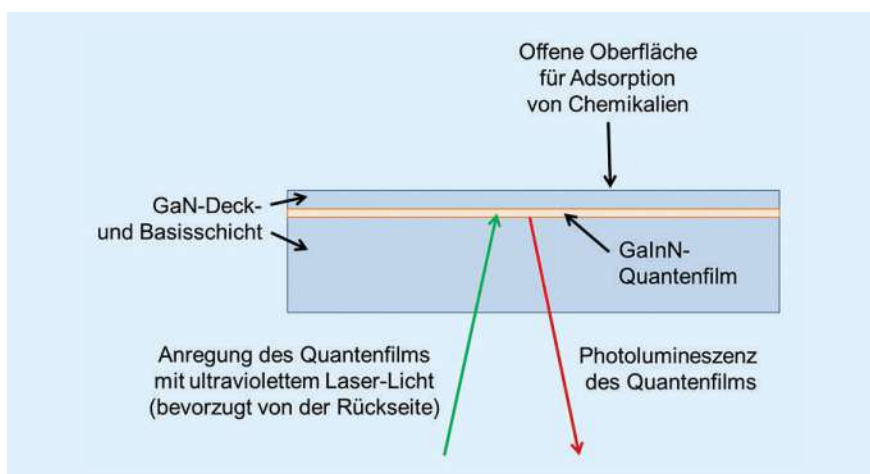


# Sensitiv und selektiv

## Optische Gas- und Biosensorik mit Halbleiter-Heterostrukturen

Die Detektion unterschiedlicher Gase oder auch Bio-Moleküle mit Halbleitersensoren steht zur Zeit im Fokus vieler Forschungsanstrengungen. Mit solchen Sensoren soll eine einfache Detektion einer Vielzahl von Chemikalien ermöglicht werden, ohne dass komplexe Labor-Untersuchungen erforderlich sind.

FERDINAND SCHOLZ\*, KLAUS THONKE\*\* & TANJA WEIL\*\*\*



Bilder: Universität Ulm

Bandstruktur eines Halbleiters und an der Oberfläche adsorbierten Stoffen ein Sensorprinzip verwirklichen lässt.

### Das Prinzip des Feldeffekttransistors

Ein typischer Ansatz für eine solche Sensorik wird mit dem so genannten ChemFET verfolgt: bei einem Feldeffekttransistor (FET), der die Basis unserer modernen integrierten Elektronik bildet, wird der Stromfluss zwischen zwei Elektroden (Source und Drain) durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an einer dritten Steuer-Elektrode dazwischen (Gate) kontrolliert. Wenn man statt der Gate-Elektrode die Halbleiterfläche unbedeckt lässt, so kann der Stromfluss auch beeinflusst werden durch Adsorbate, also der Adsorption von unterschiedlichen Stoffen auf dieser Fläche. Ein Nachteil dieser Lösung ist, dass zur Messung des Sensorsignals, des elektrischen Stroms, elektrische Kontakte notwendig sind. Solche Kontakte sind meist sehr empfindlich gegenüber aggressiven Chemikalien.

Deshalb beschäftigen sich die vorgestellten Arbeiten mit einem ähnlichen Sensorprinzip, das allerdings ohne elektrische Kontakte auskommt. Zudem werden hier Halbleiter-Strukturen basierend auf Gallium-Nitrid (GaN) verwendet, einer Halbleiterfamilie, die heute neben Silizium die größte Bedeutung hat aufgrund ihres Einsatzes in jenen hocheffizienten kurzweiligen und weißen Leuchtdioden, die in den letzten Jahren die Beleuchtungstechnologie revolutioniert haben. Dieses Halbleitermaterial ist chemisch und thermisch extrem stabil, sodass keine kritische Wechselwirkung mit den zu detektierenden Stoffen zu befürchten ist, insbesondere auch hinsichtlich Anwen-

### 1 Funktionsprinzip des optisch auslesbaren chemischen Sensors

In der Umweltanalytik, aber auch bei der medizinischen Diagnostik, steht oft die Frage im Raum, welche spezifischen Gase in einem Gasgemisch vertreten sind. Auch die Analyse gelöster Stoffe in Flüssigkeiten oder der direkte Nachweis von biologisch relevanten Molekülen wie zum Beispiel Proteinen ist oftmals erforderlich, um chemische Prozesse zu steuern, Umweltgefahren zu erkennen oder medizinische Fragestellungen zu bearbeiten. Heutzutage erfordern solche Analysen in den meisten Fällen recht aufwändige Laboruntersuchungen unter Inanspruchnahme komplexer und teurer Ana-

lyse-Apparaturen. Seit einiger Zeit gibt es allerdings viele Arbeiten, um solche Probleme mit einfachen Halbleiterbauelementen zu lösen. Diese sollen möglichst nicht viel komplizierter sein als ein Transistor oder eine Leuchtdiode. Sie sollten möglichst billig in der Herstellung sein und mit kleinsten Mengen der zu untersuchenden Substanzen auskommen. Generell haben solche Sensoren drei wesentliche Aufgaben zu erfüllen: Sie sollten eine geringe Nachweisgrenze besitzen (Sensitivität), die im Fokus stehende Chemikalie eindeutig ohne Querempfindlichkeit erkennen (Selektivität) und schließlich diese Ergebnisse reproduzierbar über einen langen Zeitraum liefern.

Diese drei Kernfragen stellen allerdings nach wie vor große Herausforderungen für solch einfache halbleiterbasierte Sensoren dar. Nicht zuletzt deshalb werden weltweit recht unterschiedliche Ansätze verfolgt. Im vorliegenden Artikel wird vorgestellt, wie sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen der elektronischen

\* PROF. DR. F. SCHOLZ:

Institut für Optoelektronik, Universität Ulm,  
89081 Ulm, Tel. +49-731-50-26050

\*\* APL. PROF. DR. K. THONKE:

Institut für Quantenmaterie / Gruppe  
Halbleiterphysik, Universität Ulm, 89081 Ulm

\*\*\* PROF. DR. T. WEIL:

Institut für Organische Chemie III,  
Universität Ulm, 89081 Ulm

dungen in biologischer Umgebung; man kann deshalb ohne weiteres von Bio-Kompatibilität sprechen.

### Selektiver Biosensor mit Quantenfilm

Kern dieses Funktionsprinzips ist eine dünne Schicht aus Gallium-Indium-Nitrid von wenigen Nanometern, ein so genannter GaInN-Quantenfilm, eingebettet in eine einige Mikrometer dicke GaN-Schicht nahe der Oberfläche der Struktur (s. Abb. 1). In einer konventionellen Leuchtdiode werden solche Quantenfilme über einen elektrischen Strom mit Ladungsträgern angeregt und führen zu einer Lichtemission, deren Wellenlänge von den Bandstruktur-Details des Quantenfilms abhängt. Bei dem Sensorprinzip erfolgt die Anregung mit Ladungsträgern optisch, also durch Einstrahlung mit einem Laser, was technisch sehr einfach und vor allem berührungslos möglich ist. Als Konsequenz strahlt auch dieser Quantenfilm sehr charakteristisches Licht ab (Photolumineszenz), das hinsichtlich Wellenlänge und Intensität analysiert werden kann.

Wie in Abbildung 2 erklärt, hängen die Emissionsparameter von der so genannten Bandverbiegung nahe der Oberfläche ab, die ihrerseits durch Adsorbate auf der Oberfläche direkt beeinflusst wird. Somit kann dieses optische Signal als Sensorsignal genutzt werden, das sich berührungs- und kontaktlos aus der Sensorstruktur auslesen lässt.

Die Herstellung solcher Sensorstrukturen erfolgt grundsätzlich mit den gleichen Verfahren, die für Leuchtdioden bestens optimiert wurden und nun industriell weltweit verwendet werden. Insbesondere werden die Halbleiterschichtstrukturen mit dem in der optoelektronischen Industrie bestens etablierten Verfahren der metallorganischen Gasphasen-Epitaxie (metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE) abgeschlossen. Allerdings kann

wie erwähnt auf die anschließende recht komplexe Kontaktierungstechnologie verzichtet werden.

Die Wirkungsweise solcher Sensorstrukturen lässt sich sehr einfach durch ihre spezifische Antwort auf unterschiedliche Gase demonstrieren (s. Abb. 3). Ebenso führt die Anlagerung von Biomolekülen wie zum Beispiel speziellen Proteinen auf der Oberfläche zu einer Änderung des optischen Signals und damit zu einer Sensor-Antwort. Als Beispiel-Molekül für die derzeit laufenden Forschungsarbeiten wurde das Molekül Ferritin gewählt. Die-

ses Molekül ist im menschlichen Körper für den Transport des Eisens zuständig. Sein Vorhandensein sowie seine Beladung mit Eisen (ein Molekül kann ca. 4500 Eisenatome einlagern; das unbeladene Molekül wird Apo-Ferritin genannt) gilt bei Medizinern als wichtiger Indikator für unterschiedliche Krankheiten. Neben dem direkten Eisenmangel und damit verknüpften schweren Krankheiten wird zurzeit auch diskutiert, ob die Alzheimer-Erkrankung mit dem Vorhandensein und der Funktion dieses Moleküls zusammenhängt. Erste Ergebnisse der Untersu-

**Einfach zum Verlieben**

Die neuen **KISS®** Thermostate  
*Keeping Innovation Safe & Simple!*

**huber**

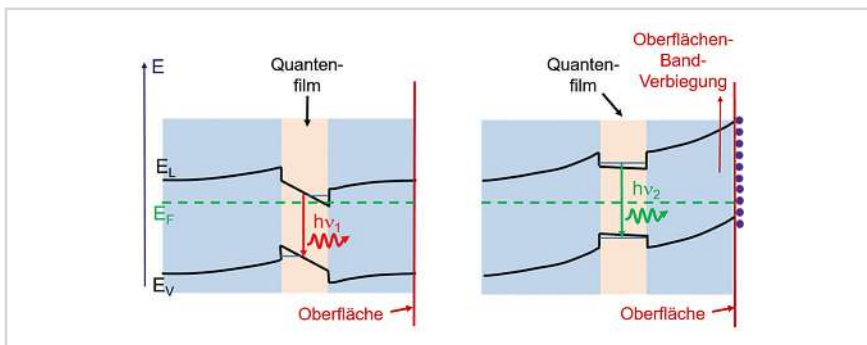
- Günstige Preise
- Einfache Bedienung
- Temperaturen von -30 °C bis +200 °C
- Natürliche Kältemittel
- RS232 & USB Anschlüsse

### KISS® – Temperieren ganz einfach

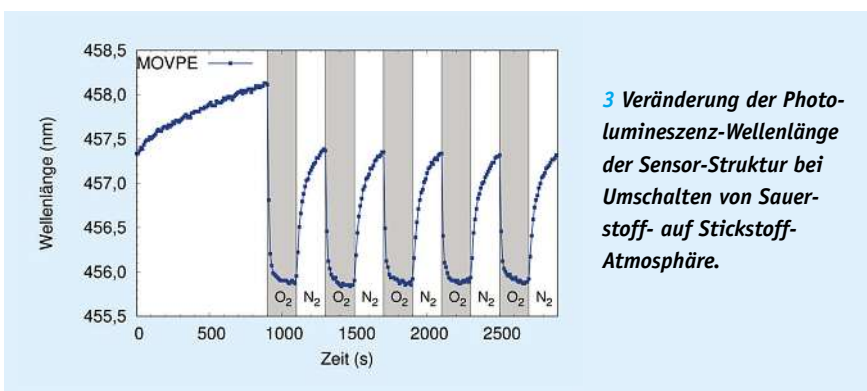
Die neuen KISS® Wärme- und Kälthermostate mit OLED-Display temperieren einfach, zuverlässig und preisgünstig. Ob Temperierung von Laborproben direkt im Bad oder extern angeschlossenen Applikationen – mit KISS® erledigen Sie Routineaufgaben einfach besser.

Jetzt informieren unter: [www.kiss-thermostate.de](http://www.kiss-thermostate.de)

**huber**  
 high precision thermoregulation



**2 Bandstruktur der Sensorstruktur (schematisch):** Je nach Oberflächenbelegung ergibt sich in der Sensorstruktur eine Bandverbiegung von Leitungsband- ( $E_L$ ) und Valenzbandkante ( $E_V$ ) nahe der Oberfläche (rechtes Bild) im Vergleich zur unbelegten Oberfläche (linkes Bild). Dadurch ändert sich die effektive Bandlücke des oberflächen-nahen GaInN-Quantenfilms (roter und grüner Pfeil) und somit sein Photolumineszenz-Signal  $h\nu$ .



**3 Veränderung der Photolumineszenz-Wellenlänge der Sensor-Struktur bei Umschalten von Sauerstoff- auf Stickstoff-Atmosphäre.**

chungen deuten darauf hin, dass der Halbleitersensor unterschiedlich auf Ferritin und Apo-Ferritin reagiert.

Die Detektion von Biomolekülen erfolgt heute meist mit Fluoreszenz-Verfahren, d.h. es werden sehr spezifisch optisch aktive Moleküle (Fluoreszenz-Moleküle) an das Zielmolekül gebunden, sodass auch hier eine optische Detektion möglich wird. Auf eine solche zusätzliche chemische Markierung kann bei diesem Wirkungsprinzip verzichtet werden, sodass auch potenziell Bio-Moleküle detektiert werden können, die nicht durch Fluoreszenzmoleküle markierbar sind. Zudem weisen Fluoreszenzmarker oftmals auch Probleme hinsichtlich ihrer Stabilität auf.

## Weitere Ziele: Miniaturisierung der Anwendung

Zur Zeit versuchen die Forscher durch Verbesserungen der Schichtstrukturen die Sensitivität zu erhöhen. Dazu werden neben Experimenten auch Bandstruktur-Rechnungen dieser Halbleiterschichten durchgeführt. Ein wesentliches Problem besteht allerdings auch in der Selektivität der Sensoren. Aus den gewonnenen op-

tischen Signalen lässt sich nicht ohne weiteres rückschließen, welcher Stoff für eine Veränderung der Lichtemission verantwortlich ist. Die Forscher sind jedoch zuversichtlich, dass sich dieses Problem durch eine so genannte Funktionalisierung der Oberfläche in den Griff bekommen lässt. Dies bedeutet, dass die Sensoroberfläche durch spezifische Beschichtungen nur die Chemikalie adsorbiert, die auch detektiert werden soll. Für manche Gase können hierfür dünne Metallschichten verwendet werden. Für Biomoleküle erfolgt die Funktionalisierung zum Beispiel mit so genannten Silanen, auch dies ist ein sehr gut verstandener Standardprozess aus der Bio- und Medizintechnik. Erste Arbeiten deuten darauf hin, dass

eine solche Funktionalisierung auch gut auf GaN-Oberflächen anwendbar ist.

Ein wesentlicher Vorteil des Sensorprinzips ist, dass dies bereits in der Halbleiter-Prozesstechnologie etabliert ist. Insbesondere steht der Miniaturisierung der Sensoren wenig im Wege. Derzeit werden Sensorflächen mit einem Durchmesser von ca.  $100\ \mu\text{m}$  verwendet. Eine weitere Verkleinerung bis in den Bereich weniger Mikrometer ist technisch ohne weiteres machbar. Auch die Kombination mit kleinsten auf der Oberfläche angebrachten Strömungskanälen, so genannten Microchannels, ist möglich und wurde bereits in ersten Ansätzen demonstriert. Hiermit können auf kleinen Flächen zum Beispiel unterschiedlich funktionalisierte Sensoroberflächen parallel betrieben werden, wodurch sich die Problematik der Selektivität noch besser lösen lässt. Die Miniaturisierung der Wellenlängen-selektiven Detektion des Sensorsignals ist allerdings, bedingt durch die Wellenlänge des Lichts im Bereich von ca.  $450 - 500\ \text{nm}$ , nur begrenzt möglich. Das gesamte Sensormodul wird deshalb am Ende sicherlich Abmessungen von einigen Zentimetern haben.

Dennoch sind die Wissenschaftler zuversichtlich, dass solche Module in einigen Jahren zu erschwinglichen Preisen verfügbar sind und vorteilhaft zur einfachen und schnellen Analyse von Gasen und Bio-Materialien eingesetzt werden können. ■

*Danksagung: Die Autoren danken an dieser Stelle ihren Mitarbeitern, die die beschriebenen Resultate im Wesentlichen erzielt haben. Diese Studien werden finanziell unterstützt durch die Baden-Württemberg Stiftung gGmbH im Rahmen des Forschungsprogramms „Photonik, Mikroelektronik, Informationstechnik: Intelligente optische Sensorik“ im Projekt IOB und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Graduiertenschule „PulmoSens“.*

## Literatur

- [1] N. Chaniotakis, N. Sofikiti, Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review; *analytica chimica acta* 615 (2008) 1–9.
- [2] D. Heinz, F. Huber, M. Spiess, M. Asad, L. Wu, O. Rettig, D. Wu, B. Neuschl, S. Bauer, Y. Wu, S. Chakraborty, N. Hibst, St. Strehle, T. Weil, K. Thonke and F. Scholz; GaInN quantum wells as optochemical transducers for chemical sensors and biosensors; *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 23 (2017) 1900109–1–9



**DIGITAL:** Mehr zu diesem Thema finden Sie unter dem Stichwort „Uni Ulm Biosensoren“ auf [www.laborpraxis.de](http://www.laborpraxis.de).

**SERVICES:** Weitere Forschungsschwerpunkte der GaN-Gruppe von Prof. Ferdinand Scholz gibt es unter [www.uni-ulm.de/in/opto/forschung/gan-gruppe/](http://www.uni-ulm.de/in/opto/forschung/gan-gruppe/).