

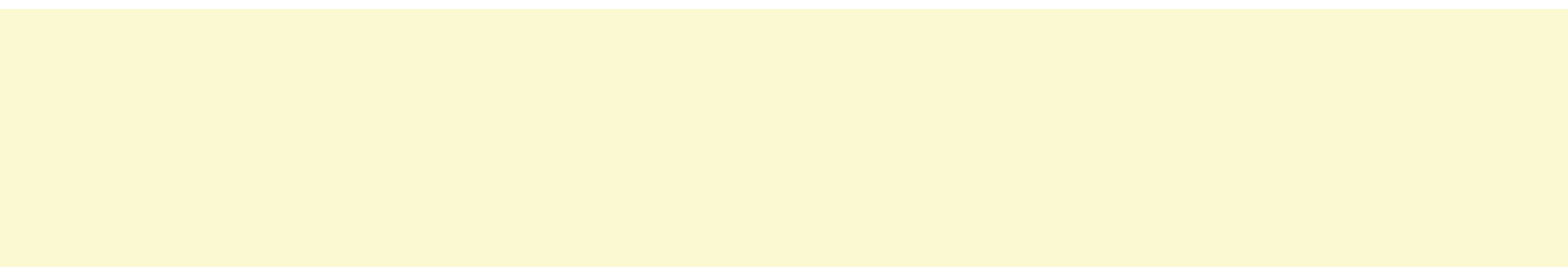


Forschungsergebnisse

Optische Technologien

der Baden-Württemberg Stiftung gGmbH

Nitridische Nanostrukturen
für optisch auslesbare Sensoranwendungen



Nitridische Nanostrukturen für optisch auslesbare Sensoranwendungen

Elektronische und optoelektronische Bauteile basierend auf dem piezoelektrischen Verbindungshalbleiter Galliumnitrid (GaN) haben in den vergangenen Jahrzehnten eine beachtliche Erfolgsgeschichte erlebt. Im Jahr 2014 wurden die Forscher, die diese Entwicklung möglich gemacht haben, für ihre bahnbrechenden Arbeiten zu hocheffizienten blauen und grünen LEDs mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [1].

Seit einigen Jahren wird darüber hinaus zunehmend auch an Anwendungen von GaN in der chemischen Sensorik geforscht [2,3]. Auf Grund der großen Stabilität von GaN gegenüber aggressiver chemischer Umgebung kann diesem Materialsystem eine ausgezeichnete Biokompatibilität bescheinigt werden [4], und zudem weist es auch herausragende Temperaturstabilität auf. Miniaturisierte chemische Sensoren basieren aktuell überwiegend auf elektrisch auslesbaren makroskopischen Schottky-Dioden oder Transistoren [5]. Im Fokus der Forschung stehen jedoch zunehmend auch Halbleiter-Nanostrukturen, insbesondere GaN-Nanosäulen und -Nanodrähte [3].

Nanostrukturen zeichnen sich unter anderem durch ihre sehr hohe Sensitivität und sehr kurzen Ansprechzeiten aus. Im Gegensatz zu makroskopischen Sensorstrukturen werden nur geringste Mengen an Halbleiter-Materialien benötigt. Gas- und Biomoleküle können auf der Oberfläche der Halbleiter-Nanostrukturen adsorbieren und so durch ihre Polarisierungseigenschaften über Coulomb-Wechselwirkung die oberflächennahe Bandstruktur des Halbleiters ändern. Im n-dotierten Halbleiter kann durch Beeinflussung der oberflächennahen Verarmungszone, d.h. einer Zone mit sehr geringer Ladungsträgerdichte, die elektrische Leitfähigkeit verändert werden, was

insbesondere beim elektrischen Auslesen von Halbleiter-Nanosäulen als Sensorsignal genutzt werden kann [6]. Die zuverlässige elektrische Kontaktierung solcher Nanostrukturen erfordert jedoch meist eine sehr aufwändige Prozessierung. Die Kontakte müssen anschließend elektrisch passiviert werden, um z.B. Leckströme in wässriger Lösung auszuschließen. Zudem besitzen die Kontakte nur eine eingeschränkte Stabilität unter chemisch aggressiver Umgebung.

Bei Halbleitern mit direkter Bandlücke bietet es sich als Alternative an, das Sensorsignal rein optisch auszulesen, was seit einigen Jahren immer intensiver verfolgt wird [3]. Halbleiter-Nanostrukturen können somit deutlich ein-

facher in sensorische Anwendungen integriert und „aus der Ferne“ berührungslos optisch ausgelesen werden.

Unser Ansatz

Im Projekt „Nitridische Nanosäulen für optisch auslesbare Sensoranwendungen“ (ONS), finanziert durch die Baden-Württemberg Stiftung, wurden optisch auslesbare GaN-Nanostrukturen als Signalwandler in der chemischen und biochemischen Sensorik studiert. Als Sensorsignal dient die Photolumineszenz, d.h. die Laserangeregte Lichtemission von oberflächennahen Indiumgalliumnitrid (InGaN) Quantenfilmen (Abb. 1).

Quantenfilme sind Schichten mit wenigen Nanometer Dicke, in denen

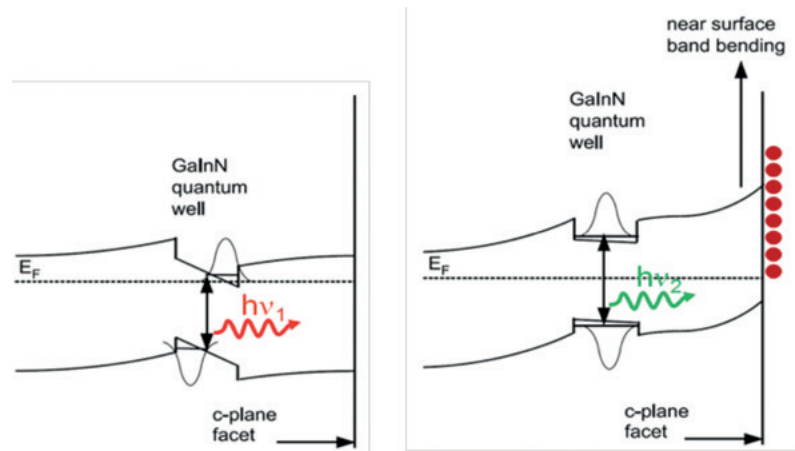


Abb. 1: Bandstruktur einer GaN-Probe mit einem oberflächennahen GaInN-Quantenfilm. Durch Adsorbate an der Oberfläche werden die spektroskopischen Eigenschaften des Quantenfilms beeinflusst (siehe Text), so dass sich Intensität und Wellenlänge des Photolumineszenz-Signals ändern

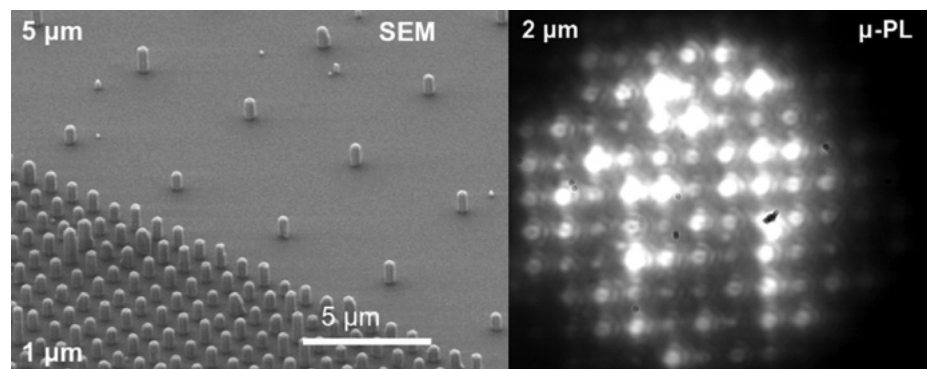


Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellten InGaN-Sensorstrukturen (links) und gemessene Mikrophotolumineszenz (rechts)

freie Ladungsträger gebunden werden können, und die durch Laser-Anregung zu einer Lichtemission mit durch das Kristall-Wachstum einstellbarer Wellenlänge angeregt werden können. Adsorbate an der Halbleiter-Oberfläche beeinflussen das oberflächennahe elektrische Feld und damit die Verkipfung der Quantenfilm-Bandstruktur. Neben der Photolumineszenz-Intensität wird durch den sogenannten „quantum confined“ Stark-Effekt (QCSE) auch die Emissionswellenlänge der Quantenfilm-Photolumineszenz beeinflusst. Während die Photolumineszenz-Intensität auch durch andere Effekte, wie z.B. die Lichtabsorption durch unterschiedlich dicke Oberflächen-Anlagerungen verändert wird, wird die spektrale Verschiebung der Quantenfilm-Photolumineszenz weit weniger durch solche parasitäre Effekte gestört und nur durch die Oberflächennahen Molekülschichten beeinflusst. Ein kombiniertes Auslesen von Photolumineszenz-Intensität und Wellenlänge könnte somit chemische Sensoren mit deutlich besserer Selektivität ermöglichen.

Optische Sensorik basierend auf Mikro-photolumineszenz-Spektroskopie

Im Rahmen des ONS-Projektes wurden planare und mikroskopische dreidimensionale InGaN-Sensorstrukturen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt und auf ihre sensorischen Eigenschaften untersucht. Insbesondere wurden geordnete Nanosäulen-Arrays auf nanolithographisch strukturierten Saphir-Substraten realisiert (Abb. 2). Bei genügend großem lateralem Abstand der Nanosäulen von einigen Mikrometern können sie über geeignete Optik gezielt individuell ausgelesen werden. Die Licht-emittierende Schicht wird durch InGaN-Quantenfilme gebildet, welche koaxial auf den nichtpolaren Seitenfacetten der GaN-

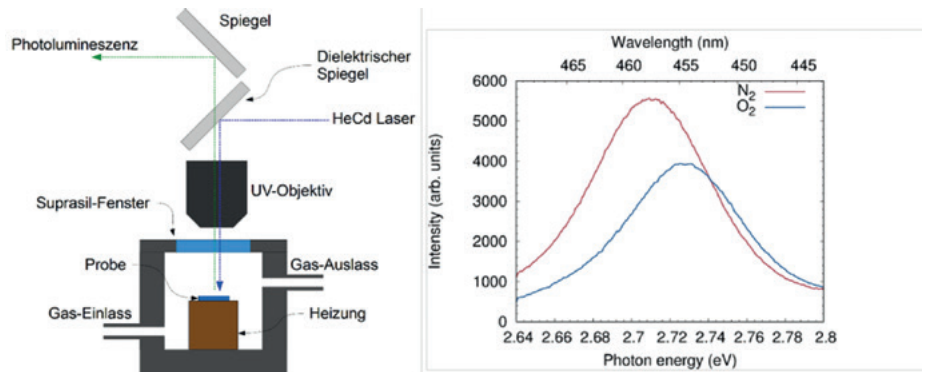


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Mikro-photolumineszenz-Messplatzes zur ortsaufgelösten Detektion des optischen Sensorsignals (links). Je nach Gasatmosphäre ist sowohl eine Änderung der Intensität als auch eine spektrale Verschiebung der Quantenfilm-Emission messbar (rechts). Gezeigt ist ein Photolumineszenz-Spektrum einer planaren Quantenfilmstruktur mit HRP-modifizierter Oberfläche bei Sauerstoff- und Stickstoff-Umgebung (© 2016 IEEE. Mit Genehmigung übernommen aus [8])

Nanosäulen realisiert sind und mit Adsorbaten wechselwirken.

Zur lokal aufgelösten Analyse wurde ein Mikro-photolumineszenz-Messplatz mit einer Ortsauflösung von etwa 2 µm realisiert. Hiermit ist eine kontinuierliche Erfassung von Photolumineszenz-Spektren bei rechnergesteuert wechselnder Gasatmosphäre möglich (Abb. 3). Als „proof of concept“ wurden im Projekt zunächst vor allem Sensorstrukturen für die Gase Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff untersucht. Grundsätzlich kommen jedoch alle reduzierenden beziehungsweise oxidierenden Gase in Frage. Außerdem lassen sich hiermit auch Biomoleküle detektieren.

Erste Untersuchungen für biosensorische Anwendungen wurden bei uns

mit den Biomolekülen Humanalbumin (HSA), Meerrettichperoxidase (HRP) und dem Eisenspeichermolekül Ferritin (s.u.) durchgeführt. Im Bereich der Biosensorik wird bisher oftmals auf Verfahren zurückgegriffen, bei denen das zu detektierende Molekül mit einem Fluoreszenz-Marker versehen wird. Dies hat den Nachteil, dass die Fluoreszenzmarkierung der Biomoleküle unter intensiver Laserbestrahlung verblassen kann [7]. Die in diesem Projekt angewendeten InGaN-Quantenfilme bieten dagegen ein deutlich stabileres Photolumineszenz-Signal, und zudem können auch Moleküle ohne vorherige Fluoreszenz-Markierung detektiert werden.

Beispielhafte Ergebnisse

Neben der Untersuchung von substratgebundenen Nanosäulen-Ensembles

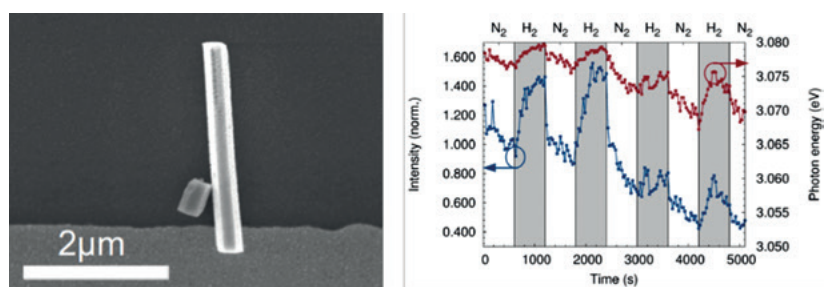


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung einer einzelnen separierten InGaN-Nanosäule (link). Entsprechende Sensorik-Messung beim Wechsel zwischen Stickstoff- und Formiergas-Umgebung (5% Wasserstoff in Stickstoff) bei einer Temperatur von 100 °C [8]

haben wir Nanosäulen vom Substrat separiert, um diese individuell gezielt optisch, strukturell und sensorisch analysieren zu können. Selbst solche einzelne Nanosäulen zeigen deutliche Änderungen in der Photolumineszenz-Intensität bei Wechsel zwischen Stickstoff und Formiergas (5% Wasserstoff in Stickstoff), während die spektrale Änderung eher gering ist (Abb. 4).

Vergleichsmessungen wurden mit sogenannten „polaren“, d.h. entlang der hexagonalen Hauptsymmetrieachse oberflächennah abgeschiedenen InGaN-Quantenfilmen auf ebenen GaN-Pufferschichten durchgeführt. Diese reagieren aufgrund ihrer Ausrichtung besonders empfindlich auf elektrische Umlade-Vorgänge an der nahen Oberfläche. Im Vergleich zu den nicht-po-

polaren Quantenfilmen auf den Seitenfacetten von GaN-Nanosäulen besitzen polare Quantenfilme ein dominantes piezoelektrisches Feld im InGaN-Quantenfilm. In polaren Quantenfilmen ist die Bandstruktur selbst ohne Einfluss der Oberflächen-Bandverbiegung bereits „vorverkippt“.

Simulationen und Experimente zeigen, dass solche polare InGaN-Quantenfilme deutlich sensitiver bezüglich ihrer Emissionswellenlänge auf verschiedene Adsorbate reagieren. Für diese Anordnung konnten tatsächlich signifikante spektrale Verschiebungen der Quantenfilm-Photolumineszenz beim Wechsel zwischen unterschiedlichen Gasen beobachtet werden, die sich zudem durch eine Modifikation der Oberfläche weiter verstärken ließen (Abb. 5 und Abb. 6).

Um gezielt kleinste Gasmengen analysieren zu können, wurden im Rahmen des ONS-Projektes auch mikrofluidische Kanäle mit integrierten InGaN-Sensorstrukturen hergestellt und sensorisch untersucht. Auch hier konnten deutliche Änderungen des Photolumineszenz-Spektrums von polaren InGaN-Quantenfilmen beim Wechsel zwischen Stickstoff und Sauerstoff beobachtet werden (Abb. 7).

Wie bereits erwähnt, haben wir auch die Detektionsmöglichkeit von Ferritin mit unseren Sensorstrukturen untersucht. Ferritin wird bei Säugetieren als Eisenspeichermolekül verwendet, wobei ein Molekül bis zu ca. 4000 Eisenatome transportieren kann. Das Eisenfreie Molekül Apoferritin ist mit herkömmlicher Analytik nur schwer von Ferritin unterscheidbar. In unseren Experimenten konnten wir einen signifikanten Unterschied sowohl in der Intensität als auch der Wellenlänge der Photolumineszenz beobachten beim Vergleich von Sensorflächen, auf die

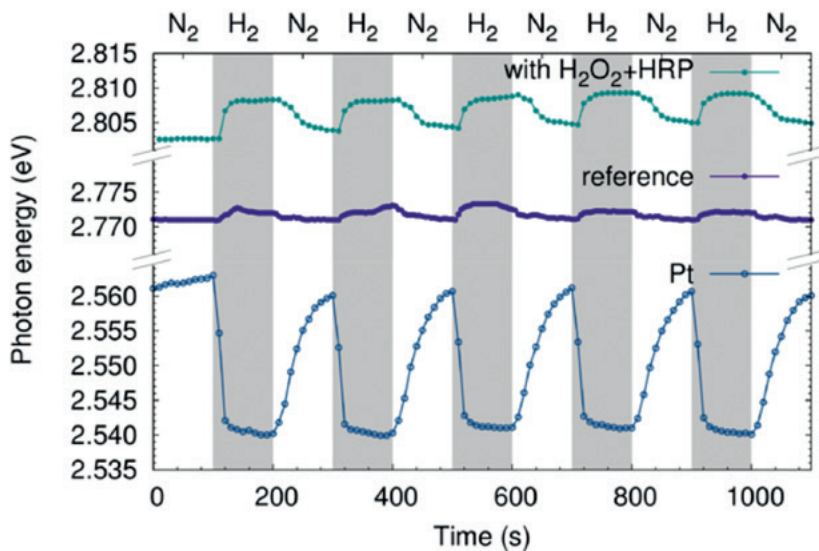


Abb. 5: Sensorik-Messungen (Formiergas) an planaren InGaN-Quantenfilmen mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation. Durch den Einsatz von Platin als Katalysator auf der Oberfläche der Strukturen kann die Sensitivität hinsichtlich der Wellenlängenverschiebung bzw. Photonenenergie deutlich verbessert werden (© 2016 IEEE. Mit Genehmigung übernommen aus [8])

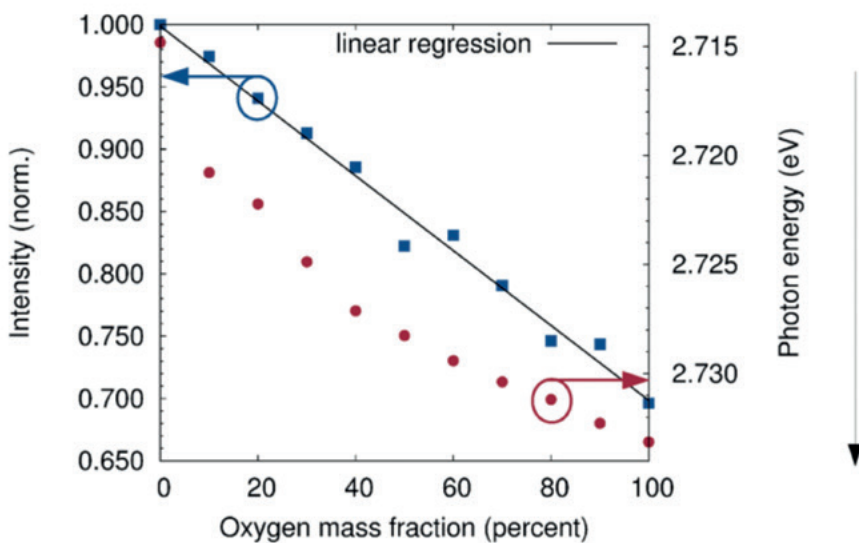


Abb. 6: Änderung des Sensorsignals in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration. Sowohl die Intensität also auch die Energie der Photolumineszenz zeigen ein lineares Verhalten gegenüber der Sauerstoffkonzentration (© 2016 IEEE. Mit Genehmigung übernommen aus [8])

entweder Ferritin oder Apoferritin aufgebracht wurde (Abb. 8).

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projekts wurden erfolgreich nitridische Halbleiter-Nanostrukturen als Signalwandler für die chemische Sensorik realisiert und spektroskopisch untersucht. Im Gegensatz zum bisher meist untersuchten elektrischen Auslesen wird in dem vorgestellten Sensorprinzip die Photolumineszenz von InGaN-Quantenfilmen als optisches Sensorsignal genutzt. Durch den QCSE wird neben der Intensität auch die Emissionswellenlänge der Quantenfilm-Photolumineszenz durch Adsorbate beziehungsweise Biomoleküle auf der Halbleiter-Oberfläche beeinflusst. Durch ein gezieltes paralleles optisches Auslesen von Quantenfilm-Oberflächen mit unterschiedlicher Polarität beziehungsweise Oberflächenmodifikation könnten somit neue chemische Sensoren entwickelt werden, was bei uns im Anschlussprojekt „Intelligente optoelektronische Biosensoren“, ebenfalls finanziert von der Baden-Württemberg Stiftung, untersucht wird.

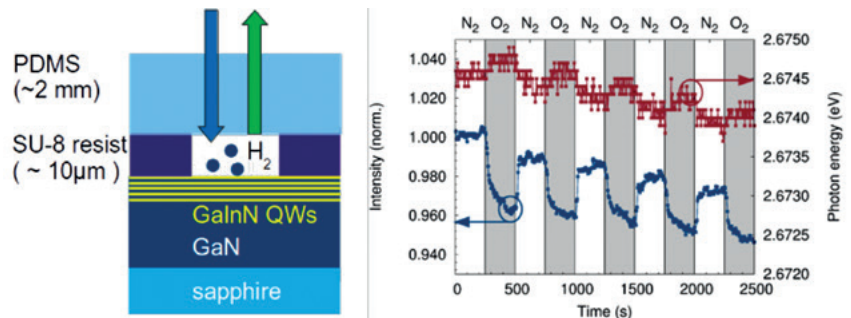


Abb. 7: Schematische Darstellung eines mikrofluidischen Kanals auf einer planaren Sensorstruktur (links). Entsprechende Sensorik-Messung bei mehrmaligem Wechsel von Stickstoff zu Sauerstoff (rechts) (© 2016 IEEE. Mit Genehmigung übernommen aus [8]).

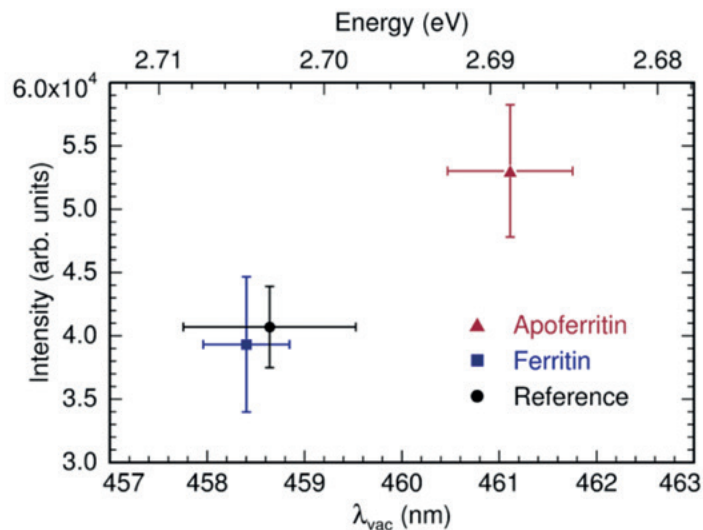


Abb. 8: Ergebnisse der Sensorik mit Apoferritin und Ferritin. Während das mit Eisen beladene Ferritin keine Änderung in der Photolumineszenz hervorruft, ist bei der Messung mit Apoferritin (keine Eisenbeladung) eine deutliche Verschiebung der Wellenlänge erkennbar (© 2016 IEEE. Mit Genehmigung übernommen aus [8]).

Literatur

[1] S. Nakamura, „Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes (Nobel Lecture)“, Ann. Phys. (Berlin) 527, 335–349, 2015.
 [2] F. Ren und S. Pearton, „Recent advances in wide bandgap semiconductor-based gas sensors“, in Semiconductor Gas Sensors, R. Jaaniso und O. Tan (Hrsg.), Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013.
 [3] J. Teubert, S. Paul, A. Helwig, G. Müller und M. Eickhoff, „Group III-Nitride Chemical Nanosensors with Optical Readout“, in Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, C.D. Kohl und T. Wagner (Hrsg.), Bd. 15, 311–338, Springer Berlin Heidelberg, 2014.
 [4] N. Chaniotakis und N. Sofikiti, „Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review“, Anal Chim Acta 615, 1–9, 2008.
 [5] S.J. Pearton, B.S. Kang, S. Kim, F. Ren, B.P. Gila, C.R. Abernathy, J. Lin und S.N.G. Chu, „GaN-based diodes and transistors for che-

mical, gas, biological and pressure sensing“, J. Phys. Condens. Matter 16, R961–R994, 2004.
 [6] A. Patsha, P. Sahoo, S. Amirthapandian, A.K. Prasad, A. Das, A.K. Tyagi, M.A. Cotta und S. Dhara, „Localized charge transfer process and surface band bending in methane sensing by GaN nanowires“, J. Phys. Chem. C 119, 21251–21260, 2015.
 [7] J.R. Heath und M.E. Davis, „Nanotechnology and cancer“, Annu. Rev. Med. 59, 251–265, 2008.
 [8] D. Heinz, F. Huber, M. Spiess, M. Asad, L. Wu, O. Rettig, D. Wu, B. Neuschl, S. Bauer, Y. Wu, S. Chakraborty, N. Hübner, S. Strehle, T. Weil, K. Thonke und F. Scholz, „GaInN Quantum Wells as Optochemical Transducers for Chemical Sensors and Biosensors“, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. (akzeptiertes Manuskript, online verfügbar) doi: 0.1109/JSTQE.2016.2617818.

Kontakt

Prof. Dr. Ferdinand Scholz
 Universität Ulm
 Institut für Optoelektronik
 Albert-Einstein-Allee 45
 89069 Ulm
 Tel.: 0731 50-26052
 ferdinand.scholz@uni-ulm.de

apl. Prof. Dr. Klaus Thonke
 Universität Ulm
 Institut für Quantenmaterie/
 Gruppe Halbleiterphysik
 Albert-Einstein-Allee 45
 89069 Ulm
 Tel.: 0731 50-26131
 klaus.thonke@uni-ulm.de