in opto-elektronischen Bauelementen nicht erwünscht sind.

Eine Beleuchtung von Halbleiterbauelementen hat in der Regel eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration zur Folge, da Elektronen aus dem Valenzband oder aus Zuständen im Bereich der verbotenen Zone in das Leitungsband angeregt werden. Bei Reduzierung der Beleuchtung wird sich erneut ein Gleichgewicht einstellen, wobei diese Prozesse im Mikrosekunden-Bereich oder schneller ablaufen. Wenn GaN-basierte pH-Sensoren dieses Verhalten zeigen würden, könnte die Kalibrierung der Sensoren in einem abgedunkelten Bereich oder einer Kammer stattfinden, wo die gleichen Beleuchtungsverhältnisse wie am Messplatz herrschen. Allerdings zeigen GaN-Halbleiterstrukturen ein anderes zeitliches Verhalten, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

## 6.2 Ursachen für die hohe Zeitkonstante der Lichtabhängigkeit bei Gruppe-III Nitriden

Im vorangegangenen Kapitel wurde auf die Generation von Ladungsträgern und die zeitlichen Vorgänge bei der Rekombination eingegangen. Wenn man in die Gleichungen 6.2 und 6.3 die Werte für GaN [106] einsetzt, so erhält man bei 300 K eine Geschwindigkeit von  $2,6 \cdot 10^7$  cm/s. Mit einer Trapkonzentration von  $10^{10}$  cm<sup>3</sup> und

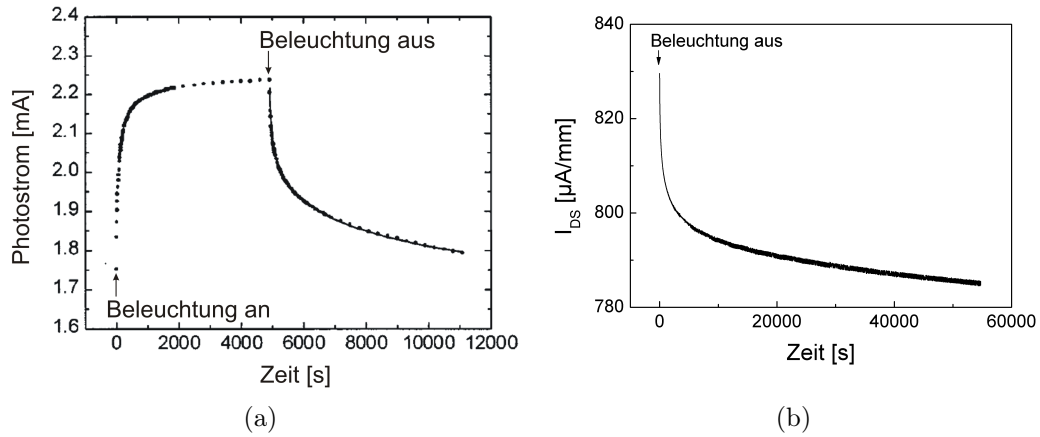


Abbildung 6.2: Zeitliches Verhalten des Drain-Source-Stroms nach Abschalten der Beleuchtung. Zum Vergleich sind a) Messungen aus der Literatur [109] und b) Messungen an eigenen pH-Sensorstrukturen dargestellt.

einem Einfangquerschnitt von  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  [107] ergibt sich eine Lebensdauer von  $1,9 \mu\text{s}$ .

Tatsächlich lassen sich aber weitaus größere Zeitkonstanten von  $10^3 \text{ s}$  bis  $10^4 \text{ s}$  beim Abklingen der Ladungsträgerkonzentration nach Ausschalten der Beleuchtung beobachten [108–110]. Dieses langanhaltende Abklingen (siehe Abb. 6.2) der Photoleitfähigkeit auf den Dunkelwert wird als Persistent Photoconductivity (PPC) bezeichnet. Der PPC-Effekt wurde in Mg-dotiertem GaN [111, 112], in nominell undotiertem GaN [108, 113–120], in GaN-Photodetektoren [121, 122] und in AlGaIn/GaN Heterostrukturen [109, 110, 123–125] experimentell beobachtet.

Die experimentell erhaltenen Abklingkurven des Drain-Source-Stroms lassen sich gut mit gestreckten Exponentialfunktionen

$$I(t) = I_0 + B_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)_{PPC}^{\beta} \right] \quad (0 < \beta_{PPC} < 1) \quad (6.4)$$

beschreiben [109, 126–128]. Dabei ist  $t$  die Zeit,  $\tau$  die charakteristische Zeitkonstante für das Abklingen des Stroms,  $\beta_{PPC}$  der Abkling-Koeffizient,  $I_0$  der Dunkelstrom und  $B_0$  die Differenz zwischen  $I_0$  und dem Sättigungsstrom unter Beleuchtung. In Abb. 6.3 ist eine Messkurve durch eine gestreckte Exponentialfunktion angefitet worden. In der Literatur finden sich für  $\beta$  Werte zwischen 0,2 und 0,3 und Zeitkonstanten zwischen  $10^3 \text{ s}$  und  $10^4 \text{ s}$  [109, 113]. In Tab. 6.1 sind Werte für die Parameter der gestreckten Exponentialfunktionen für die pH-Sensoren angegeben, die weitgehend mit den in der Literatur gefundenen übereinstimmen.

Idealerweise geht für einen optimalen Sensor  $\tau$  gegen 0, d. h. die Rekombinationsprozesse laufen sofort nach Änderung der Beleuchtung ab. Gleichzeitig sollte  $B_0$  möglichst klein sein. Die Anzahl der licht-induzierten Ladungsträger soll möglichst



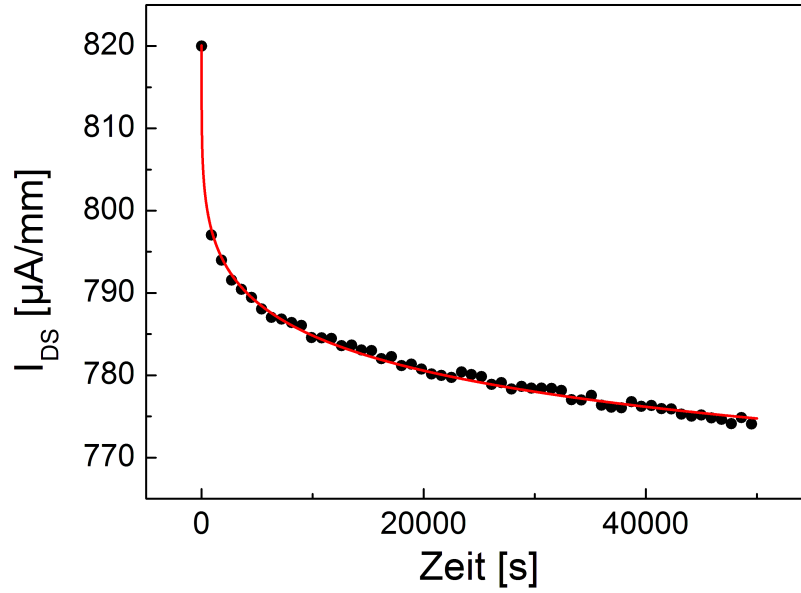


Abbildung 6.3: Beschreibung einer gemessenen Stromtransiente (geschlossene Punkte) nach Verdunkeln durch eine gestreckte Exponentialfunktion (rote Linie).

Sensor	$\tau$ in s	$\beta_{PPC}$
1	7940	0,28
2	2950	0,24
3	8820	0,38

Tabelle 6.1: Übersicht der Parameter zur Beschreibung der Stromtransienten mittels gestreckter Exponentialfunktionen.

gering sein, damit die Änderung der Leitfähigkeit und damit des Stroms klein ist. Auf jeden Fall sollte gewährleistet sein, dass die durch die Beleuchtung hervorgerufene Stromänderung  $\Delta I_{PPC}$  viel kleiner als die durch die pH-Änderung verursachte Änderung  $\Delta I_{pH}$  ist.

Als Ursache für den PPC-Effekt kommen Defekte in den Materialien in Frage. Sie beeinflussen die zeitlichen Rekombinationsvorgänge von licht-angeregten Ladungsträgern derart, dass die Rekombination einige Minuten, Stunden oder sogar mehrere Tage dauern kann. Besonders die tiefen Defekte können die Rekombinationsprozesse stark beeinflussen, da sie sowohl als Rekombinationszentrum als auch als Ladungsträgerfalle wirken können. Für den PPC verantwortliche Defekte können unterschiedlicher Natur sein. So kommen Oberflächenzustände [110] in Frage, die sowohl als Donatoren [39] als auch als Akzeptoren [129] beschrieben werden können und z. B. die licht-induzierten Ladungsträger einfangen können. Dazu wurden in der genannten Literatur Untersuchungen von AlGaIn/GaN-Heterostrukturen unter UV-Beleuchtung durchgeführt. Qiu et al. [115] beschreibt Gallium-Vakanzen ( $V_{Ga}$ ) als Defekte, die unter Beleuchtung generierte Löcher einfangen können und die Rekombination verzögern. Aber auch Kohlenstoff-Verunreinigungen in den Nitridschichten können eine Ursache für den PPC-Effekt darstellen. Armstrong et al. berichtet von Kohlenstoff auf Zwischengitterplätzen ( $C_1$ ) mit einer energetischen Lage von 1,35 eV unterhalb der Leitungsbandkante und Kohlenstoff auf Stickstoffplätzen mit einem energetischen Zustand 3,28 eV unterhalb der Leitungsbandkante [130]. Aber auch Sauerstoff kann als extrinsischer Defekt (flacher Donator) Ursache für den PPC-Effekt sein [131, 132]. Da Sauerstoff auch einen tiefen Defekt bilden kann [133–135], ist die Umwandlung dieses Sauerstoffdefekts eine Erklärungsmöglichkeit für den PPC. Gleichzeitig kann es zu Donator-Akzeptor Rekombinationen kommen. So sind Übergänge zwischen einem tiefen Akzeptor und einem flachen Donator möglich.

Untersuchungen von Reddy et al. zeigen eine gemeinsame mögliche Ursache für die vielfach beobachtete gelbe Lumineszenz (Maximum bei etwa 2,2 eV) und dem PPC-Effekt in GaN [116]. Dafür sprechen in ihren Augen drei Argumente: Erstens beobachteten sie den PPC nur bei Proben, die auch gelbe Lumineszenz zeigten, zweitens trat der PPC-Effekt nur bei Beleuchtung mit mindestens 1,6 eV auf, was sehr gut mit der Energie der beobachteten gelben Lumineszenz übereinstimmt, und drittens beobachteten sie ein monotones Ansteigen des Photostroms zwischen 1,8 eV und 2,2 eV, was der großen Bandbreite der gelben Lumineszenz entspricht. Für die gelbe Lumineszenz und damit auch für den PPC-Effekt kommen Übergänge zwischen einem flachen und einem tiefen Donator [136] und einem tiefen Donator und einem flachen Akzeptor in Frage [137].

O. Seifert [138] diskutiert in seiner Dissertation zwei mögliche Modelle für das Entstehen des PPC. Grundlage ist die Annahme von Potentialbarrieren für licht-induzierte Ladungsträger, wodurch die Rekombination sehr langsam abläuft. Im ersten Modell werden makroskopische Potentialbarrieren dafür verantwortlich gemacht. Dabei werden die generierten Ladungsträgerpaare räumlich getrennt, wobei ein Ladungsträger eingefangen wird und nur noch der andere zur Leitfähigkeit beiträgt. Die Trennung erfolgt durch örtlich begrenzte Fluktuationen des Potentials,

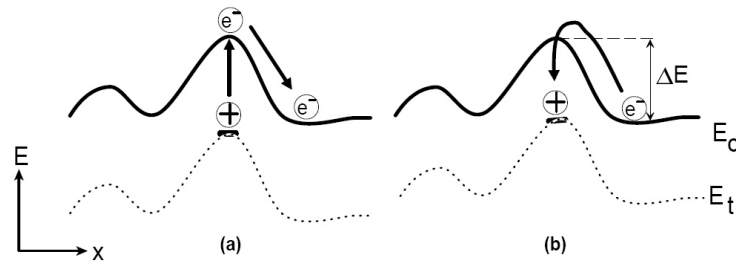


Abbildung 6.4: Modell der makroskopischen Potentialfluktuation zur Beschreibung des PPC nach Seifert [138]. Generierte Ladungsträger werden durch eine Potentialfluktuation räumlich vom Defekt getrennt a). Für die Rekombination muss eine Energiebarriere überwunden werden b).

wie sie an Ober- und Grenzflächen auftreten können. Dadurch muss das Elektron in Abb. 6.4 erst eine Potentialbarriere überwinden um mit dem Loch rekombinieren zu können. Andere Ursachen für die Potentialfluktuationen können Inhomogenitäten des Materials sein. Ein zweites Modell beschreibt mikroskopische Potentialbarrieren als Ursache für den PPC-Effekt. Diese Barrieren sind räumlich dicht an die relevanten Defekte gekoppelt. Durch Änderung der Ladung der Defekte ordnet sich das Kristallgitter an der Position in eine energetisch günstigere Lage um. Ändert sich nun erneut der Ladungszustand des Defektes, so ist für die Herstellung der ursprünglichen Gitterordnung eine Energiezufuhr notwendig und eine Potentialbarriere zu überwinden, die Ursache für den großen PPC ist. Diese Theorie wurde von Chadi und Chang [139] verwendet, um den PPC-Effekt in AlGaAs zu erklären. Dabei haben metastabile Defekte eine besondere Bedeutung. Diese Zustände zeigen stabiles Verhalten bei unterschiedlichen Gitterkonfigurationen, wobei sie sich durch die energetische Position leicht unterscheiden. Bezeichnet werden sie mit DX für donatorartige und AX für akzeptorartige metastabile Defekte. Wie oben bereits erwähnt, kann Sauerstoff solch einen metastabilen DX-Defekt ausbilden und auch verantwortlich für den PPC-Effekt in GaN sein.

Nachdem in diesem Abschnitt verschiedene Defekte als Ursachen für den PPC-Effekt vorgestellt worden sind, konzentrieren sich die nächsten Abschnitte auf die experimentellen Ergebnisse der pH-Sensoren.

### 6.3 MBE/MOCVD-Sensoren im Vergleich

Bei den ersten prozessierten pH-Sensoren wurden die AlGaN/GaN-Heterostrukturen durch ein MBE-Wachstum hergestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Schwerpunkt auf MOCVD-gewachsene Sensorstrukturen gelegt, da eine industrielle Produktion von pH-Sensoren und die höhere chemische Stabilität der Oberflächen nur mit diesen Sensoren realisiert werden kann.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Lichtabhängigkeit der Strukturen wurde deutlich, dass der PPC-Effekt in MBE-gewachsenen Proben wesentlich geringer aus-

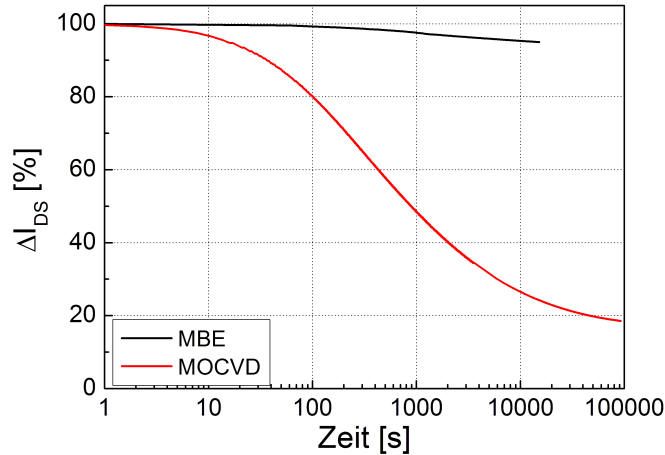


Abbildung 6.5: Vergleich des zeitlichen Verhaltens des Drain-Source-Stroms bei identischen Versuchsbedingungen für MBE- und MOCVD-gewachsene Proben.

fällt als bei MOCVD-gewachsenen Proben. In Abb. 6.5 ist dieser deutliche Unterschied im zeitlichen Verhalten des Stroms deutlich zu erkennen. Dabei stehen 100 % für die Stromstärke unter Beleuchtung vor der Verdunklung des Sensors.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert worden ist, werden intrinsische und extrinsische Defekte für den PPC-Effekt verantwortlich gemacht. Der deutliche Unterschied im PPC-Verhalten zwischen den verschiedenen Herstellungsverfahren wird offensichtlich durch verschiedene wachstumsbedingte Defekte hervorgerufen.

Zwar ist die Versetzungsdichte bei den MOCVD-Proben geringer, aber durch das Wachstum bei Normaldruck können Verunreinigungen eingebaut werden. Außerdem können Kohlenstoffatome als Defekte in Frage kommen, da metallorganische Verbindungen beim Wachstum eingesetzt werden, die in der MBE-Wachstumskammer nicht vorhanden sind. Allerdings sind keine vergleichenden Daten zwischen nominell undotierten MBE- und MOCVD-gewachsenen Proben zu finden.

Wie bereits erwähnt, ist das Ziel der Sensoroptimierung eine möglichst kleine Differenz des Drain-Source-Stroms unter Beleuchtung und in Dunkelheit, sowie ein schneller Rekombinationsvorgang bei Abschalten der Beleuchtung. Um dieses Ziel zu erreichen wurden verschiedene Verfahren zur Reduzierung der Lichtempfindlichkeit untersucht und im nächsten Kapitel vorgestellt.

## 6.4 Verfahren zur Reduzierung der Lichtempfindlichkeit

Um die Abhängigkeit des Messsignals von der Umgebungsbeleuchtung zu reduzieren wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Diese Varianten werden in den folgenden

Abschnitten vorgestellt. Man kann sie grob in drei Gruppen einteilen. Zum einen wurden Optimierungen der direkten Halbleiterstruktur durchgeführt. Dazu zählen die Optimierung der Wachstumsparameter und das Einbringen einer Si-Dotierung. Bei anderen Versuchen sind Sensoren und passivierte Strukturen zu Differenz- und Brückenschaltungen verbunden worden. Als letzte Variante sind Untersuchungen durchgeführt worden, bei denen die pH-Sensoren kontinuierlich mit einer LED-Beleuchtung betrieben wurden. All diese Verfahren konnten den Lichteinfluss auf die Messungen reduzieren, allerdings in einem unterschiedlichem Maß. Sie werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Methoden zur Optimierung der pH-Sensoren bzgl. der Reduzierung des Einflusses von Licht auf das Messsignal untersucht.

### 6.4.1 Silizium-Dotierung

Die Idee bei diesem Ansatz ist die gezielte Erhöhung der frei beweglichen Ladungsträger im 2DEG. Wenn mehr Ladungsträger im 2DEG zur Verfügung stehen, werden geladene Defekte, die Ladungsträger einfangen können, durch die zusätzlichen Elektronen abgeschirmt. Gleichzeitig wird der prozentuale Anteil der Ladungsträger, die langsam rekombinieren und für den PPC-Effekt verantwortlich sind, verkleinert, da wesentlich mehr Elektronen zur Verfügung stehen. Damit hat der PPC-Effekt kleinere Auswirkungen auf die Gesamtstromänderung.

Die Si-Dotierung selbst erfolgte durch die Zugabe von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) während des MOCVD-Wachstums. Bei Silizium handelt es sich um einen flachen Donator der etwa 20 meV unterhalb der Leitungsbandkante liegt [134, 140, 141]. Da der Aluminiumanteil der Heterostrukturen für die pH-Sensoren mit  $x = 0,28$  unterhalb von 0,4 bzw. 0,5 liegt, kommt es weder zu in der Literatur berichteten Verringerung der Leitfähigkeit [142], noch zur Ausbildung des metastabilen Si-Defekts, der einen Beitrag zum PPC liefern kann [143].

Im Laufe der Experimente wurden verschiedene Bereiche der Heterostruktur mit Si dotiert. Dabei kamen vier verschiedene Dotierungsprofile zum Einsatz.

1. Die Si-Dotierung wurde auf den letzten 50 nm der GaN-Volumenschicht bis zur Grenzfläche zum AlGaN eingebracht.
2. Wie in 1. eingebrachte Si-Atome, lediglich in einem Bereich von 5 nm unterhalb der Grenzfläche ohne Si-Dotierung.
3. Wie Variante 1. mit zusätzlicher Dotierung der ersten 10 nm der AlGaN-Barriere.
4. Eine Si-Dotierung über die gesamte GaN-Volumenschicht von 1,2  $\mu\text{m}$  und die ersten 10 nm der AlGaN-Barriere.

Letztendlich wurden Sensoren nur aus Wafern prozessiert, die nach Variante 2 dotiert worden sind. Bei den anderen Verfahren deuteten CV-Messungen auf Leckströme

## 6 Lichtempfindlichkeit der pH-Sensoren

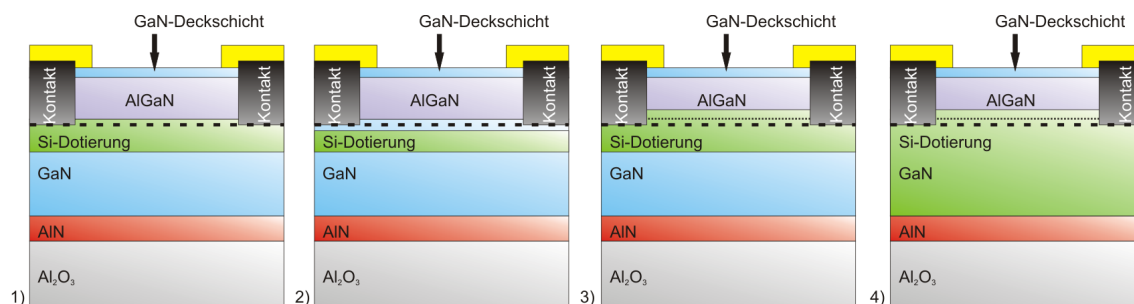


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der AlGaN/GaN-Heterostruktur mit verschiedenen eingebrachten Si-Dotierungsbereichen gemäß der Aufzählung auf Seite 92.

Si-Dotierung $10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$n_s$ $10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$\Delta n_s$ $10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$\Delta n_s$ %
-	5,4	2,8	52
2	8,0	1,9	24
20	15	1,4	7,5

Tabelle 6.2: Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen von verschiedenen Si-dotierten Proben und deren Änderung nach Verdunkeln der Strukturen. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichten erfolgte durch Hall-Messungen.

durch die AlGaN-Barriere hin, die z. B. entlang der mit Si-besetzten Defekte möglich waren, bzw. hat sich die Ladungsträgerkonzentration nicht wie erwartet erhöht. Eine schematische Darstellung des eingesetzten Si-Dotierprofils ist in Abb. 6.6 dargestellt.

Neben der Variation der Dotierungsbereiche wurde auch die Konzentration der eingebrachten Si-Atome variiert. Für die Untersuchung des Einflusses der Dotierung auf die Lichtempfindlichkeit der Sensoren wurden drei verschiedene AlGaN/GaN-Heterostrukturen miteinander verglichen. Eine Struktur war undotiert, die zweite mit einer Si-Konzentration von  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und die dritte mit  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dotiert. Um die Veränderungen der Ladungsträgerkonzentrationen durch Lichteinstrahlung bzw. Verdunklung zu bestimmen wurden Hall-Messungen bei 300 K zuerst bei Raumbeleuchtung und nach etwa 14 h in Dunkelheit durchgeführt. Die Differenz der freien Elektronen wurde absolut und relativ in Bezug auf den Hellwert ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 übersichtlich dargestellt.

Es wird deutlich, dass sich wie erwartet die Konzentration der Elektronen mit steigender Si-Dotierung erhöht und unterhalb der Grenzfläche zur AlGaN-Barriere eine n-GaN-Schicht entstanden ist. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass der Anteil der licht-induzierten Ladungsträger geringer wird. Das kann ein Effekt der Abschirmung von geladenen Defekten in Nähe der Grenzfläche sein. Wenn der Anteil dieser licht-induzierten Ladungsträger auf die Gesamtkonzentration von Elektronen bei Beleuchtung bezogen wird, kann durch den Einsatz der Si-Dotierung deren Anteil von 50 % auf 7,5 % gesenkt werden. Damit ist der Einfluss der licht-induzierten

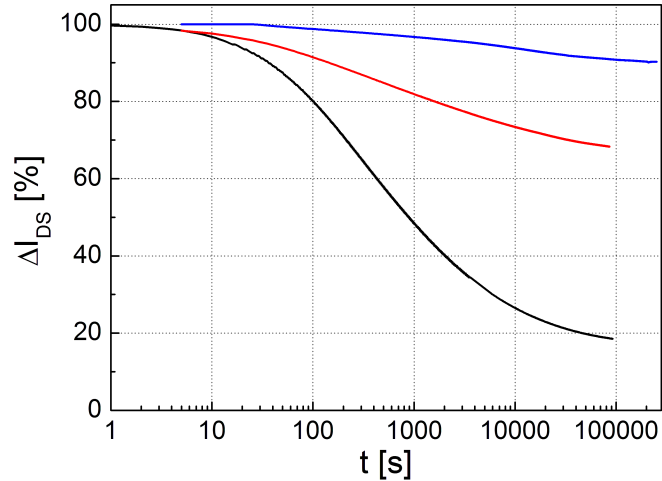


Abbildung 6.7: Vergleich der Hell-Dunkel-Messungen zwischen einer undotierten (schwarz), mit  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierten (rot) und mit  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierten (blau) Heterostruktur. Die Dotierung befindet sich in einem Abstand von etwa 5 nm unterhalb der AlGaIn/GaN-Grenzfläche und erstreckt sich dann über eine Tiefe von 45 nm.

Ladungsträger auf den Gesamtstrom drastisch verringert worden.

Diese Ergebnisse wurden durch Hell-Dunkel-Messungen an den pH-Sensoren bestätigt, wie sie in Abb. 6.7 dargestellt sind. Deutlich zu erkennen ist die Reduzierung der Änderung des Drain-Source-Stroms  $\Delta I_{DS}$  nach Verdunkeln des Sensors mit steigender Si-Dotierung. Während bei der undotierten Probe der Strom nach Verdunkeln des Sensors und weiteren 50000 s auf 20 % gesunken ist, fiel nach der gleichen Zeit der Strom der mit  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierten Probe auf nur 70 % ab. Noch einmal drastisch verbessert wurde dieses Verhalten durch die Verzehnfachung der Si-Konzentration. Der Strom sank bei dieser Struktur auf einen Wert von 92 % nach 50000 s.

In den nächsten Abschnitten werden Schaltungen zur Reduzierung der Lichtabhängigkeit des Sensorsignals untersucht.

### 6.4.2 Brückenschaltungen

In diesem und dem nächsten Abschnitt werden nicht Optimierungen an den Sensorstrukturen selbst zur Reduzierung der Lichtabhängigkeit beschrieben, sondern es werden gezielt zwei oder mehr Transistoren verschaltet um Störgrößen zu kompensieren bzw. zu bestimmen.

Um quantitative Aussagen zur Auswertung der Optimierungsmaßnahmen vornehmen zu können wurde als erstes die pH-Empfindlichkeit der untersuchten pH-Sensoren bzw. Schaltungen bestimmt. Im Anschluss daran ist die Charakterisierung

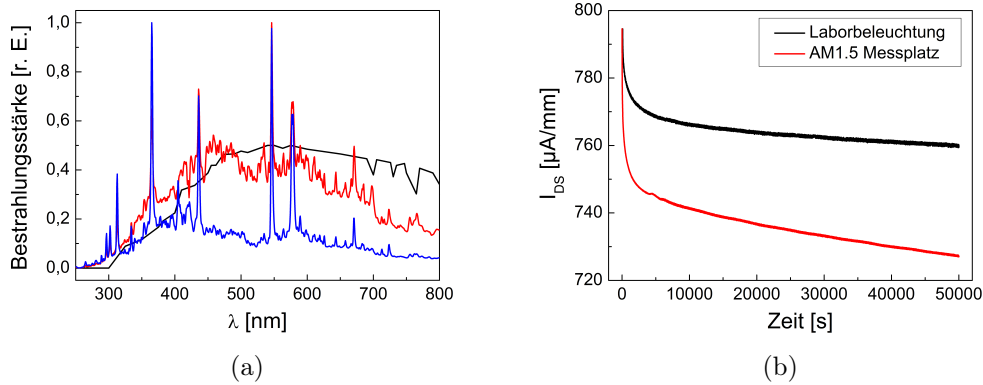


Abbildung 6.8: a) Vergleich des AM1,5 Spektrums gemäß der Norm CIE No85 (schwarz) mit dem des Sonnensimulators bei minimaler (blau) und maximaler (rot) Intensität. Deutlich erkennbar ist die spektrale Verschiebung in den UV-Bereich bei minimaler Leistung des Sonnensimulators. b) Verlauf des Drain-Source-Stroms nach Verdunkeln des Sensor nachdem er der Laborbeleuchtung oder der AM1.5 Bestrahlung ausgesetzt war (normierter Anfangswert).

der Lichtempfindlichkeit durchgeführt worden. Der Einfluss des Lichtes auf das Messsignal konnte nun in Bezug zur pH-Empfindlichkeit gesetzt werden, so dass eine äquivalente pH-Wertänderung durch das Licht angegeben werden kann. Ausgangspunkt war die Messung eines Einzelsensors. Die pH-Empfindlichkeit des Sensorstroms wurde mit  $S_I = 41 \frac{\mu\text{A}}{\text{mm}}/\text{pH}$  bestimmt. Nach Abschalten der Beleuchtung verringert sich der Strom um  $\Delta I_{PPC} = 45 \mu\text{A}/\text{mm}$ . Damit beträgt die durch Hell-Dunkel-Messung nach 50000 s festgestellte äquivalente pH-Änderung  $\Delta\text{pH}_{PPC} = 1,1 \text{ pH}$ . Der Wert  $\Delta\text{pH}_{HD}$  ist ein geeigneter Parameter um die verschiedenen Optimierungsverfahren auf ihre Wirksamkeit hin zu vergleichen.

Die Umgebungsbedingungen für die Hell-Dunkel-Messungen wurden für die verschiedenen Versuche konstant gehalten. Dazu wurde als Ausgangsbeleuchtung die Laborbeleuchtung bei verdunkelten Fenstern eingesetzt. Damit kann der Einfluss der Lichtverhältnisse der Außenumgebung reduziert werden. Der Messaufbau hat sich in einer Box befunden, die zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  geschlossen worden ist. In der Regel wurde die Hell-Dunkel-Messung nach 50000 s beendet und die Messdaten ausgewertet. Damit ist ein Vergleich der verschiedenen Optimierungsmethoden möglich. Die Sensoren wurden für die Messungen verkapselt und in eine Lösung mit pH 7 gegeben. Damit ist gewährleistet, dass das Oberflächenpotential über die eingesetzte Ag/AgCl-Referenzelektrode während des Messzeitraums konstant ist.

Zusätzlich zu den Untersuchungen bei Laborbeleuchtung wurden einzelne Versuche unter definierten Beleuchtungsverhältnissen durchgeführt. Dazu wurde ein AM1,5-Messplatz der Fa. Steuernagel Lichttechnik GmbH eingesetzt. Dieser Messplatz besitzt eine Beleuchtungsquelle, die das Frequenzspektrum der Sonne auf dem 48. Breitengrad nachempfendet (siehe Abb. 6.8 a)). Bei dieser Beleuchtung wird u. a.



der Durchgang des Lichts durch die Atmosphäre berücksichtigt. Um eine homogene Verteilung der Strahlung zu erhalten, wurde ein Streuscheibe in den Lichtschacht der Lampe eingesetzt. Für Messungen an Sensorstrukturen wurde eine Beleuchtungsstärke von 16500 lx bzw. 51000 lx eingestellt. Bei der höheren Beleuchtungsstärke kann es zum Aufheizen der Messlösung kommen, da die Wärmestrahlung nicht unerheblich war. Die Beleuchtungsstärke der Laborbeleuchtung lag im Vergleich bei 200 lx. In Abb. 6.8 b) sind die Ergebnisse zweier Hell-Dunkel-Messungen gezeigt, wobei einmal die Laborbeleuchtung und einmal der AM1.5 Messplatz eingesetzt worden ist. Die folgenden Hell-Dunkel-Messungen wurden mit Laborbeleuchtung als Ausgangszustand gemessen.

Eine weit verbreitete und eingesetzte Schaltung zur Kompensation von Störgrößen ist die Wheatstone Messbrücke. In der Regel wird diese Messbrücke zur Bestimmung von Dehnungen eingesetzt. Der Widerstand der eingesetzten Dehnmessstreifen variiert dabei mit der Längenänderung dieser Elemente, die auf dem Messkörper fixiert sind. Gleichzeitig sind diese Widerstände temperaturabhängig. Um den Einfluss der Temperatur zu kompensieren werden vier Dehnmessstreifen in einer Wheatstone Messbrücke verschaltet und die Brückenspannung  $U_{Br}$  als Messsignal verwendet, die nun nur noch von der Längenänderung der Widerstände abhängig ist.

Für die pH-Messungen haben wir dieses Messprinzip verwendet und an die Messsituation angepasst. Dazu wurden vier Transistoren zu einer Messbrücke verschaltet, wobei zwei Messelemente mit Polyimid lichtdurchlässig passiviert sind und somit ihre Leitfähigkeit nicht mehr abhängig vom pH-Wert ändern. In Abb. 6.9 sind eine schematische Darstellung und eine photographische Aufnahme dieser Wheatstone pH-Messbrücke dargestellt.

Die Brückenspannung  $U_{Br}$  ergibt sich aus der angelegten Speisespannung  $U_{Sp}$  und den Widerständen der Transistoren, d. h. der beiden pH-Sensoren  $R_2$  und  $R_4$  und den pH-passivierten Sensorelementen  $R_1$  und  $R_3$ . Sie errechnet sich gemäß

$$U_{Br} = U_{sp} \cdot \left( \frac{R_3}{R_3 + R_4} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) = U_{sp} \cdot \frac{R_1 R_3 - R_2 R_4}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)}. \quad (6.5)$$

Ändern sich nun die jeweiligen Widerstände  $R_i$  um einen bestimmten Betrag  $\Delta R_i$ , berechnet sich die Brückenspannung folglich aus

$$U_{Br} = U_{sp} \cdot \frac{(R_1 + \Delta R_1)(R_3 + \Delta R_3) - (R_2 + \Delta R_2)(R_4 + \Delta R_4)}{(R_1 + \Delta R_1 + R_2 + \Delta R_2)(R_3 + \Delta R_3 + R_4 + \Delta R_4)}. \quad (6.6)$$

Als Messsignal dient nun nicht die gemessene Brückenspannung, sondern die Veränderung dieser Größe. Unter der Annahme, dass die Änderungen der Widerstände klein gegenüber dem eigentlichen Widerstandswert sind  $\Delta R_i \ll R_i$ , berechnet sich die Änderung der Brückenspannung aus

$$\Delta U_{Br} = U_{sp} \cdot \frac{1}{4R} (\Delta R_1 - \Delta R_2 + \Delta R_3 - \Delta R_4). \quad (6.7)$$

Bei einer pH-Änderung werden sich im Idealfall nur die Widerstände  $R_2$  und  $R_4$  verändern, da die anderen beiden aktiven Flächen der Transistoren mit Polyimid pas-

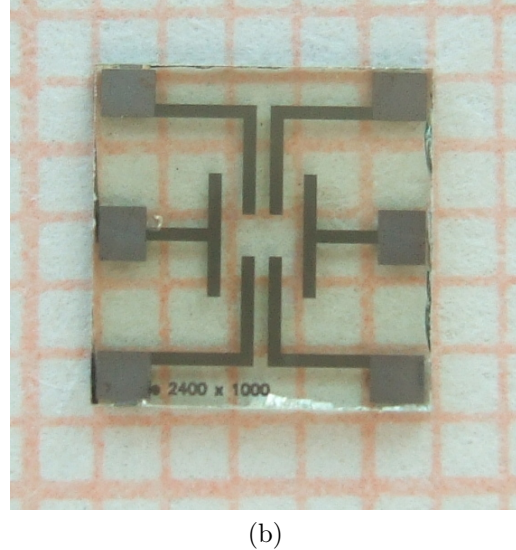
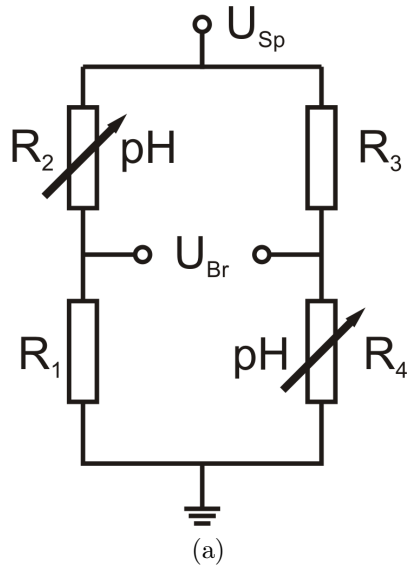


Abbildung 6.9: a) Schematische Darstellung einer gleichsinnigen Wheatstone Halbbrücke zur lichtkompensierten pH-Messung und b) realisierte Wheatstone Messbrücke mit einer AlGaIn/GaN-Heterostruktur. Für pH-Messungen werden die beiden oberen Kontakte kurzgeschlossen, die Speisespannung angelegt und die beiden unteren Kontakte werden zur Masse kurzgeschlossen.

siviert worden sind. Demnach ergibt sich für die Veränderung der Brückenspannung auf Grund einer pH-Wert-Variation aus Gleichung 6.7 der folgende Zusammenhang:

$$\Delta U_{Br_{pH}} = U_{sp} \cdot \frac{1}{4R} (-\Delta R_{2_{pH}} - \Delta R_{4_{pH}}). \quad (6.8)$$

Es wird deutlich, dass auch in diesem Fall die Empfindlichkeit der Brückenspannung auf eine pH-Änderung durch eine Steigerung der Speisespannung erhöht werden kann. In diesem Fall ist die elektrochemische Stabilität der Passivierung der entscheidende Parameter. Um eine Vergleichbarkeit der Daten in Bezug auf die einzelnen Spannungen an den Sensorelementen zu gewährleisten wurde in den meisten Fällen eine Speisespannung von 0,6 V angelegt.

Betrachtet man nun den Fall, dass auf alle vier Elemente der Schaltung die gleiche Störgröße wirkt, wie es im Falle veränderlicher Beleuchtungsverhältnisse gegeben ist, werden sich im Idealfall die Widerstände um den gleichen Betrag verändern, da die Geometrie, Schichtfolge und Ladungsträgerkonzentration identisch sind. Nach Gleichung 6.7 ergibt sich für die Veränderung der Brückenspannung

$$\Delta U_{Br_{PPC}} = U_{sp} \cdot \frac{1}{4R} (\Delta R_{1_{PPC}} - \Delta R_{2_{PPC}} + \Delta R_{3_{PPC}} - \Delta R_{4_{PPC}}) = 0. \quad (6.9)$$

Die Brückenspannung wird sich also bei Veränderungen der Beleuchtungsverhältnisse nicht ändern, sondern nur auf pH-Änderungen reagieren. Damit wird der negative Einfluss des PPC-Effekts vollständig kompensiert und das Messsignal ist nur noch vom pH-Wert der Messlösung abhängig.

## 6 Lichtempfindlichkeit der pH-Sensoren

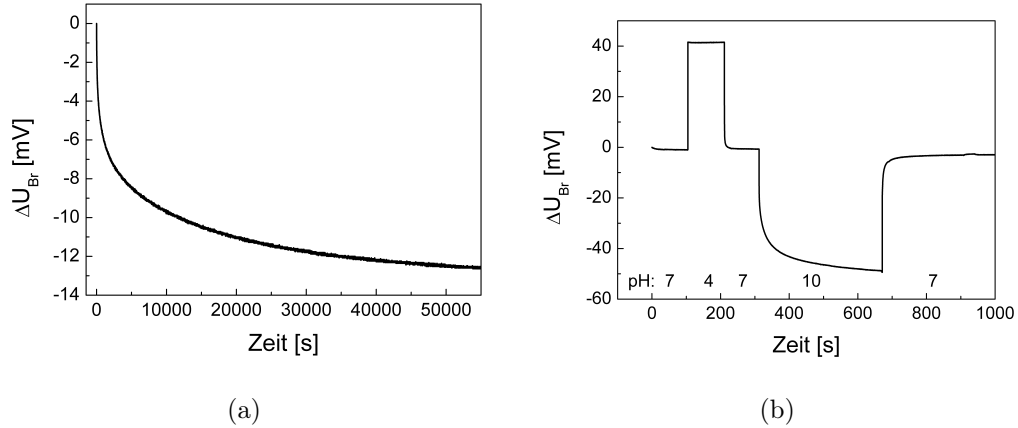


Abbildung 6.10: Ergebnisse der a) Hell-Dunkel-Messung und b) pH-Messungen mit einer Wheatstone pH-Messbrücke. Die Speisespannung lag bei 0,6 V.

Unter realen Messbedingungen wird es allerdings auch eine Abhängigkeit der Brückenspannungsänderung vom PPC-Effekt geben. Damit ein Vergleich und eine Quantifizierung möglich sind, wird zuerst die Sensitivität der Brückenschaltungschips  $S_{pH_{Br}}$  durch Kalibrierung mit mindestens zwei Pufferlösungen vorgenommen. Dafür wird die Veränderung der Brückenspannung  $\Delta U_{Br_{pH}}$  für verschiedene pH-Änderungen gemessen und die Sensitivität der Brückenspannung auf den pH-Wert bestimmt. Damit kann aus einer gemessenen Veränderung der Brückenspannung auf Grund des PPC-Effekts die entsprechende äquivalente pH-Änderung nach

$$\Delta pH_{PPC} = \frac{\Delta U_{Br_{PPC}}}{S_{pH_{Br}}} \quad (6.10)$$

berechnet werden.

Bei Messungen an Brückenschaltungschips wurden Sensitivitäten von 14 mV/pH für die Änderung der Brückenspannung bestimmt. Wie bei den Einzelsensoren wurden im Anschluss Hell-Dunkel-Messungen mit den Brückenschaltungen durchgeführt. Dazu wurde die Schaltung in eine Pufferlösung mit pH 7 eingebracht und der gesamte Messaufbau in eine lichtdicht-verschließbare Box getan. Die Messung wurde gestartet und nach Einstellen einer konstanten Brückenspannung die Box lichtdicht verschlossen. Die Brückenspannung  $U_{Br}$  wurde kontinuierlich gemessen. Da der pH-Wert konstant bleibt und sich lediglich die Beleuchtungsverhältnisse geändert haben, war im Idealfall eine konstante Brückenspannung zu erwarten. Das Messergebnis zeigte eine deutliche Abweichung von dem erwarteten Wert  $\Delta U_{Br_{PPC}} = 0$  V. Tatsächlich konnten Werte von  $\Delta U_{Br_{PPC}} = 12,5$  mV nach 50000 s bestimmt werden. Das entspricht einer äquivalenten pH-Änderung von  $\Delta pH_{PPC} = 0,9$ . Die Ergebnisse der beiden Messungen sind in Abb. 6.10 gezeigt.

Gegenüber einem Einzelsensor konnte eine Verbesserung des lichtabhängigen Verhaltens erreicht werden, bei dem der äquivalente pH-Wert bei 1,1 lag. Dennoch ist

es nicht möglich von einer vollständigen Kompensation der Lichtabhängigkeit durch die Brückenschaltung zu sprechen.

Die Ursachen dieser Abweichung vom Idealfall konnten gut mit Simulationen der Brückenschaltung und Untersuchungen der einzelnen Sensorelemente ermittelt werden. Für die Simulation wurden die Widerstände der einzelnen Sensoren gemessen und als Startwert zur Berechnung der Brückenspannung eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Widerstände der einzelnen Sensorelemente unterschieden. Besonders stark waren die Abweichungen zwischen den unpassivierten und den passivierten Transistoren. Aber selbst zwischen den beiden passivierten bzw. unpassivierten Transistoren gab es Differenzen in den Widerstandswerten. Diese Unterschiede führen dazu, dass selbst im Falle einer identischen Widerstandsänderung durch eine Beleuchtungsvariation die Brückenspannungsänderung nicht 0 V beträgt, sondern einen endlichen Wert besitzt, der mit der Widerstandsänderung variiert. Die Messbrücke ist nicht abgeglichen, weshalb es zum nicht vollständigen Kompensationseffekt kommt.

Die Ursachen der Widerstandsdifferenzen liegen zum einen an Inhomogenitäten der Nitridschichten und der damit verbundenen Variation der Ladungsträgerkonzentration. Den größeren Einfluss hat das Auftragen der Passivierung auf zwei der vier Transistorstrukturen. Im Falle der Brückenschaltungen wurde Polyimid als Passivierungsschicht verwendet, wie es in Kap. 4.2.4 beschrieben wird. Durch das Auftragen der Passivierungsschicht wird die Oberfläche der Sensoren, vor allem das Oberflächenpotential, verändert. Dadurch stellt sich innerhalb der Heterostruktur ein neues Ladungsgleichgewicht ein, so dass Elektronen aus dem 2DEG verarmt werden. Die identisch hergestellten Transistorstrukturen haben somit einen unterschiedlichen Widerstand durch das Aufbringen der Passivierung.

Für den Einsatz der Brückenschaltung sind aber die Widerstandsverhältnisse in der Messlösung von entscheidender Bedeutung. Hier verändern sich die Widerstände der passivierten Transistoren erwartungsgemäß nicht stark, allerdings stellen sich bei den unpassivierten Transistoren Widerstandswerte ein, die stark von den Werten an Luft abweichen, da sich dort ein anderes Oberflächenpotential einstellt. Diese Unterschiede sind wie bereits erwähnt Ursache für die starke Abweichung vom idealen Kompensationsverhalten der Brückenschaltung.

Um einen Abgleich der Widerstände vornehmen zu können, wurde zu jedem Sensorelement ein Präzisionspotentiometer parallel geschaltet. Damit war es möglich die Gesamtwiderstände  $R_{ges_i}$  der einzelnen Elemente, die durch den Widerstand des Transistors  $R_i$  und durch den Parallelwiderstand  $R_{pi}$  gegeben sind, aufeinander abzustimmen. Eine schematische Darstellung der Schaltung und eine photographische Aufnahme der eingesetzten Parallelwiderstände sind in Abb. 6.11 zu sehen.

Nachdem die einzelnen Widerstände  $R_i$  in der Messlösung gemessen worden sind, wurden die notwendigen Größen für die Parallelwiderstände berechnet und an den Potentiometern eingestellt. Bei diesem Verfahren ist allerdings auch keine vollständige Kompensation der licht-induzierten Widerstandsveränderungen zu erwarten, da zwar die Widerstände der Transistoren lichtabhängig sind, sich aber die Widerstände der Potentiometer nicht mit den Beleuchtungsverhältnissen ändern und die

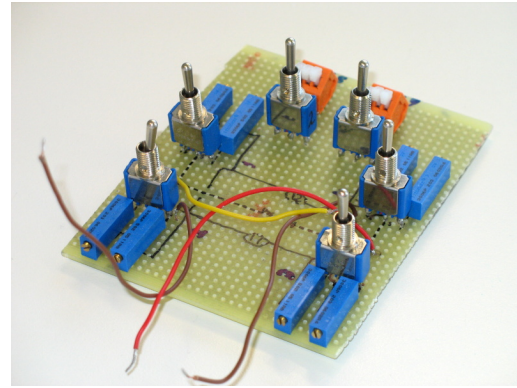
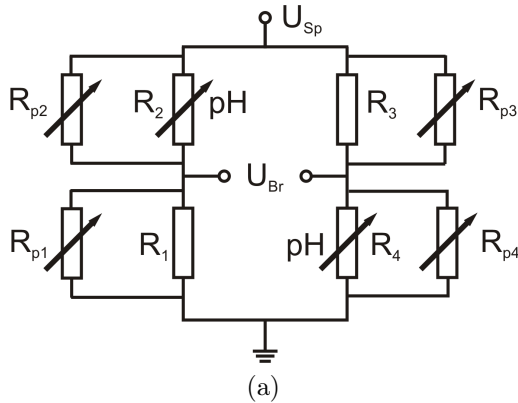


Abbildung 6.11: a) Schematische Darstellung der abgleichbaren Wheatstone Messbrücke und b) eine photographische Aufnahme der Parallelwiderstände, wie sie bei den pH-Messungen eingesetzt worden sind.

Gesamtwiderstände der Elemente mit eingehen. Allerdings zeigten Simulationen mit den parallel-geschalteten Widerständen eine Verbesserung der Kompensationsfähigkeit der Gesamtschaltung.

Messungen mit den parallel-geschalteten Potentiometern ergaben eine Veränderung der Brückenspannung von  $11,6 \text{ mV/pH}$  bei einer Änderung des pH-Werts von 1. Die Sensitivität der Brückenschaltung auf den pH-Wert ist also etwas geringer als bei der unabgeglichene Brückenschaltung. Die Vorteile des Abgleichs wurden in der Hell-Dunkel-Messung der Schaltung nach  $50000 \text{ s}$  deutlich. Die Veränderung der Brückenspannung betrug  $5,8 \text{ mV}$  und entspricht damit einem Wert von  $\Delta pH_{PPC} = 0,5 \text{ pH}$ . Die Messergebnisse sind in Abb. 6.12 dargestellt. Dabei wurde die gleiche Skalierung wie in Abb. 6.10 gewählt. Mit dem Abgleich der Widerstandswerte aufeinander konnte die Lichtabhängigkeit der unabgeglichene Brückenschaltung um den Faktor 2 verbessert werden.

Dennoch besteht noch eine relativ große Abweichung zur vollständigen Kompensation des Lichteinflusses. Eine Ursache dafür ist das unterschiedliche zeitliche Verhalten der passivierten und unpassivierten Transistoren. Im idealen Fall wird ein identisches Verhalten der Widerstände angenommen. Unter realen Messbedingungen gibt es Abweichungen zu dieser Annahme. Deshalb können sich Widerstände der einzelnen Brückenelemente unterschiedlich im zeitlichen Bereich verhalten. In Abb. 6.13 a) ist ein Vergleich des zeitlichen Verhaltens des Drain-Source-Stroms nach Verdunkeln eines aktiven und eines passivierten Sensors dargestellt. Ein unterschiedliches zeitliches Verhalten fällt bei der Betrachtung der Messkurven auf. Zudem lässt sich das zeitliche Verhalten des passivierten Sensors nicht mit einer gestreckten Exponentialfunktion beschreiben. Ursache für das fast lineare Verhalten nach  $5000 \text{ s}$  können demnach auch Diffusionsprozesse der Messlösung in die Polyimidpassivierung bzw. die Feuchtigkeitsaufnahme von  $0,8 \%$  für Polyimid sein. Des Weiteren beeinflusst das Absorptionsverhalten der Polyimidschicht das im Halbleitermateri-

## 6 Lichtempfindlichkeit der pH-Sensoren

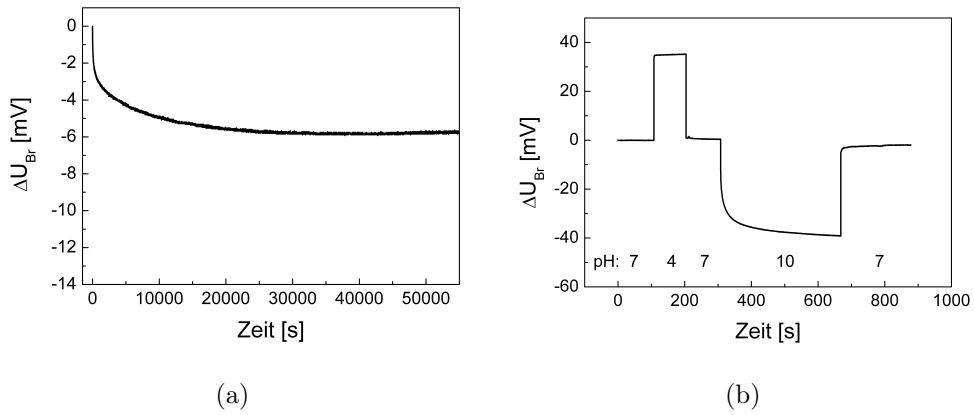


Abbildung 6.12: Ergebnisse der a) Hell-Dunkel-Messung und b) pH-Messungen mit einer abgeglichenen Wheatstone pH-Messbrücke. Die Speisespannung betrug bei 0,6 V.

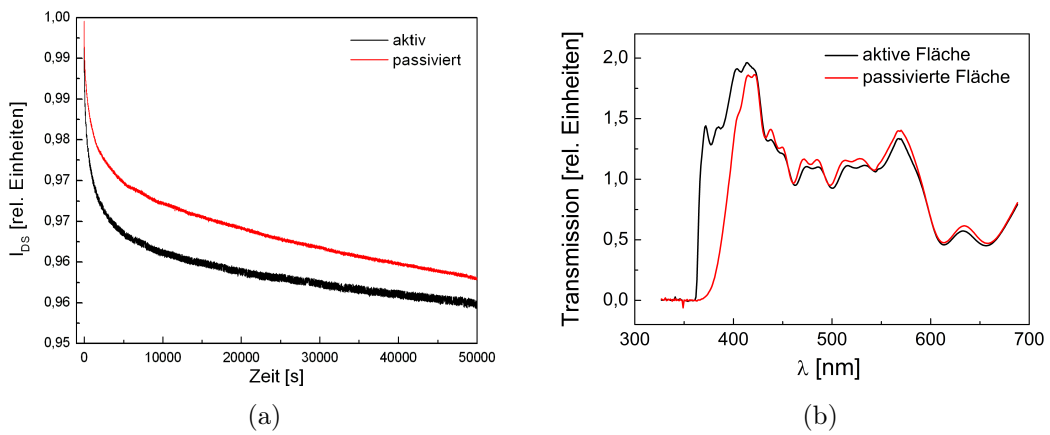


Abbildung 6.13: a) Ein Vergleich des zeitlichen Verhaltens der Stromänderung nach Verdunkeln eines passivierten und eines aktiven Sensorelements und b) das unterschiedliche Absorptionsverhalten der aktiven und passivierten Fläche.

al ankommende Spektrum der Bestrahlung. Die Ergebnisse von Transmissionsmessungen an aktiven Sensorflächen ohne Passivierung und an Polyimid-passivierten Flächen ist in Abb. 6.13 b) gezeigt. Die Absorption der Strahlung beginnt bei der passivierten Fläche bereits bei einer Wellenlänge von 415 nm im Gegensatz zu unbehandelten aktiven Fläche, wo sie erst bei 400 nm einsetzt. Dieser Unterschied im Absorptionsverhalten in engergetischer Nähe zur Bandlücke der verwendeten Halbleitermaterialien, kann Ursache für unterschiedliches Verhalten der Brückenelemente bei Beleuchtung sein.

Trotz dieser Ursachen für die eingeschränkte Kompensation kann der PPC-Effekt wirksam reduziert werden. Für die abgeglichene Messbrücke beträgt er  $\Delta pH_{PPC} = 0,5$  pH. Eine weitere Verbesserung zeigte der Einsatz der Differenzschaltungen mit AlGaIn/GaN-Heterostrukturen, wie er im nächsten Kapitel beschrieben wird.

### 6.4.3 Differenzschaltungen

Bereits vor dem Einsatz von Brückenschaltungen wurden Messungen mit Differenzschaltung von Lötstoplack-passivierten Sensoren durchgeführt. Allerdings zeigten diese Messungen kein Reduzierungspotential bezüglich der Lichtabhängigkeit, was durch das Absorptionsverhalten des Lötstoplack verursacht worden sein kann. Andere Ergebnisse lieferten Differenzmessungen mit Polyimid-verkapselten Sensoren. Dazu wurden die bereits bekannten Brückenschaltungsstrukturen eingesetzt. Durch das entsprechende Layout der metallischen Kontakte kann jedes Sensorelement einzeln, paarweise als Differenzschaltung bzw. vierfach als Brückenschaltung eingesetzt werden.

Bei der Differenzschaltung findet keine direkte Kompensation der Störgrößen durch die Verschaltung selber statt. Vielmehr werden zwei separate Signale gemessen und anschließend rechnerisch die Differenz bestimmt. Jeweils ein passivierter und ein aktiver pH-Sensor werden an eine gemeinsame Masse angeschlossen. An ihnen wird jeweils eine Drain-Source-Spannung  $U_{DS}$  von 0,3 V angelegt. Parallel werden die Drain-Source-Ströme der beiden Transistoren gemessen und die Differenz gebildet. Dieser Differenzstrom ergibt sich also aus

$$I_{Diff} = I_{DS_{aktiv}} - I_{DS_{passiviert}}. \quad (6.11)$$

Dabei ist der Strom des aktiven Transistors sowohl vom pH-Wert der Lösung als auch von den Beleuchtungsverhältnissen abhängig. Der passivierte Transistor zeigt idealerweise keine Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, sondern nur die möglichst identische Abhängigkeit des Stroms von der Beleuchtung. Demzufolge ist der Differenzstrom allein von der pH-Wertänderung abhängig und damit als Messsignal gut geeignet.

In Abb. 6.14 ist der Verlauf des Differenzstroms  $I_{Diff}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert der untersuchten Lösung dargestellt. Die Abhängigkeit entspricht im Wesentlichen der eines einfachen pH-sensitiven Transistors, was zu erwarten ist, da der passivierte Transistor keinen Beitrag zur Stromänderung bei einer pH-Variation lie-

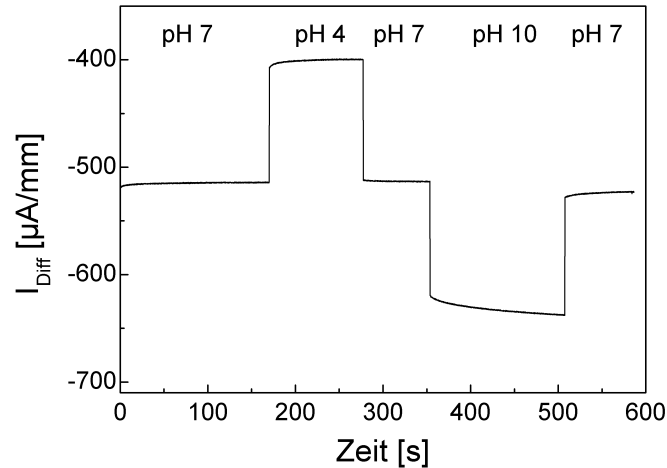


Abbildung 6.14: Zeitlicher Verlauf des Differenzstroms bei Variation des pH-Werts der Messlösung.

fert. Die Sensitivität des untersuchten Sensors lag bei  $38,5 \frac{\mu\text{A}}{\text{mm}}/\text{pH}$  und wurde durch Messen des Differenzstroms in verschiedenen pH-Pufferlösungen bestimmt.

Im Anschluss wurde das Verhalten des Differenzstroms  $I_{Diff}$  bei einer Hell-Dunkel-Messung untersucht. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 6.15 dargestellt. Die maximale Änderung des Differenzstroms betrug  $6,5 \frac{\mu\text{A}}{\text{mm}}/\text{pH}$ . Das entspricht einer äquivalenten pH-Änderung von  $\Delta pH_{PPC} = 0,17 \text{ pH}$ . Weitere Messungen an anderen Strukturen zeigten ähnliche Ergebnisse im Bereich von  $\Delta pH_{PPC} = 0,2 \text{ pH}$ . Mit Hilfe der Differenzschaltung kann also die Lichtempfindlichkeit eines Einzelsensors um den Faktor 5 reduziert werden.

Zwar wird im Gegensatz zur Brückenschaltung die Störgröße nicht direkt durch die Schaltung kompensiert, dennoch konnte eine verbesserte Reduzierung der Lichtabhängigkeit gemessen werden. Ursache dafür kann die Verwendung von nur zwei Sensorelementen sein. Bei den Brückenschaltungen wurde festgestellt, dass sich die Sensorelemente im zeitlichen Bereich unterschiedlich verhalten haben. Gleiches gilt für die Sensorelemente der Differenzschaltung, wobei dort nur zwei Elemente eingesetzt worden sind.

Der Einsatz von Brücken- und Differenzschaltungen ist ein wirksamer Weg, um die Lichtabhängigkeit der Sensoren auf Grund des PPC-Effekts zu reduzieren. Eine Verbesserung um den Faktor 5 lässt sich dabei erreichen. Dennoch liegt die Lichtempfindlichkeit mit einer äquivalenten pH-Änderung von 0,2 immer noch über den industriellen Anforderungen, so dass eine weitere Optimierung notwendig ist.



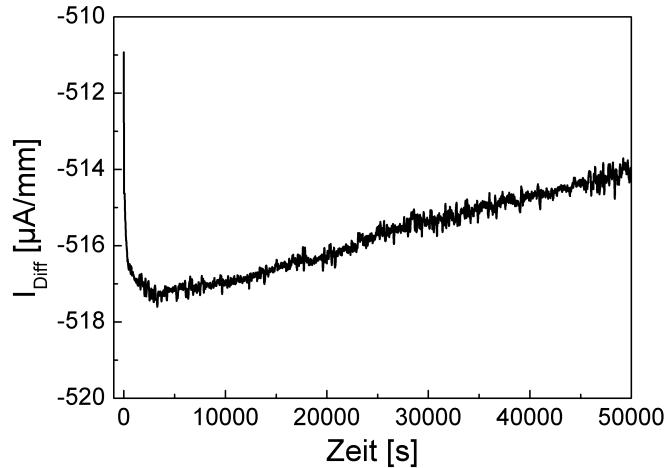


Abbildung 6.15: Zeitliches Verhalten des Differenzstroms bei einer Hell-Dunkel-Messung.

LED	$\lambda_{\text{Peak}}$ in nm	Lichtstärke in mcd	bei ... mA
UV	400	160	20
blau	430	150	20
grün	565	60	10
gelb	590	40	10
rot	627	80	10

Tabelle 6.3: Übersicht der Spezifikationen der eingesetzten LEDs zur kontinuierlichen Beleuchtung der GaN-Sensoren.

#### 6.4.4 Kontinuierliche Beleuchtung der pH-Sensoren

Als Ursache für die nicht unbedeutende Abhängigkeit des Sensors von der Umgebungsbeleuchtung wurde bereits der PPC-Effekt genannt und diskutiert. Eine Veränderung der Beleuchtungsverhältnisse führt zu einer Umladung von Defekten innerhalb der Bandlücke, die sehr langsam ablaufen können. Neben den Optimierungen der Sensorstrukturen selber und dem Einsatz von Schaltungen zur Kompensation der Lichtabhängigkeit, gibt es noch einen weiteren sinnvollen Ansatz zur Reduzierung der Lichtabhängigkeit.

Wenn es gelingt konstante Lichtverhältnisse während der Kalibrierungen und Messungen zu gewährleisten, sollte sich der PPC-Effekt nicht weiter auf die Messperformance der Sensoren auswirken. Da eine dauerhafte Verdunkelung nicht zweckmäßig erscheint, wurden Untersuchungen mit einer kontinuierlichen Beleuchtung der aktiven Fläche des Sensors durchgeführt. Dazu wurden verschiedene LEDs der Fa. Kingbright verwendet. In Tab. 6.3 sind die Wellenlänge der maximalen Intensität und die Intensität gegeben. Der Sensorchip wurde wie bei bisherigen Messungen auf

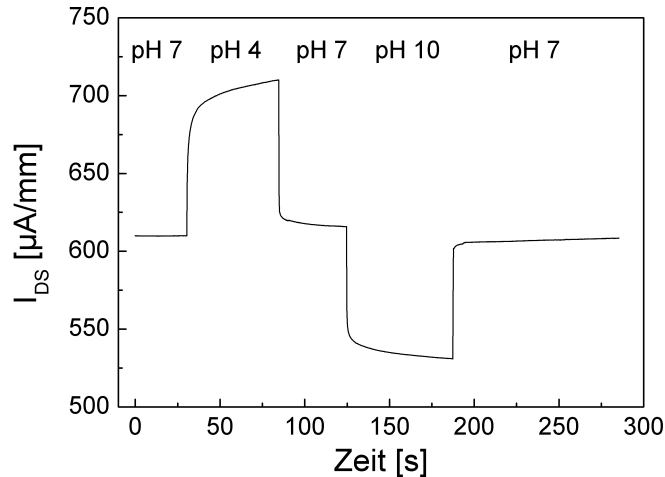


Abbildung 6.16: Abhängigkeit des Drain-Source-Stroms eines kontinuierlich mit UV-Licht bestrahlten pH-Sensors.

einen Träger aus Leiterplattenmaterial befestigt, wobei im Bereich der aktiven Fläche eine Bohrung im Träger vorhanden ist, die eine Beleuchtung von hinten durch das transparente Saphir- bzw. SiC-Substrat ermöglicht.

Als erstes wurde die pH-Empfindlichkeit des Sensors unter kontinuierlicher Beleuchtung gemessen. Es ergab sich eine Abhängigkeit des Stroms vom pH-Wert von  $30 \frac{\mu\text{A}}{\text{mm}}/\text{pH}$ . Die Sensitivität nahm also gegenüber einem unbeleuchteten Sensor um etwa 25 % ab. Durch die Beleuchtung werden mehr Elektronen aus Defekten des Materials angeregt. Dadurch stehen allerdings auch mehr Rekombinationszentren zur Verfügung, so dass die Änderungen des Stroms kleiner sind und damit auch die Sensitivität des Stroms geringer ist. Das zeitliche Verhalten des Stroms eines beleuchteten Sensors ist in Abb. 6.16 dargestellt.

Der eigentliche Effekt dieser Bias-Beleuchtung kommt erst bei der Hell-Dunkel-Messung zum Tragen. Dort verändert sich der Strom lediglich um  $2 \mu\text{A}/\text{mm}$ . Das entspricht einer äquivalenten pH-Änderung von  $\Delta\text{pH}_{PPC} = 0,07 \text{ pH}$ . Die Ergebnisse der Hell-Dunkel-Messung sind in Abb. 6.17 gezeigt.

Ähnliche Ergebnisse konnten mit einer blauen LED erzielt werden. Die Stromänderung betrug nach 50000 s nur  $1 \mu\text{A}/\text{mm}$ . Allerdings war die pH-Sensitivität dieses untersuchten Sensors wesentlich schlechter. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde auch das Sensorverhalten bei Beleuchtung mit einer gelben, roten und grünen LED untersucht. Der Einsatz dieser LEDs mit einer Photonen-Energie deutlich unterhalb der Bandlücke der verwendeten Halbleitermaterialien brachte nicht den erwünschten Erfolg. Um die Wirksamkeit der Bias-Beleuchtung zu untersuchen wurden Lichtvariations-Messungen durchgeführt. Dazu wurde der Sensor in eine Pufferlösung mit pH 7 eingesetzt, ein  $U_{DS}$  von  $0,3 \text{ V}$  angelegt und die Referenzelektrode im Becherglas auf Masse gelegt. Der Strom  $I_{DS}$  wurde dann kontinuierlich gemessen und

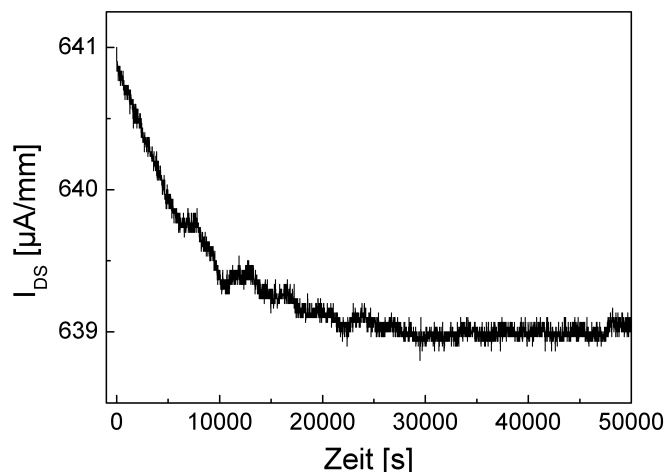


Abbildung 6.17: Zeitlicher Verlauf des Sensorstroms einer Hell-Dunkel-Messung mit kontinuierlicher UV-Beleuchtung durch eine LED.

die Lichtverhältnisse variiert. Die Veränderungen von  $I_{DS}$  wurden aufgenommen und ausgewertet. Im Gegensatz zu den HD-Messungen lassen sich diese Untersuchungen wesentlich schneller durchführen und geben einen ersten Hinweis auf eine sinnvoll einsetzbare Bias-Beleuchtung.

Die Ausgangsbeleuchtung der Experimente bestand aus der eingeschalteten LED und der Laborbeleuchtung. Alle anderen Lichteinflüsse wurden eliminiert bzw. konstant gehalten. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde dann die Laborbeleuchtung ausgeschaltet und die Veränderung des Stroms nach 3 min bzw. nach Erreichen eines konstanten Stromwerts gemessen. Die Veränderung  $\Delta I_{DS-RBL}$  ist dabei ein Parameter für die Reduzierung der Lichtabhängigkeit. Je kleiner dieser Wert ist, um so effektiver funktioniert die Bias-Beleuchtung, d. h. die LED ist die dominierende Lichtquelle zur Generation von Ladungsträgern, so dass die Umgebungsbeleuchtung nicht mehr von Bedeutung ist.

In Abb. 6.18 sind die Ergebnisse der Stromänderungen in Abhängigkeit der verwendeten LED-Wellenlänge dargestellt. Aus der Darstellung wird deutlich, dass lediglich die UV- und die blaue LED eine geeignete Wahl für die Bias-Beleuchtung der pH-Sensoren sind. Bei Einsatz dieser LEDs wurde ein  $\Delta I_{DS-RBL}$  von  $0,4 \mu\text{A}/\text{mm}$  bzw.  $0,3 \mu\text{A}/\text{mm}$  gemessen. Bei Verwendung der anderen LEDs ist die Stromänderung, die durch das Ausschalten der Raumbeleuchtung verursacht wird, wesentlich ausgeprägter. Die LEDs mit diesen Wellenlängen sind nicht geeignet um die Sensoren kontinuierlich zu beleuchten. Aus diesen Messungen lässt sich schlussfolgern, dass für eine effektive Bias-Beleuchtung der pH-Sensoren die Anregung von Band-zu-Band-Übergängen unter Einbezug von flachen Störstellen von entscheidender Bedeutung ist.

Durch die Realisierung einer kontinuierlichen Beleuchtung des Sensors konnte die

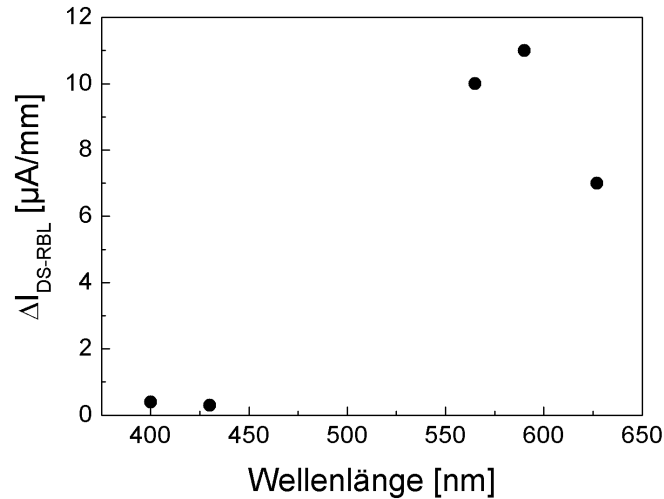


Abbildung 6.18: Veränderung des Kanalstroms bei Ausschalten der Raumbeleuchtung und gleichzeitiger kontinuierlicher LED-Beleuchtung mit angegebener Wellenlänge.

Lichtabhängigkeit maximal um den Faktor 15 verbessert werden. Die außerordentlich lange Lebensdauer von LEDs kommt industriellen Applikationen entgegen, so dass dieser Ansatz der erfolgversprechendste ist um pH-Sensoren auf GaN-Basis mit geringer Lichtempfindlichkeit zum Einsatz bringen zu können. Dabei sind auch Konzepte vorstellbar, die eine Bias-Beleuchtung direkt in eine Sensorstruktur integrieren. Da die Gruppe-III Nitride direkte Halbleiter sind und durch Band-gap-engineering in dem relevanten Wellenlängenbereich emittieren können, kann eine LED-Struktur auf demselben Wafer in räumlicher Nähe zum pH-Sensor untergebracht werden. Dabei sind prinzipiell zwei Konzepte denkbar, wie sie in Abb. 6.19 schematisch dargestellt sind. Das Wachstum von LED- und Sensorstruktur auf einer Substratseite ist generell einfacher zu realisieren, so dass dieses Konzept gegenüber dem Wachstum auf zweiseitig-bewachsenem Saphirsubstrat vorzuziehen ist.

Dass die GaN-basierten pH-Sensoren bei gleichbleibenden experimentellen Umgebungsbedingungen auch ohne Optimierungsmaßnahmen bereits sinnvoll für pH-Messungen an biologischen Systemen eingesetzt werden konnten und ihr Potential als geeignetes Materialsystem dadurch unter Beweis stellen, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

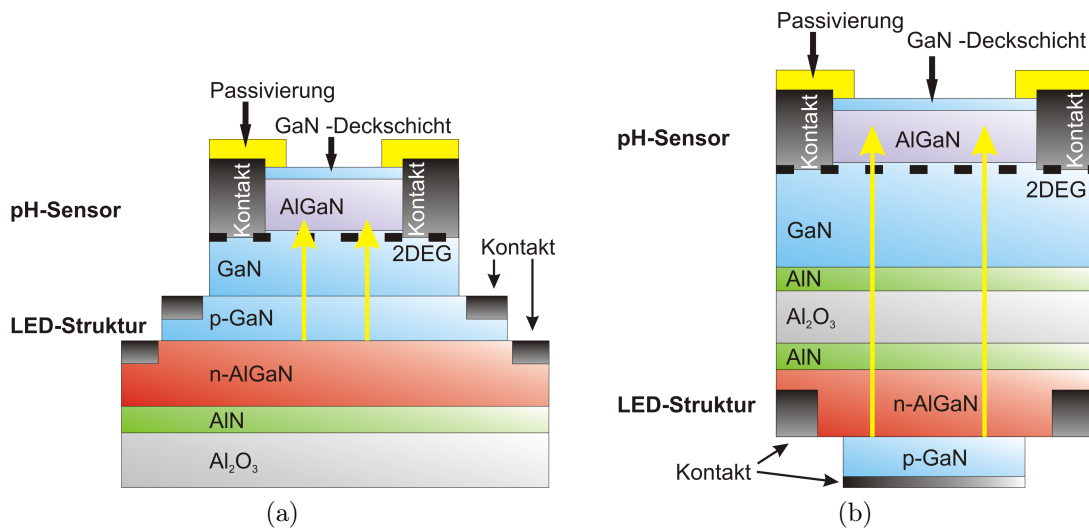


Abbildung 6.19: Schematische Darstellung der Integration von LED- und Sensorstruktur bei a) Wachstum auf einer Substratseite und b) beidseitigem Wachstum auf das Saphirsubstrat.

# 7 Messungen enzymatischer Reaktionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer kontinuierlichen pH-Messung mit GaN-basierten Sensoren vorgestellt. Dabei kamen noch keine Differenzschaltungen von pH-Sensoren zum Einsatz, sondern diese Messungen wurden unter gleichbleibenden Licht- und Temperaturverhältnissen mit einem Einzelsensor durchgeführt. Für diese pH-Messung wurde eine enzymatische biochemische Reaktion untersucht, bei der Lipasen als Enzyme eine hydrolytische Reaktion katalysieren. Bei dieser Reaktion wird das Substrat gespalten, wobei sowohl eine Änderung des pH-Werts als auch eine Farbänderung der Lösung zu beobachten ist. Damit ist dieses System für weiterführende kombinierte und simultane elektrische und optische Messungen geeignet. Gleichzeitig soll an dieser Messung gezeigt werden, dass GaN-basierte pH-Sensoren erfolgreich für die Analyse von biochemischen Abläufen eingesetzt werden können.

Im nächsten Abschnitt werden die beobachtete Reaktion erläutert und Lipasen als wichtige Enzyme im menschlichen Körper als auch in der Biochemie vorgestellt. Danach beschreibt das darauf folgende Kapitel die pH-Messungen an diesem Enzymsystem.

## 7.1 Lipase-Reaktion

Lipasen sind sehr vielseitige Enzyme, die in verschiedenen Bereichen und Anwendungsfeldern zu finden sind [144]. Im menschlichen Körper haben Lipasen im Verdauungsprozess eine entscheidende Bedeutung. Sie sind für die Spaltung von Fetten (Lipiden) verantwortlich [145]. Daher kommt auch die Bezeichnung Lipasen. Die Konzentration der Pankreaslipase im Blutserum ist in der medizinischen Diagnostik ein Parameter für die Feststellung einer Entzündung der Bauchspeicheldrüse (Pankretitis). Bei eingeschränkter Funktion der Bauchspeicheldrüse (Pankreas-Insuffizienz) gehört die Verabreichung von Lipasepräparaten zum Therapiestandard. Aber nicht nur im human-medizinischen Bereich, sondern auch in industriellen Bereichen finden Lipasen zahlreiche Anwendungen.

So werden Lipasen zur Herstellung von Seifen eingesetzt. Sie sind auch in zahlreichen Waschmitteln und Geschirrspülreinigern zu finden, um die Reinigungsleistung gegenüber Fetten zu erhöhen [144, 146]. Des Weiteren werden sie zur Verbesserung der Streichfähigkeit von Fetten, als Biokatalysatoren bei der Herstellung von Zuckerestern im industriellen Maßstab und zur Geschmacksstoffherstellung in der Le-

## 7 Messungen enzymatischer Reaktionen

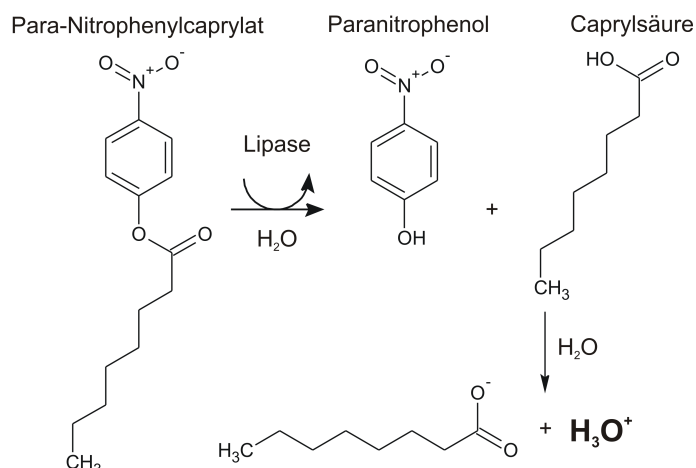


Abbildung 7.1: Darstellung der durch Lipase katalysierten Reaktion von Para-Nitrophenylcaprylat zu Paranitrophenol und Caprylsäure, die in wässriger Lösung dissoziiert vorliegt. Die Konzentrationsänderung der Hydronium-Ionen wird während der Messung kontinuierlich aufgezeichnet.

bensmittelindustrie eingesetzt [147].

Die Herstellung von Lipasen kann aus verschiedenen Ausgangsstoffen erfolgen. So werden für industrielle Applikationen meist Schweinepankreaslipasen oder Lipasen von Mikroorganismen genutzt. Dabei gilt das Bestreben nach der Optimierung der anwendungsspezifischen Eigenschaften der produzierten Lipasen [147].

Für die Messungen mit den GaN-basierten pH-Sensoren wurde die Lipase aus *Pseudomonas fluorescence* verwendet. Als Substrat wurde Para-Nitrophenylcaprylat (C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>) eingesetzt. In wässriger Lösung katalysiert die Lipase die Reaktion des Substrats zum Farbstoff Paranitrophenol und zu Caprylsäure. Eine graphische Darstellung dieser Reaktion ist in Abb. 7.1 dargestellt.

Die Caprylsäure liegt in wässriger Lösung dissoziiert vor. Je nach Bildung der Reaktionsprodukte ändert sich der pH-Wert der Lösung. Dabei ist der Wert ein Maß für die vorliegende Konzentration von dissoziierter Caprylsäure. Im Laufe der Reaktion ist demzufolge eine Abnahme des pH-Werts zu erwarten. Als zweiter Indikator der enzymatischen Reaktion wird der Farbstoff Paranitrophenol freigesetzt, der die Möglichkeit von parallelen optischen Absorptionsmessungen eröffnet [148]. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf die pH-Wertänderung während der Reaktion eingegangen.

## 7.2 Messungen mit GaN-basierten pH-Sensoren

Für die Messungen wurden 30 µL Para-Nitrophenylcaprylat mit einer Konzentration von 1 mM in 1 mM BES-Puffer als Substrat verwendet. Dem Substrat wurden 5 µL Lipase der Konzentration 1 mg/mL zugegeben. Während des Ablaufs der Reaktion wurde der pH-Wert kontinuierlich gemessen. Als Referenzelektrode wurde eine

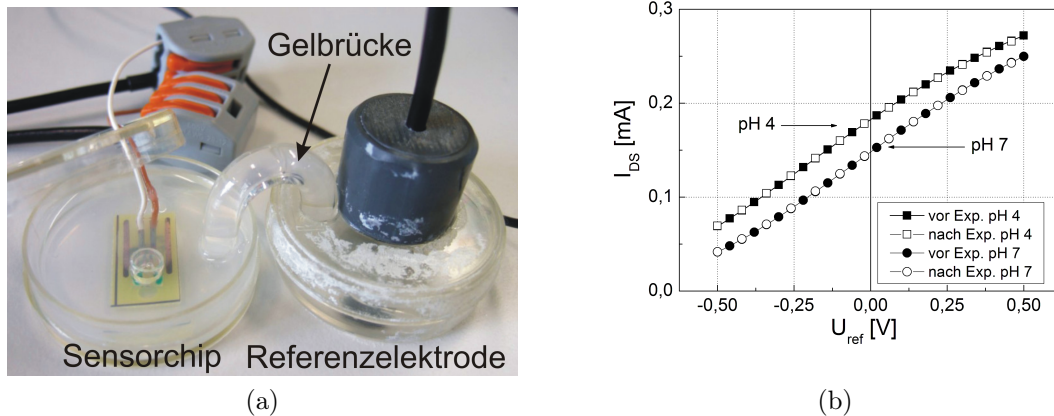


Abbildung 7.2: a) Messaufbau zur Charakterisierung der Lipase-katalysierten Reaktion und b) Vergleich der Übertragungskennlinien bei Kalibriermessungen vor (gefüllte Symbole) und nach (offene Symbole) der Messung der Lipasereaktion.

miniaturisierte Ag/AgCl-Elektrode eingesetzt, die über eine KCl-gesättigte Agarose-Gelbrücke mit der Messlösung verbunden war. Der Messaufbau ist in Abb. 7.2 a) zu sehen. Der Einsatz einer Agarose-Gelbrücke wurde bereits 1978 von P. A. Comte und J. Janata [149] eingeführt und im Laufe der Jahre weiter benutzt und charakterisiert [14] und wird auch in Lehrbüchern beschrieben [7]. Alle Messungen wurden bei konstanter Raumtemperatur und Beleuchtung durchgeführt.

Vor und nach den Messungen wurde der Sensor in Kalibrierlösungen mit pH 4,01 und pH 7,0 kalibriert. Bei einer Drain-Source-Spannung von 0,3 V wurde aus der Verschiebung der Übertragungskennlinien eine pH-Sensitivität von 50,15 mV/pH gemessen. Der Fehler lag bei  $\pm 0,05$  mV/pH. Die pH-Sensitivität des Sensors war während der Messungen konstant, wie ein Vergleich der Sensorkalibrierung vor und nach der Messung in Abb. 7.2 deutlich macht. Die Sensoroberfläche hat sich also während der durchgeführten Experimente nicht nachhaltig verändert und blieb stabil. Damit wird deutlich, dass unter gleichbleibenden experimentellen Beleuchtungsverhältnissen eine Bias-Beleuchtung nicht unbedingt erforderlich, sondern diese erst bei Variationen der Beleuchtung, wie sie bei industriellen Applikationen auftreten kann, für die pH-Messungen mit GaN-basierten Sensoren essentiell sind.

Die Beobachtung des pH-Werts erfolgte im Konstant-Strom-Modus. Durch Regelung der Spannung  $U_{Ref}$  an der Referenzelektrode wurde der Drain-Source-Strom konstant gehalten. Die Spannung  $U_{Ref}$  diente als Sensorsignal und stand in direktem Zusammenhang mit der Änderung des Oberflächenpotentials durch die freigesetzten Hydronium-Ionen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 7.3 dargestellt. Nach etwa 1 min wurde die Lipase mit der Pipette zum Substrat gegeben. Nach einem kurzen Anstieg des pH-Werts, welcher durch Mischungsvorgänge der Lösungen verursacht werden könnte, setzte der erwartungsgemäße Abfall des pH-Werts ein, der durch die Entstehung und Dissoziation von Caprylsäure verursacht wird. In Abb. 7.3 ist die gute Reproduzierbarkeit der Messung zu erkennen. In einem zweiten Versuch



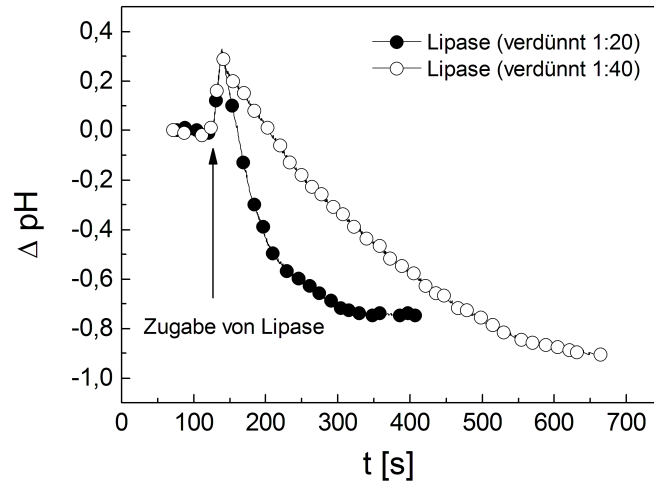


Abbildung 7.3: Darstellung der Veränderung des Oberflächenpotentials durch das Freisetzen von dissoziierter Caprylsäure. Offene Kreise zeigen die Veränderung des Potentials bei Zugabe von verdünnter Enzymlösung an.

wurde die Konzentration der Lipase verändert. Das Verdünnungsverhältnis wurde von 1:20 auf 1:40 erhöht. Dabei ist zu erwarten, dass die Reaktion langsamer abläuft und sich damit auch die pH-Änderung langsamer auswirkt. Die veränderte Enzymkinetik ist in Abb. 7.3 gut zu erkennen. Auch diese Messung wurde wiederholt und eine gute Reproduzierbarkeit festgestellt.

Die Experimente wurden durch eine Gegenprobe mit denaturierter Lipase verifiziert. Dazu wurde das Enzym für 10 min auf 95 °C erhitzt und anschließend dem Substrat zugegeben. Es konnte lediglich der kurze Anstieg des pH-Werts nach der Dosierung beobachtet werden, jedoch kein charakteristischer Abfall des pH-Werts durch Bildung von Caprylsäure.

Die GaN-basierten pH-Sensoren konnten erfolgreich zur Messung dieser enzymatischen Reaktion eingesetzt werden. Durch die geringen Abmessungen der aktiven Fläche des Sensors konnte in einem Substratvolumen von nur 30  $\mu\text{L}$  gemessen werden. Auf Grund der konstanten Beleuchtungsverhältnisse bei diesen Messungen, konnten die Sensoren auch ohne Maßnahmen zur Reduzierung der licht-induzierten Drift ihr Potential als chemisch stabiles Materialsystem zur Bestimmung des pH-Werts unter Beweis stellen.

Der Aspekt einer guten Biokompatibilität der GaN-Oberflächen [49, 150] in Bezug auf das Adhieren von verschiedenen Zelltypen und die hohe pH-Empfindlichkeit und gute Selektivität der Sensoren in Kombination mit der guten chemischen Stabilität der Oberflächen, lassen das große Anwendungspotential dieses Materialsystems erkennen. Die Transparenz der gesamten Sensorstruktur eröffnet zudem die Möglichkeit simultane optische Transmissions- bzw. Absorptionsmessungen durchzuführen und kann zu neuen Sensorapplikationen führen. Für die Kombination von

optischer und elektrischer Messung werden allerdings Maßnahmen zur Reduzierung des Einflusses der optischen Messungen auf das elektrische Signal notwendig sein, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert worden sind.

Nachdem im vergangenen Kapitel die pH-Sensoren auf Basis von AlGaN/GaN-Strukturen für eine biochemische Modellreaktion eingesetzt wurden, werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Perspektiven für weiterführende Arbeiten aufgezeigt.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Optimierung von GaN-basierten pH-Sensoren. Zu Beginn wurde ein Überblick über die elektrochemischen Grundlagen zur Beschreibung von Vorgängen an Phasengrenzen zwischen Festkörpern und Elektrolyten gegeben. Ausgehend von diesen theoretischen Beschreibungen wurden im Anschluss die pH-Glaselektrode und der ISFET als die zwei wesentlichen Messtechniken zur Bestimmung des pH-Werts vorgestellt. Der große Vorteil der ISFETs ist die Möglichkeit der Miniaturisierung der Sensoren. Dadurch konnten neue Anwendungsgebiete gerade im medizinisch-technischen Bereich erschlossen werden.

Anschließend wurden die Gruppe-III Nitride als alternatives Materialsystem für ISFETs gegenüber der bekannten Si-ISFET-Technologie vorgestellt. Motivation für diesen Wechsel ist zum einen die höhere chemische Stabilität der Sensoroberfläche als auch die Transparenz der gesamten Sensorstruktur im sichtbaren Wellenlängenbereich beim Wachstum auf Saphier bzw. SiC. Ausgehend von den besonderen Eigenschaften der AlGaN/GaN-Heterostrukturen wurde die Funktionsweise des GaN-basierten ISFETs beschrieben. Das Site-binding-model zur Beschreibung von Si-basierten ISFETs kann für das Verständnis der Vorgänge an den GaN-Sensoroberflächen eingesetzt werden, da sich an der Sensoroberfläche eine wenige nm dicke Oxidschicht bildet.

Die analytische Beschreibung eines Si-ISFETs und einer pH-sensitiven AlGaN/GaN-Heterostruktur wurde vergleichend vorgestellt. Die Ergebnisse von Simulationen des Potentials, des Leitungsbandkantenverlaufs und der Ladungsträgerverteilung wurden präsentiert um das Verständnis für die Funktionsweise zu vertiefen. Eine Übersicht des bisherigen internationalen Forschungsstandes im Anschluss daran lässt erkennen, welches Potential diese Sensorstrukturen haben. Allerdings wurden bisher hauptsächlich die Funktionsprinzipien vorgestellt und noch keine Bauelementoptimierung vorgenommen. An dieser Stelle leistet die vorliegende Arbeit einen eigenständigen wissenschaftlichen Beitrag.

Nach der Beschreibung der Herstellung und Prozessierung der GaN-basierten Sensoren wurde die Charakterisierung der Sensorstrukturen vorgestellt und ausgewertet. Durch ein parallel laufendes Industrieprojekt konnten wichtige Parameter für den industriellen Einsatz der Sensoren bestimmt und Sensorstrukturen optimiert werden. Die pH-Sensoren auf GaN-Basis zeigen eine Empfindlichkeit von 57 mV/pH, die knapp unter der theoretischen Empfindlichkeit entsprechend der Nernst-Gleichung von 58,6 mV/pH bei  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Untersuchungen zur Selektivität der GaN-Sensoren gegenüber verschiedenen Ionensorten ergaben eine geringe Querempfindlichkeit bei Ionenkonzentrationen größer als 10 mM. Als weitere Sensoreigenschaft

ten wurden die Reproduzierbarkeit und das Driftverhalten analysiert. Dabei zeigte sich die Notwendigkeit einer Sensoroptimierung, besonders bezüglich der lichtinduzierten Drift. Ein weiterer Schwerpunkt der Charakterisierung war die chemische Stabilität der Sensoroberfläche von GaN-Sensoren, die besonders für die industrielle Anwendung dieser Sensoren entscheidend ist. Strukturen verschiedener Herstellungsverfahren (MBE, MOCVD, HVPE) und Substratmaterialien (Saphir und SiC) wurden miteinander und mit einem konventionellen Si-ISFET in Bezug auf die Stabilität der Oberflächen bei CIP-Tests untersucht und verglichen. Dabei zeigten HVPE-gewachsenes GaN, MOCVD-gewachsene Heterostrukturen auf Saphir und auf 4H-SiC-Substraten die höchste chemische Stabilität. Besonders im Vergleich zu den Si-ISFETs konnten diese Strukturen den Anspruch als alternatives Materialsystems verdeutlichen. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden MOCVD-Sensorstrukturen zur weiteren Optimierung verwendet.

Die MOCVD-Sensoren zeigten eine höhere Lichtabhängigkeit und einen stärker ausgeprägten PPC-Effekt durch wachstumsbedingte Defekte. Der Schwerpunkt der Optimierung lag demzufolge auf der Reduzierung der Hell-Dunkel-Drift der Sensoren. Dazu wurden strukturelle Optimierungen der Herstellungsparameter, der Einsatz von Dotierungen und die Verschaltung von Sensoren zu Differenz- und Brückenschaltungen angewandt. Mit diesen Maßnahmen konnte die äquivalente pH-Änderung deutlich reduziert werden. Ausgangspunkt war die äquivalente pH-Änderung eines Einzelsensors von  $\Delta pH_{PPC} = 1,1$  pH. Dieser Wert konnte mit der Brückenschaltung auf 0,9 pH, mit der abgeglichenen Brückenschaltung auf 0,5 pH und mit einer Differenzschaltung auf 0,2 pH reduziert werden.

Die größte Verbesserung zur Reduzierung der Lichtabhängigkeit brachte die parallele dauerhafte Beleuchtung der Sensoren mit einer LED. Für diese Experimente wurden LEDs verschiedener Wellenlänge eingesetzt und Messungen unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen sowie Hell-Dunkel-Messungen durchgeführt. Dabei kommen im Wesentlichen zwei LEDs mit einer Wellenlänge von 400 nm (UV-LED) und 430 nm (blau) für den Einsatz in Frage. Durch diese Bias-Beleuchtung konnten Messungen unter konstanten Beleuchtungsverhältnissen durchgeführt werden und die Beeinflussung des Sensorsignals durch die Umgebungsbeleuchtung stark reduziert werden. Die äquivalente pH-Änderung eines Sensors mit UV-LED-Beleuchtung lag bei 0,07 pH. Ausgehend vom Einzelsensor konnte die Lichtabhängigkeit damit um den Faktor 15 reduziert werden.

Aus technologischer Sicht war die Auswahl einer geeigneten Passivierung der metallischen Kontakte auf den Sensoren von Bedeutung. Sie muss speziellen Reinigungsprozeduren der Lebensmittelindustrie bei einer festgelegten Zyklenzahl widerstehen können. Am erfolgversprechendsten konnten Keramik- und Glasurpassivierungen identifiziert werden. Die Keramikpassivierung zeigte eine ausreichende chemische Stabilität, allerdings war die notwendige Sintertemperatur mit 850 °C zu hoch und führte zur Zerstörung der Sensorstrukturen. Die Glasurpassivierungen wurden bei 615 °C getempert, konnten aber den hohen Anforderungen bezüglich der chemischen Stabilität während der CIP-Zyklen nicht gerecht werden. Für den alltäglichen Laboreinsatz in einem moderaten pH-Bereich zwischen 4 und 10 kann-

ten die Glasurpassivierungen mit ihren Eigenschaften dennoch überzeugen. Für die Realisierung einer Verkapselung für CIP-Zyklen wird eine Häusung der Sensorchips mit O-Ringdichtungen das Mittel der Wahl sein um den aggressiven Reinigungen zu widerstehen und so den Anforderungen der Lebensmittel- und Getränkeindustrie gerecht zu werden. Für die Passivierung von Brücken- und Differenzschaltungen hat sich Polyimid auf Grund der Transparenz des Materials bewährt.

Als ein konkretes Anwendungsbeispiel wurden die hergestellten GaN-basierten pH-Sensoren zum Verfolgen einer enzymatischen Reaktion eingesetzt. Dabei kamen noch keine optimierten Sensoren zum Einsatz und dennoch war es unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen möglich, in einem Volumen von 35  $\mu\text{L}$  die pH-Wertänderung einer enzymatisch katalysierten Reaktion zu messen und sogar reaktionskinetische Unterschiede in Abhängigkeit von der Enzym-Konzentration zu beobachten. Die Miniaturisierung der pH-Sensoren ist ein großer Vorteil bei der Charakterisierung von kleinen Flüssigkeitsvolumen.

Eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten bieten die GaN-Sensorstrukturen auf Grund ihrer Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich. Damit sind simultane optische und elektrische Messungen durchführbar. Für die optische Messung sollten Wellenlängen eingesetzt werden, die auf die Ladungsträgerkonzentration des Sensors keinen großen Einfluss haben bzw. man setzt eine LED-Bias-Beleuchtung ein, um die Lichtabhängigkeit zu reduzieren. Zukünftig könnten die LED-Strukturen direkt in das pH-sensitive Bauelement integriert werden. Zwei konkrete Vorschläge hierfür wurden vorgestellt. In Kombination mit einer weiteren Miniaturisierung können diese Sensor-LED-Strukturen Bausteine für ein hoch-integriertes Analysesystem sein, bei dem kleine Probenvolumen elektrisch und optisch charakterisiert werden.

Wie vor 35 Jahren die Entwicklung bei den Si-ISFETs begann, werden auch GaN-basierte ISFETs weiter optimiert und erschließen sich damit neue Anwendungsgebiete. Besonders ihre chemische Stabilität, Transparenz und die Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung verdeutlichen das Potential zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen und für den Einsatz im biochemischen Bereich.

# Literaturverzeichnis

- [1] BERGVELD, P.: Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. In: *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 17 (1970), S. 70–71
- [2] BERGVELD, P.: Development, operation, and application of the ion-sensitive field-effect transistor as a tool for electrophysiology. In: *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 19 (1972), S. 342–351
- [3] GALSTER, H.: *pH-Messung: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [4] SCHMICKLER, W.: *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg, 1996
- [5] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
- [6] RILBE, H. ; FOGG, P. G. T. (Hrsg.): *pH and buffer theory - a new approach*. John Wiley & Sons Ltd., 1996
- [7] SKOOG, D. A. ; WEST, D. M. ; HOLLER, F. J. ; IANNUZZI, M. (Hrsg.): *Analytical chemistry - an introduction*. Saunders College Publishing, 1994
- [8] SATO, N.: *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Elsevier Science B.V., 1998
- [9] SKOOG, D. A. ; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. ; MESSINA, F. (Hrsg.): *Principles of instrumental analysis*. Saunders College Publishing, 1998
- [10] HARRIS, D. C.: *Lehrbuch der quantitativen Analyse*. Vieweg, 1998
- [11] ARRHENIUS, S.: Über die Dissoziation der im Wasser gelösten Stoffe. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1 (1887), S. 631–648
- [12] BERGVELD, P.: Thirty years of ISFETOLOGY - What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 88 (2003), S. 1–20
- [13] KIM, Y.-J. ; LEE, Y.-C. ; SOHN, B.-K. ; LEE, J.-H.: A novel pH microsensor with a built-in reference electrode. In: *Journal of the Korean Physical Society* 43 (2003), S. 769–772

- [14] HUANG, I.-Y. ; HUANG, R.-S. ; LO, L.-H.: Improvement of integrated Ag/AgCl thin-film electrodes by KCl-gel coating for ISFET applications. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 94 (2003), S. 53–64
- [15] VLEKKERT, H. H. et a. d.: A pH-ISFET and a integrated pH-pressure sensor with back-side contacts. In: *Sensors and Actuators* 14 (1988), S. 165–176
- [16] MATSUO, T. ; ESASHI, M.: In: *Proceeding of the 153rd Meeting of the Electrochemical Society* (1978), 202–203 S.
- [17] LEE, Y.-C. ; SOH, B.-K.: Development of an FET-type reference electrode for pH detection. In: *Journal of the Korean Physical Society* 40 (2002), S. 601–604
- [18] BAUMANN, W. H. ; LEHMANN, M. ; SCHWINDE, A. ; EHRET, R. ; BRISCHWEIN, M. ; WOLF, B.: Microelectronic sensor system for microphysiological application on living cells. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 55 (1999), S. 77–89
- [19] LEHMANN, M. ; BAUMANN, W. ; BRISCHWEIN, M. ; EHRET, R. ; KRAUS, M. ; SCHWINDE, A. ; BITZENHOFER, M. ; FREUND, I. ; WOLF, B.: Non-invasive measurement of cell membrane associated proton gradients by ion-sensitive field effect transistor arrays for microphysiological and bioelectrical applications. In: *Biosensors & Bioelectronics* 15 (2000), S. 117–124
- [20] LORENZ, M. R. ; BINKOWSKI, B. B.: Preparation, stability , and luminescence of gallium nitride. In: *Journal of the Electrochemical Society* 109 (1962), S. 24–26
- [21] KOSICKI, B. B. ; KAHNG, D.: Preparation and structural properties of GaN thin films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 6 (1969), S. 593–596
- [22] YOSHIDA, S. ; MISWA, S. ; GONDA, S.: Epitaxial growth of GaN/AlN heterostructures. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 1 (1983), S. 250–253
- [23] KHAN, M. A. ; SKOGMAN, R. A. ; SCHULZE, R. G. ; GERSHENZON, M.: Electrical properties and ion implantation of epitaxial GaN, grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 42 (1983), S. 430–432
- [24] YOSHIDA, S. ; MISAWA, S. ; GONDA, S.: Improvement on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates. In: *Applied Physics Letters* 42 (1983), S. 427–429
- [25] AMANO, H. ; KITO, M. ; HIRAMATSU, K. ; AKASAKI, I.: Growth and luminescence properties of Mg-doped GaN prepared by MOVPE. In: *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990), S. 1639–1641

- [26] GOLDENBERG, B. ; ZOOK, J. D. ; ULMER, R. J.: Ultraviolet and violet light-emitting GaN diodes grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), S. 381–383
- [27] RUBIN, M. ; NEWMAN, N. ; CHAN, J. S. ; FU, T. C. ; ROSS, J. T.: p-type gallium nitride by reactive ion-beam molecular epitaxy with ion implantation, diffusion, or coevaporation of Mg. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), S. 64–66
- [28] AMBACHER, O.: Growth and applications of group III-nitrides. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998), S. 2653–2710
- [29] PIPREK, J. (Hrsg.): *Nitride Semiconductor Devices*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
- [30] LEBEDEV, V.: Mechanisms of heterogeneous crystal growth in highly-mismatched thin films. In: *Habilitation (unveröffentlicht) an der Technischen Universität Ilmenau* (2007)
- [31] LEE, S. R. ; WRIGHT, A. F. ; CRAWFORD, M. H. ; PETERSEN, G. A. ; HAN, J. ; BIELFELD, R. M.: The band-gap bowing of  $Al_xGa_{1-x}N$  alloys. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 3344–3346
- [32] BRUNNER, D. ; ANGERER, H. ; BUSTARRET, E. ; FREUDENBERG, F. ; HÖPLER, R. ; DIMITROV, R. ; AMBACHER, O. ; STUTZMANN, M.: Optical constants of epitaxial AlGa<sub>x</sub>N films and their temperature dependence. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 5090–5096
- [33] KARRER, U. ; DOBNER, A. ; AMBACHER, O. ; STUTZMANN, M.: AlGa<sub>x</sub>N-based ultraviolet light detectors with integrated optical filters. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 18 (2000), S. 757–760
- [34] AMBACHER, O. ; SMART, J. ; SHEALY, J. R. ; WEIMANN, N. G. ; CHU, K. ; MURPHY, M. ; SCHAFF, W. J. ; EASTMAN, L. F. ; DIMITROV, R. ; WITTMER, L. ; STUTZMANN, M. ; RIEGER, W. ; HILSENBECK, J.: Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa<sub>x</sub>N/GaN heterostructures. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 3222–3233
- [35] BERNARDINI, F. ; FIORENTINI, V. ; VANDERBILT, D.: Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. R10024–R10027
- [36] LESZCZYNSKI, M. ; TEISSEYRE, H. ; SUSKI, T. ; GRZEGORY, I. ; BOCKOWSKI, M. ; JUN, J. ; POROWSKI, S. ; PAKULA, K. ; BARANOWSKI, J. M. ; FOXON, C. T. ; CHENG, T. S.: Lattice parameters of gallium nitride. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), S. 73–75



- [37] AMBACHER, O. ; MAJEWSKI, J. ; MISKYS, C. ; LINK, A. ; HERMANN, M. ; EICKHOFF, M. ; STUTZMANN, M. ; BERNARDINI, F. ; FIORENTINI, V. ; TILAK, V. ; SCHAFF, B. ; EASTMAN, L. F.: Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), S. 3399–3434
- [38] AMBACHER, O. ; FOUTZ, B. ; SMART, J. ; SHEALY, J. R. ; WEIMANN, N. G. ; CHU, K. ; MURPHY, M. ; SIERAKOWSKI, A. J. ; SCHAFF, W. J. ; EASTMAN, L. F. ; DIMITROV, A. J. ; MITCHELL, A. ; STUTZMANN, M.: Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 334–344
- [39] IBBETSON, J. P. ; FINI, P. T. ; NESS, K. D. ; DENBAARS, S. P. ; SPECK, J. S. ; MISHRA, U. K.: Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistors. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 250–252
- [40] HSU, L. ; WALUKIEWICZ, W.: Effects of piezoelectric field on defect formation, charge transfer, and electron transport at GaN/AlGaIn interfaces. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 339–341
- [41] AMBACHER, O. ; CIMALLA, V. ; LEBEDEV, V. ; KITTLER, G. ; BUCHHEIM, C. ; GOLDHAHN, R. ; EICKHOFF, M. ; STUTZMANN, M. ; SCHAFF, W. ; EASTMAN, L. F. ; BERNARDINI, F. ; FIORENTINI, V.: Spontaneous and Piezoelectric Polarization of Group-III-Nitrides - The Physics behind Pyroelectric Polarization Induced Effects Relevance for Device Applications. In: *Sommerschule der Wilhelm und Else Heraeus Stiftung in Magdeburg (Vortrag)* (2001)
- [42] MATSUO, T. ; WISE, K. D.: An integrated field-effect electrode for biopotential recording. In: *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 21 (1974), S. 485–487
- [43] BOUSSE, L. ; MOSTARSHED, S. ; DERSCHOOT, B. van ; ROOIJ, N. F.: Comparison of the hysteresis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pH-sensing insulators. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 17 (1994), S. 157–164
- [44] YATES, D. E. ; LEVINE, s. ; HEALY, T. W.: Site-binding model of the electric double layer at the oxide/water interface. In: *Journal Chemical Society, Faraday Transaction* 70 (1974), S. 1807–1818
- [45] SIU, W. M. ; COBBOLD, R. S. C.: Basic properties of the electrolyte-SiO<sub>2</sub>-Si system: Physical and theoretical aspects. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 26 (1979), S. 1805–1815

- [46] BOUSSE, L. ; DE ROOIJ, N. F. ; BERGVELD, P.: Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 30 (1983), S. 1263–1270
- [47] FUNG, P. W. C. D.and Cheung C. C. D.and Cheung ; KO, W. H.: A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 33 (1986), S. 8–18
- [48] BERGVELD, P. ; SIBBALD, A. ; SVEHLA, G. (Hrsg.): *Analytical and biomedical applications of ion-selective field-effect transistors*. Elsevier Science B.V., 1988
- [49] STEINHOFF, G. ; HERMANN, M. ; SCHAFF, W. j. ; EASTMAN, L. F. ; STUTZMANN, M. ; EICKHOFF, M.: pH response of GaN surfaces its application for pH-sensitive field-effect transistors. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Juli, Nr. 1, S. 177–179
- [50] AMBACHER, O.: Extremely sensitive GaN-based pH-sensors for monitoring of bioreactions. In: *Optics East (Vortrag)* Boston (2005)
- [51] [www.nextnano.de](http://www.nextnano.de); [www.wsi.tum.de/nextnano3](http://www.wsi.tum.de/nextnano3). [www.nextnano.de](http://www.nextnano.de); [www.wsi.tum.de/nextnano3](http://www.wsi.tum.de/nextnano3)
- [52] BIRNER, S. ; HACKENBUCHNER, S. ; SABATHIL, M. ; ZANDLER, G. ; MAJEWSKI, J. A. ; ANDLAUER, T. ; ZIBOLD, T. ; MORSCHL, R. ; TRELLAKUS, A. ; VOGL, P.: Modeling of semiconductor nanostructures with nextnano<sup>3</sup>. In: *Acta Physica Polonia A* 110 (2006), S. 111–124
- [53] HEIN, P.: *Ionensensitive Feldeffekttransistoren - Halbleitertechnologie, Entwurf und Verifikation*. Verlag Shaker, 1994
- [54] AMBACHER, O. ; EICKHOFF, M. ; LINK, A. ; HERMANN, M. ; STUTZMANN, M. ; BERNARDINI, F. ; FIORENTINI, V. ; SMORCHKOVA, Y. ; SPECK, J. ; MISHRA, U. ; SCHAFF, W. ; TILAK, V. ; EASTMAN, L. F.: Electronics and sensors based on pyroelectric AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures Part A: Polarization and Pyroelectronics. In: *physica status solidi (c)* 0 (2003), S. 1878–1907
- [55] EICKHOFF, M. ; SCHALWIG, J. ; STEINHOFF, G. ; WEIDEMANN, O. ; GÖRGENS, L. ; NEUBERGER, R. ; HERMANN, M. ; BAUR, B. ; MÜLLER, G. ; AMBACHER, O. ; STUTZMANN, M.: Electronics and sensors based on pyroelectric AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures Part A: Sensor applications. In: *physica status solidi (c)* 0 (2003), S. 1908–1918
- [56] NEUBERGER, R. ; MÜLLER, G. ; AMBACHER, O. ; STUTZMANN, M.: High-electron-mobility AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> transistors (HEMTs) for fluid monitoring applications. In: *physica status solidi (a)* 185 (2001), S. 85–89
- [57] KITTLER, G.: *Oberflächenmodifizierung von Sensoren für die Nano- und Mikrofluidik*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2003

- [58] KOCAN, M. ; RIZZI, A. ; LÜTH, H. ; KELLER, S. ; MISHRA, U. K.: Surface potential at as-grown GaN(0001) MBE layers. In: *physica status solidi (b)* 234 (2002), S. 773–777
- [59] BAYER, M. ; UHL, C. ; VOGL, P.: Theoretical study of electrolyte gate Al-GaN/GaN field effect transistors. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 033703
- [60] HEALY, T. W. ; WHITE, L. R.: Ionizable surface group models of aqueous interfaces. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 9 (1978), S. 303–345
- [61] MEHANDRU, R. ; LUO, B. ; KANG, B. S. ; KIM, J. ; REN, F. ; PEARTON, S. J. ; PAN, C.-C. ; CHEN, G.-T. ; CHYI, J.-I.: AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT based liquid sensors. In: *Solid-State Electronics* 48 (2004), S. 351–353
- [62] SONG, J. ; LU, W.: Chemically gated AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field effect transistors for polar liquid sensing. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 223503
- [63] PEARTON, S. J. ; KANG, B. S. ; KIM, S. ; REN, F. ; GILA, B. P. ; ABERNATHY, C. R. ; LIN, J. ; CHU, S. N. G.: Ga<sub>N</sub>-based diodes and transistors for chemical , gas, biological and pressure sensing. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), S. R961–R994
- [64] CHANIOTAKIS, N. A. ; ALIFRAGIS, Y. ; KONSTANTINIDIS, G. ; GEORGAKILAS, A.: Gallium nitride-based potentiometric anion sensor. In: *Analytical Chemistry* 76 (2004), S. 5552–5556
- [65] ALIFRAGIS, Y. ; KONSTANTINIDIS, G. ; GEORGAKILAS, A. ; CHANIOTAKIS, N.: Anion selective potentiometric sensor based on gallium nitride crystalline membrane. In: *Electroanalysis* 17 (2005), S. 527–531
- [66] CHANIOTAKIS, N. A. ; ALIFRAGIS, Y. ; GEORGAKILAS, A. ; KONSTANTINIDIS, G.: Ga<sub>N</sub>-based anion selective sensor: Probing the origin of the induced electrochemical potential. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 164103
- [67] KANG, B. S. ; LOUCHE, G. ; DURAN, R. S. ; GNANOU, Y. ; PEARTON, S. J. ; REN, F.: Gateless AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT response to block co-polymers. In: *Solid-State Electronics* 48 (2004), S. 851–854
- [68] BAUR, B. ; STEINHOFF, G. ; HERNANDO, J. ; PURRUCKER, O. ; TANAKA, M. ; NICKEL, B. ; STUTZMANN, M. ; EICKHOFF, M.: Chemical functionalization of Ga<sub>N</sub> and Al<sub>N</sub> surfaces. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 263901
- [69] BAUR, B. ; HOWGATE, J. ; RIBBECK, H.-G. von ; GAWLINA, Y. ; BANDALO, V. ; STEINHOFF, G. ; STUTZMANN, M. ; EICKHOFF, M.: Catalytic activity of enzymes immobilized on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> solution gate field-effect transistors. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 183901

- [70] STEINHOFF, G. ; BAUR, B. ; WROBEL, G. ; INGEBRANDT, S. ; OFFENHÄUSER, A. ; DADGAR, A. ; KROST, A. ; STUTZMANN, M. ; EICKHOFF, M.: Erratum: Recording of cell action potentials with AlGaN/GaN field-effect transistors [Appl. Phys. Lett. 86, 033901 (2005)]. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 019901
- [71] STEINHOFF, G. ; BAUR, B. ; WROBEL, G. ; INGEBRANDT, A. S. O. S. Offenhäuser ; DADGAR, A. ; KROST, A. ; STUTZMANN, M. ; EICKHOFF, M.: Recording of cell action potentials with AlGaN/GaN field-effect transistors. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 033901
- [72] TEISSEYRE, H. ; PERLIN, P. ; SUSKI, T. ; GRZEGORY, I. ; POROWSKI, S. ; JUN, J. ; PIETRASZKO, A. ; MOUSTAKAS, T. D.: Temperature dependence of the energy gap in GaN bulk single crystals and epitaxial layer. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 2429–2434
- [73] ZHANG, W. ; MEYER, B. K.: Growth of GaN quasi-substrates by hydride vapor phase epitaxy. In: *physica status solidi (c)* 0 (2003), S. 1571–1582
- [74] MISKYS, C. R. ; KELLY, M. K. ; AMBACHER, O. ; STUTZMANN, M.: Free-standing GaN-substrates and devices. In: *physica status solidi (c)* 0 (2003), S. 1627–1650
- [75] DOVIDENKO, K. ; OKTYABRSKY, S. ; NARAYAN, J. ; RAZEGHI, M.: Aluminium nitride films on different orientations of sapphire and silicon. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), S. 2439–2445
- [76] GIL, B. (Hrsg.): *Group III Nitride Semiconductor Compounds*. Oxford University Press, 1998
- [77] GOLDBERG, Yu. ; LEVINSHTEIN, M. E. ; RUMYANTSEV, S. L. ; LEVINSHTEIN, M. E. (Hrsg.) ; RUMYANTSEV, S. L. (Hrsg.) ; SHUR, M. S. (Hrsg.): *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons Inc., 2001. – 93–148 S.
- [78] KERN, E. L. ; HAMILL, D. W. ; DEEM, H. W. ; SHEETS, H. D.: In: *Material Research Bulletin* 4 (1969), 25 S.
- [79] PEARTON, S. J. ; ZOLPER, J. C. ; SHUL, R. J. ; REN, F.: GaN: Processing, defects, and devices. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 1–78
- [80] WALLE, C. G. d. ; NEUGEBAUER, J.: First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 3851–3879
- [81] STUTZMANN, M. ; AMBACHER, O. ; EICKHOFF, M. ; KARRER, U. ; LIMA PIMENTA, A. ; NEUBERGER, R. ; SCHALWIG, J. ; DIMITROV, R. ; SCHUCK,

- P. J. ; GROBER, R. D.: Playing with polarity. In: *physica status solidi (b)* 228 (2001), S. 505–512
- [82] ABLE, A.: *Untersuchungen zur metallorganischen Gasphasenepitaxie von Gruppe III Nitriden auf Silizium (111)*, Universität Regensburg, Diss., 2004
- [83] TONISCH, K.: *AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>-Mischkristalle für die Sensorik*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2005
- [84] VISCONTI, P. ; JONES, K. M. ; RESHCHIKOV, M. A. ; CINGOLANI, R. ; MOR-KOC, H.: Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot-wet etching. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 3532–3534
- [85] LEBEDEV, V. ; TONISCH, K. ; NIEBELSCHÜTZ, F. ; CIMALLA, V. ; CENGHER, D. ; CIMALLA, I. ; MAUDER, Ch. ; HAUGUTH, S. ; AMBACHER, O. ; MORALES, F. M. ; LOZANO, J. G. ; GONZÁLEZ: Coalescence aspects of III-nitride epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 054906
- [86] MAROLDT, S.: Persönliche Mitteilung.
- [87] FAY, M. W. ; MOLDOVAN, G. ; BROWN, P. D. ; HARRISON, I. ; BIRBECK, J. C. ; HUGHES, B. T. ; UREN, M. J. ; MARTIN, T.: Structural and electrical characterization of AuTiAlTi/AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ohmic contacts. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 94–100
- [88] BARDWELL, J. A. ; SPROULE, G. I. ; LIU, Y. ; TANG, H. ; WEBB, J. b. ; FRASER, J. ; MARSHALL, P.: Comparison of two different Ti/Al/Ti/Au ohmic metallization schemes for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 20 (2002), S. 1444–1447
- [89] CHEN, J. ; IVEY, D. G. ; BARDWELL, J. ; LIU, Y. ; TANG, H. ; WEBB, J. B.: Microstructural analysis of Ti/Al/Ti/Au ohmic contacts to n-AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20 (2002), S. 1004–1010
- [90] MOTAYED, A. ; BATHE, R. ; WOOD, M. C. ; DIOUF, O. S. ; VISPUTE, R. D. ; NOOR MOHAMMAD, S.: Electrical, thermal, and microstructural characteristics of Ti/Al/Ti/Au multilayer ohmic contacts to n-type Ga<sub>N</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), S. 1087–1094
- [91] MAROLDT, St.: *Charakterisierung elektronischer Eigenschaften niedrigdimensionaler Elektronengase*. Studienarbeit, 2006
- [92] BUCHHEIM, C. ; KITTLER, G. ; CIMALLA, V. ; LEBEDEV, V. ; FISCHER, M. ; KRISCHOK, S. ; YANEV, V. ; HIMMERLICH, M. ; ECKE, G. ; SCHAEFER, J. A. ; AMBACHER, O.: Tuning of surface properties of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> sensors for nano- and picodroplets. In: *IEEE Sensors Journal* 6 (2006), S. 881–886
- [93] CIMALLA, I.: Persönliche Mitteilung.

- [94] LUEBBERS, B.: Persönliche Information.
- [95] AMBACHER, O. ; BRANDT, M. S. ; DIMITROV, R. ; METZGER, T. ; STUTZMANN, M. ; FISCHER, R. A. ; MIEHR, A. ; BERGMAIER, A. ; DOLLINGER, G.: Thermal stability and desorption of group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14 (1996), S. 3532–3542
- [96] OELSSNER, W. ; ZOSEL, J. ; GUTH, U. ; PECHSTEIN, T. ; BABEL, W. ; CONNERY, J. G. ; DEMUTH, C. ; GROTE GANSEY, M. ; VERBURG, J. B.: Encapsulation of ISFET sensor chips. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 105 (2005), S. 104–117
- [97] HERING, E. ; MARTIN, R. ; STOHRER, M.: *Physik für Ingenieure*. Springer-Verlag, 1997
- [98] PAUW, L. J. d.: A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 20 (1958), S. 220–224
- [99] ACCENT OPTICAL TECHNOLOGIES LTD. (Hrsg.): *HL5500PC, Hall Effect Measurement System, Operating Manual, Fa. Accent*. Haxby Road, York YO31 8SD, England: Accent Optical Technologies Ltd.
- [100] SPITZNAS, A.: *GaN-basierende Sensoren für biomedizinische Anwendungen*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2005
- [101] GEITZ, C.: *Reduzierung des Einflusses von Licht auf pH-Messungen mit AlGaIn/GaN-Sensoren*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2007
- [102] HITZEL, F. F.: *Die Rolle von Defekten in hocheffizienten emittierenden InGaIn-basierten Heterostrukturen*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2004
- [103] STOCKER, D. A. ; SCHUBERT, E. F.: Crystallographic wet chemical etching of GaN. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 2654–2656
- [104] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons Ltd., 1981
- [105] SINGH, J.: *Semiconductor Devices - Basic Principles*. John Wiley & Sons Ltd., 2001
- [106] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/index.html>.
- [107] FANG, Z.-Q. ; LOOK, D. C. ; KIM, D. H. ; ADESIDA, I.: Traps in Al-GaN/GaN/SiC heterostructures studied by deep level transient spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 182115

- [108] BEADIE, G. ; RABINOVICH, W. S. ; WICKENDEN, A. E. ; KOLESKE, D. D. ; BINARI, S. C. ; FREITAS JR., J. A.: Persistent photoconductivity in n-type GaN. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), S. 1092–1094
- [109] DANG, X. Z. ; WANG, C. D. ; YU, E. T. ; BOUTROS, K. S. ; REDWING, J. M.: Persistent photoconductivity and defect levels in n-type AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), S. 2745–2747
- [110] HORN, A. ; KATZ, O. ; BAHIR, G. ; SALZMANN, J.: Surface states and persistent photocurrent in a GaN heterostructure field effect transistor. In: *Semiconductor Science and Technology* 21 (2006), S. 933–937
- [111] JOHNSON, C. ; LIN, J. Y. ; JIANG, H. X. ; ASIF KHAN, M. ; SUN, C. J.: Metastability and persistent photoconductivity in Mg-doped p-type GaN. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 1808–1810
- [112] LI, J. Z. ; LIN, J. Y. ; JIANG, H. X. ; SALVADOR, A. ; BOTCHKAREV, A. ; MORKOC, H.: Nature of Mg impurities in GaN. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), S. 1474–1476
- [113] CHEN, H. M. ; CHEN, Y. F. ; LEE, M. C. ; FENG, M. S.: Persistent photoconductivity in n-type GaN. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 899–901
- [114] HIRSCH, M. T. ; WOLK, J. A. ; WALUKIEWICZ, W. ; HALLER, E. E.: Persistent photoconductivity in n-type GaN. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), S. 1098–1100
- [115] QIU, C. H. ; PANKOVE, J. I.: Deep levels and persistent photoconductivity in GaN thin films. In: *Applied Physics Letters* 70 (1997), S. 1983–1985
- [116] REDDY, C. V. ; BALAKRISHNAN, K. ; OKUMURA, H. ; YOSHIDA, S.: The origin of persistent photoconductivity and its relationship with yellow luminescence in molecular beam epitaxy grown undoped GaN. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), S. 244–246
- [117] CHUNG, S. J. ; CHA, O. H. ; KIM, Y. S. ; HONG, C.-H. ; LEE, H. J. ; JEONG, M. S. ; WHITE, J. O. ; SUH, E.-K.: Yellow luminescence and persistent photoconductivity of undoped n-type GaN. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), S. 5454–5459
- [118] CAI, S. ; PARISH, G. ; DELL, J. M. ; NENER, B. D.: Contribution of hole trap to persistent photoconductivity in n-type GaN. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), S. 1019–1023
- [119] SALIS, M. ; ANEDDA, A. ; QUARATI, F. ; BLUE, A. J. ; CUNNINGHAM, W.: Photocurrent in epitaxial GaN. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 033709

- [120] XU, J. ; YOU, D. ; TANG, Y. ; KANG, Y. ; LI, X. ; LI, X. ; GONG, H.: Electric-field effects on persistent photoconductivity in undoped n-type epitaxial GaN. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 072106
- [121] POTI, B. ; PASSASEO, A. ; LOMASCOLO, M. ; CINGOLANI, R. ; DE VITTORIO, M.: Persistent photocurrent spectroscopy of GaN metal-semiconductor-metal photodetectors on long time scale. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 6083–6085
- [122] KATZ, O. ; BAHIR, G. ; SALZMAN, J.: Persistent photocurrent and surface trapping in GaN schottky ultraviolet detectors. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), S. 4092–4094
- [123] LI, J. Z. ; LIN, J. Y. ; JIANG, H. X. ; ASIF KHAN, M. ; CHEN, Q.: Persistent photoconductivity in a two-dimensional electron gas system formed by an AlGaIn/GaN heterostructure. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 1227–1230
- [124] LIN, T. Y. ; CHEN, H. M. ; TSAI, M. S. ; CHEN, Y. F. ; FANG, F. F. ; LIN, C. F. ; CHI, G. C.: Two-dimensional electron gas and persistent photoconductivity in AlGaIn/GaN heterostructures. In: *Physical Review B* 58 (1998), S. 13793–13798
- [125] ELHAMRI, S. ; SAXLER, A. ; MITCHEL, W. C. ; ELSASS, C. R. ; SMORCHOVA, I. P. ; HEYING, B. ; HAUS, E. ; FINI, P. ; IBBETSON, J. P. ; KELLER, S. ; PETROFF, P. M. ; DENBAARS, U. K. S. P. Mishra M. S. P. Mishra ; SPECK, J. S.: Persistent Photoconductivity study in a high electron mobility AlGaIn/GaN heterostructure. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 6583–6588
- [126] WILLIAMS, G. ; WATTS, D. C.: Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. In: *Transaction of the Faraday Society* 60 (1970), S. 80–85
- [127] VETURY, R. ; ZHANG, N. Q. ; KELLER, S. ; MISHRA, U. K.: The impact of surface states on the DC and RF characteristics of AlGaIn/GaN HFETs. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 48 (2001), S. 560–566
- [128] KOLEY, G. ; TILAK, V. ; EASTMAN, L. F. ; SPENCER, M. G.: Slow transients observed in AlGaIn/GaN HFETs: effects of  $SiN_x$  passivation and UV illumination. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 50 (2003), S. 886–893
- [129] KOLEY, G. ; CHA, H.-J. ; THOMAS, C. I. ; SPENCER, M. G.: Laser-induced surface potential transients observed in III-nitride heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 2282–2284
- [130] ARMSTRONG, A. ; AREHART, A. R. ; MORAN, B. ; DENBAARS, S. P. ; MISHRA, U. K. ; SPECK, J. S. ; RINGEL, S. A.: Impact of carbon on trap



- states in n-type GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), S. 374–376
- [131] MOORE, W. J. ; FREITAS JR., J. A. ; BRAGA, G. C. B. ; MOLNAR, R. J. ; LEE, S. K. ; LEE, K. Y. ; SONG, I. J.: Identification of Si and O donors in hydride-vapor-phase epitaxial GaN. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 2570–2572
- [132] WRIGHT, A. F.: Substitutional and interstitial oxygen in wurzite GaN. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 103531
- [133] WALLE, C. G. d.: DX-center formation in wurzite and zinc-blende AlGa<sub>N</sub>. In: *Physical Review B* 57 (1998), S. 2033–2036
- [134] GOETZ, W. ; JOHNSON, N. M. ; CHEN, C. ; LIU, H. ; KUO, C. ; IMLER, W.: Activation energies of Si donors in GaN. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 3144–3146
- [135] MCCLUSKEY, M. D. ; JOHNSON, N. M. ; WALLE, C. G. d. ; BOUR, D. P. ; KNEISSL, M.: Metastability of oxygen donors in AlGa<sub>N</sub>. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), S. 4008–4011
- [136] OGINO, T. ; AOKI, M.: Mechanism of Yellow Luminescence in GaN. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 19 (1980), S. 2395–2405
- [137] GLASER, E. R. ; KENNEDY, T. A. ; DOVERSPIKE, K. ; ROWLAND, L. B. ; GASKILL, D. K. ; FREITAS JR., J. A. ; ASIF KAHN, M. ; OLSON, D. T. ; KUZINA, J. N. ; WICKENDEN, D. K.: Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition. In: *Physical Review B* 51 (1995), S. 13326–13336
- [138] SEIFERT, O.: *Photoleitfähigkeit in dünnen GaN- und AlGa<sub>N</sub>-Schichten*, Universität Oldenburg, Diss., 1999
- [139] CHADI, D. J. ; CHANG, K. J.: Energetics of DX-center formation in GaAs and AlGaAs-alloys. In: *Physical Review B* 39 (1989), S. 10063–10074
- [140] NOH, S. K. ; LEE, C.-R. ; PARK, S. E. ; LEE, I.-H. ; CHOI, I.-H. ; SON, S. J. ; LIM, K. Y. ; LEE, H. J.: Doping characteristics of Si-doped n-GaN epilayers grown by low-pressure metal-organic chemical-vapor deposition. In: *Journal of the Korean Physical Society* 32 (1998), S. 851–856
- [141] LIN, Y.-J. ; LEE, C.-T. ; CHANG, H.-C.: Changes in activation energies of donors and carrier concentration in Si-doped n-type GaN due to (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> treatment. In: *Semiconductor Science and Technology* 21 (2006), S. 1167–1171
- [142] STAMPFL, C. ; WALLE, C. G. d.: Doping of AlGa<sub>N</sub>. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), S. 459–461

- [143] SKIERBISZEWSKI, C. ; SUSKI, T. ; LESZCZYNSKI, M. ; SHIN, M. ; SKOWRONSKI, M. ; BREMSER, M. D. ; DAVIS, R. F.: Evidence for localized Si-donor state and its metastable properties in AlGa<sub>N</sub>. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 3833–3835
- [144] PANDEY, A. ; BENJAMIN, S. ; SOCCOL, C. R. ; NIGAM, P. ; KRIEGER, N. ; SOCCOL, V. T.: The realm of microbial lipases in biotechnology. In: *Biotechnology and Applied Biochemistry* 29 (1999), S. 119–131
- [145] NELSON, D. L. ; COX, M. M.: *Lehninger Biochemie*. Springer-Verlag, 2001
- [146] JAEGER, K.-E. ; REETZ, M. T.: Microbial lipases from versatile tools for biotechnology. In: *Tibtech* 16 (1998), S. 396–403
- [147] JAEGER, K.-E. ; EGGERT, T.: Lipases for biotechnology. In: *Current Opinion in Biotechnology* 13 (2002), S. 390–397
- [148] LUEBBERS, B. ; KITTLER, G. ; CIMALLA, V. ; GEBINOVA, M. ; BUCHHEIM, C. ; WEGENER, D. ; AMBACHER, O.: Setup for colorimetric measurements of aqueous micro- and nanoliter droplets. In: *51. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, Verl. ISLE*, 2006
- [149] COMTE, P. A. ; JANATA, J.: A field effect transistor as a solid-state reference electrode. In: *Analytica Chimica Acta* 101 (1978), S. 247–252
- [150] CIMALLA, I. ; WILL, F. ; TONISCH, K. ; NIEBELSCHÜTZ, M. ; CIMALLA, V. ; LEBEDEV, V. ; KITTLER, G. ; HIMMERLICH, M. ; KRISCHOK, S. ; SCHAEFER, J. A. ; GEBINOVA, M. ; SCHOBER, A. ; FRIEDRICH, T. ; AMBACHER, O.: AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> biosensor - effect of device processing steps on the surface properties and biocompatibility. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 123 (2007), S. 740–748

# Thesen

1. Oberflächen GaN-basierter Ionen-sensitiver Feldeffekttransistoren (ISFETs) sind gegenüber konventionellen Si-basierten ISFETs chemisch stabiler und damit ein alternatives Materialsystem für biologische und biochemische Sensorapplikationen in Wissenschaft und Industrie.
2. Licht-induzierte Driften mit großen Zeitkonstanten ( $\tau > 1000$  s) stören das Sensorsignal der GaN-basierten pH-Sensoren bei wechselnden Beleuchtungsverhältnissen, wie sie in industriellen Applikationen auftreten.
3. MOCVD-gewachsene Sensorstrukturen haben eine größere licht-induzierte Drift als MBE-gewachsene.
4. Eine Si-Dotierung knapp unterhalb der Grenzfläche zwischen AlGaN und GaN kann die Drift reduzieren.
5. Der Einsatz einer gleichsinnigen Halbbrücke (Messbrücke) aus vier Sensorelementen oder einer Differenzschaltung eines passivierten und eines aktiven pH-Sensors können eine Reduzierung der Drift bewirken.
6. Die Reduzierung der Drift kann durch eine Beleuchtung des pH-Sensors mit einer LED im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 460 nm erfolgen.
7. Die Kombination einer Differenzschaltung mit einer Bias-Beleuchtung wird die Drift am effektivsten reduzieren.
8. Für labortechnische Anwendungen im pH-Bereich von pH 4 bis 10 sind Passivierungen mit Polyimid bzw. Glasuren geeignet.
9. Es gibt keine CIP-beständige Dickschicht-Passivierung mit einer Sintertemperatur unter 850 °C.
10. Eine Verkapselung bzw. Häusung des pH-Sensors bietet die beste Möglichkeit eines CIP-beständigen Messsystems.
11. Die Reduzierung der Drift eröffnet neue Einsatzgebiete für kombinierte optische und elektrische Messungen mit den pH-Sensoren, z. B. bei der Durchführung von Absorptions- oder Transmissionsmessungen.

# Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Benedikt Lübbers – Sensor- und Passivierungscharakterisierung
2. Clemens Geitz – Messung von Brücken- und Differenzschaltungen, Untersuchung der Bias-Beleuchtung
3. Katharina Lilienthal – Selektivitäts-Charakterisierung

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Dipl.-Ing. Gabriel Kittler

Ilmenau, 30.06.2007