

# Chemische Sensoren mit Bariumstrontiumtitanat als funktionale Schicht zur Multiparameterdetektion

C. Huck<sup>1,2</sup>, A. Poghosian<sup>1,2</sup>, M. Bäcker<sup>1,2</sup>, W. Zander<sup>2</sup>, J. Schubert<sup>2</sup>, L.H. Sukoyan<sup>3</sup>, V. Begoyan<sup>3</sup>,  
V.V. Buniatyan<sup>3</sup>, P. Wagner<sup>4</sup>, M.J. Schöning<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup> Institut für Nano- und Biotechnologien, FH Aachen, Campus Jülich, Deutschland

<sup>2</sup> Peter Grünberg Institut, Forschungszentrum Jülich GmbH, Deutschland

[huck@fh-aachen.de](mailto:huck@fh-aachen.de)

<sup>3</sup> Department of Microelectronics and Biomedical Devices, State Engineering University of Armenia, Armenia

<sup>4</sup> Instituut voor Materiaalonderzoek, Universiteit Hasselt, Belgium

## Zusammenfassung:

Die herausragenden multifunktionalen Materialeigenschaften und die große Vielfalt in der stöchiometrischen Zusammensetzung von Perowskit-Oxiden wie beispielsweise Bariumstrontiumtitanat (BST) haben großes Interesse bei der Herstellung von Chemo- und Biosensoren für Flüssigkeiten geweckt. In diesem Beitrag werden BST-Dünnschichten als funktionale Schicht für die Multiparameterbestimmung von pH-Wert, Elektrolytleitfähigkeit sowie für die Detektion von geladenen Makromolekülen verwendet. Zur pH-Wertmessung wurde ein kapazitiver Feldeffektsensor mit einer BST-Schicht als alternativem Gatematerial, zur Messung der Elektrolytleitfähigkeit und zur Detektion von geladenen Makromolekülen wurden Platin-Interdigitalelektroden (IDE) mit einer BST-Schicht als Isolatormaterial und funktionale Schicht verwendet. Die BST-Schichten wurden mittels gepulster Laserdeposition (PLD) auf die jeweiligen Sensorstrukturen abgeschieden.

**Schlagwörter:** Bariumstrontiumtitanat, Laserdeposition, pH, Elektrolytleitfähigkeit, Polyelektrolyt, kapazitiver Feldeffektsensor, Interdigitalelektroden.

## 1 Einführung

Die Entwicklung miniaturisierter Systeme für die (bio-)chemische Analyse tritt zunehmend auf dem Gebiet der Chemie, Biotechnologie, Medizin und Mikrosystemtechnik in den Fokus wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Interessen. Solche Mikrosysteme integrieren Sensoren zur Erfassung und Kontrolle von (bio-)chemischen und physikalischen Messgrößen, wie beispielsweise pH-Wert, Analytkonzentration, Elektrolytleitfähigkeit, Temperatur, Druck und Flussrate, zu Sensorarrays [1]. Oftmals basieren die eingesetzten Sensoren auf unterschiedlichen Transducerprinzipien und weisen eine große Materialvielfalt auf. Als Konsequenz erfordert die Herstellung dieser Mikrosysteme komplexe Herstellungsprozesse.

Die herausragenden Eigenschaften von perowskitischen Oxiden wie beispielsweise Bariumstrontiumtitanat (BST) haben daher in jüngster Zeit großes Interesse bei der Entwicklung von Chemo- und Biosensoren für Flüssigkeiten geweckt [2-8]. BST eignet sich insbesondere aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber pH-Wertänderungen und seiner hohen

Dielektrizitätskonstante als funktionale Schicht für diverse Anwendungen in einem Sensorsystem.

In diesem Beitrag werden dünne BST-Filme als funktionale Schicht zur Multiparametererfassung von pH-Wert, Elektrolytleitfähigkeit sowie dem markierungsfreien Nachweis geladener Makromoleküle eingesetzt. Die BST-Schichten werden mittels gepulster Laserdeposition (PLD) auf die jeweiligen Sensorstrukturen abgeschieden. Hierbei handelte es sich um kapazitive Feldeffektstrukturen mit BST als sensitivem Material zur pH-Wertmessung sowie mit BST bedeckte Platin-Interdigitalelektroden (IDE) zur Leitfähigkeitsmessung.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Herstellung der Sensorstrukturen

Die kapazitive Feldeffektstruktur besteht aus dem Schichtsystem Al-p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST. Zur Herstellung wurde auf der Oberfläche eines Silizium-Wafers (p-Si,  $\rho = 1\text{-}10\ \Omega\text{cm}$ ) mittels thermischer Trockenoxidation 50 nm SiO<sub>2</sub> ge-

wachsen. Durch Elektronenstrahlverdampfung wurden 300 nm Aluminium als Rückseitenkontakt aufgedampft. Abschließend wurde der Wafer getempert.

Als Substratmaterial der IDE diente ein weiterer Silizium-Wafer (p-Si,  $\rho = 1000 \Omega\text{cm}$ ), auf dem zuvor 500 nm  $\text{SiO}_2$  durch Feuchtoxidation aufgewachsen wurde. Die Strukturierung erfolgte über konventionelle Photolithographie und Lift-Off-Technik. Als haftvermittelnde Schicht wurden 20 nm Titan und 200 nm Platin als Elektrodenmaterial aufgedampft. Abschließend wurden beide Wafer zu Chips von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  vereinzelt.

Das verwendete BST wurde durch die selbstpropagierende Hochtemperatur-Synthese (SHS) hergestellt [9,10]. Die SHS ist ein hoch exothermer Verbrennungsprozess, bei dem eine Pulvermischung zu Anfang durch manuelle Wärmezufuhr als Startreaktion entzündet wird und anschließend unter kontinuierlicher Sauerstoffversorgung komplett eigenständig abläuft. Auf diese Weise reagieren die Ausgangsmaterialien (Ti,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaO}_2$ ) zu einem qualitativ hochwertigen Endprodukt. Das gewonnene Pulver wird anschließend zu Pellets gepresst, welche als Targetmaterial für den PLD-Prozess eingesetzt wurden. Eine ausgiebige Beschreibung der BST-Herstellung durch die SHS wird in Referenz [6] erläutert. Die Abscheidung der BST-Filme unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung mittels PLD erfolgte bei  $400^\circ\text{C}$  in Sauerstoffatmosphäre unter Verwendung eines KrF-Excimerlasers mit einer Wellenlänge von 248 nm. Die Pulslänge, Frequenz und Energie betrugen 20 ns, 10 Hz und  $2.5 \text{ J/cm}^2$ . Die Dicken der BST-Schichten beliefen sich auf  $\sim 100 \text{ nm}$  bei den Feldeffektstrukturen und  $\sim 500 \text{ nm}$  bei den IDE. Abbildung 1 zeigt exemplarisch eine IDE, die mit  $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$  bedeckt worden ist.

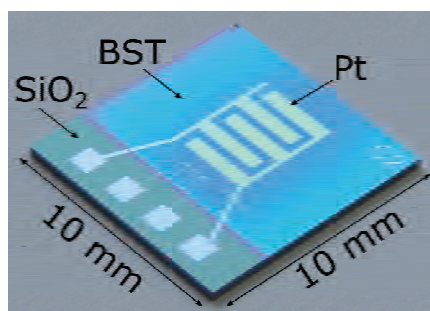


Abb. 1. Foto eines IDE-Leitfähigkeitssensors mit einer 500 nm dicken  $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$ -Schicht.

## 2.2 Messaufbau

Zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten p-Si- $\text{SiO}_2$ -BST-Feldeffektssensoren wurde der in Abb. 2 dargestellte Messaufbau

verwendet. Der Sensorchip wurde in eine Messzelle eingebaut und mit einem O-Ring (Kontaktflächen zur Messlösung  $0,5 \text{ cm}^2$ ) gegen die Messlösung abgedichtet. Dies erspart eine komplizierte und zeitaufwändige Verkapselung. Die elektrische Verbindung zu einem Impedanzmessgerät (IM6 Zennium, Zahner Elektrik GmbH) wurde durch den Al-Rückseitenkontakt sowie über eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Metrohm, 3 M KCl) hergestellt. Die Sensoren wurden in Titrisol-Pufferlösungen mit unterschiedlichem pH-Wert anhand von Kapazitäts-/Spannung- (C/V-Kurve) und Konstant-Kapazitäts-Messungen (ConCap) untersucht. Um den Arbeitspunkt in der Verarmungszone der C/V-Kurve zu bestimmen, wurde eine Gleichspannung mit einer kleinen überlagerten Wechselspannung von 20 mV zwischen Referenzelektrode und Rückseitenkontakt appliziert und die Kapazität des Sensors gemessen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in einem Faradaykäfig durchgeführt.

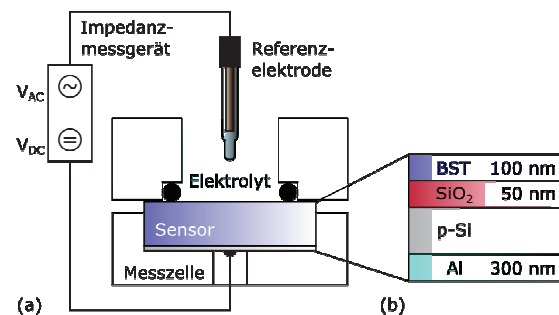


Abb. 2. Messaufbau für die elektrochemische Charakterisierung des pH-Sensors auf Basis von  $\text{Ba}_{0,31}\text{Sr}_{0,69}\text{TiO}_3$  (a) und schematische Darstellung der Schichtstruktur (b).

Zur elektrochemischen Charakterisierung der IDE wurde diese zunächst in einen Substratträger eingeklebt, elektrisch kontaktiert und verkapselt. Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz mit dem Impedanzmessgerät mit 20 mV Signalamplitude durchgeführt. Es wurde keine Direktspannung angelegt. Das Impedanzverhalten wurde anhand von kommerziellen Leitfähigkeitsstandardlösungen in einem Leitfähigkeitsbereich von  $84 \mu\text{S/cm}$  bis  $50 \text{ mS/cm}$  untersucht. Vor und nach jeder Messung wurde der Sensor gründlich mit destilliertem Wasser gespült und mit  $\text{N}_2$  getrocknet. Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  in einem Faradaykäfig durchgeführt.

## 2.3 Adsorption von Polyelektrolyten

Polyelektrolyte sind Makromolekülketten, die gelöst in Wasser eine große Anzahl von geladenen Gruppen aufweisen. Somit bieten diese ein nützliches Modell, um molekulare Wechsel-

wirkungen an der Phasengrenze Festkörper/Elektrolyt zu studieren. In dieser Arbeit wurde der starke Polyelektrolyt Polyethylenimin (PEI) verwendet, welcher bei pH-Werten unterhalb von pH 10 positiv geladen ist [11]. Der in Abb. 1 dargestellte Elektrolytleitfähigkeitssensor wurde für 5-10 Minuten in die PEI-Lösung (1% PEI, 1 mM NaCl, pH 7) eingetaucht und anschließend vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült, um die nicht adsorbierten Polyelektrolytmoleküle zu entfernen. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit der PEI-Lösung wurde vor und nach der PEI-Adsorption überprüft, um eine reproduzierbare Adsorption und somit ein reproduzierbares Sensorsignal zu erzielen.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 BST-basierter pH-Sensor

Die physikalische Charakterisierung der amorphen BST-Schichten erfolgte anhand von Elektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Röntgenbeugung. Exemplarisch ist in Abb. 3 ein AFM-Bild gezeigt, welches die Oberflächenmorphologie einer 100 nm dicken BST-Schicht auf einer Al-p-Si-SiO<sub>2</sub>-Struktur veranschaulicht. Die Schicht weist feine Körner auf und ist vollständig geschlossen (es sind keine Löcher im Film ersichtlich). Die durchschnittliche Oberflächenrauigkeit  $R_a$  beträgt 1,7 nm.

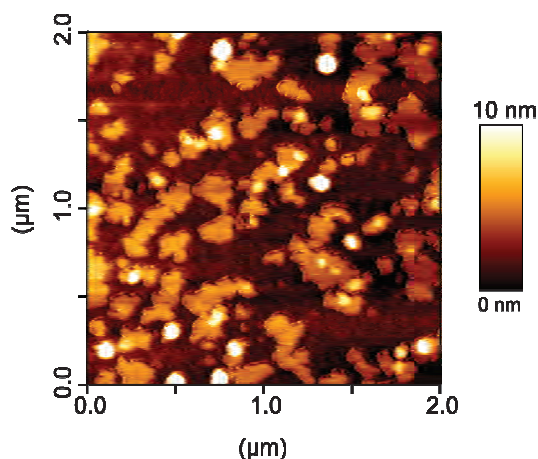


Abb. 3. AFM-Bild einer 100 nm dicken BST-Oberfläche, welche auf einer Al-p-Si-SiO<sub>2</sub>-Struktur gewachsen ist.

Abb. 4 zeigt eine dynamische pH-Messung des kapazitiven pH-Sensors mit BST als pH-sensitivem Transducermaterial, welche in Titrisol-Pufferlösungen im pH-Bereich von pH 2 bis pH 10 bei einer Frequenz von 120 Hz aufgenommen wurde. Das Sensorsignal zeigt eine eindeutige Abhängigkeit des pH-Wertes innerhalb des pH-Zyklus. Mit einer nahezu Nernst'sche pH-Sensitivität von 58,2 mV/pH ist

diese vergleichbar mit der von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (55-59 mV/pH), welche oft als pH-sensitive Transducerschicht für ionensensitive Feldeffektstrukturen genutzt wird [12-15]. Mit einer kleinen Hysterese (<4 mV) zwischen aufsteigender und absteigender pH-Serie weist der BST-basierte pH-Sensor eine hohe Reproduzierbarkeit auf.

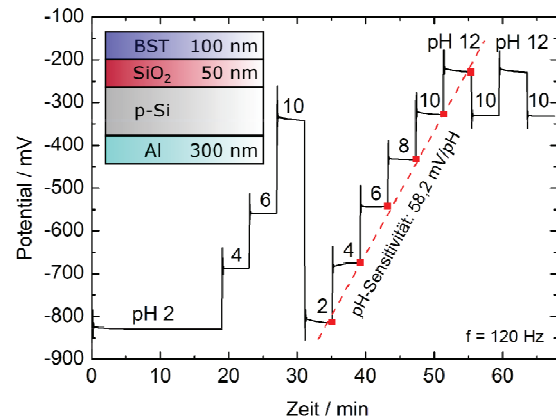


Abb. 4. Typische ConCap-Messung eines Feld-effektsensors mit Ba<sub>0,31</sub>Sr<sub>0,69</sub>TiO<sub>3</sub> als pH-sensitivem Transducermaterial in Titrisolpufferlösungen im pH-Bereich von pH 2 bis pH 12.

#### 3.2 BST-basierter Leitfähigkeitssensoren

Abb. 5a zeigt ein typisches Bode-Diagramm eines IDE-Leitfähigkeitssensors ohne eine isolierende BST-Schicht im Vergleich zu einem IDE-Leitfähigkeitssensor mit einer 485 nm dicken BST-Schicht. Für beide Sensoren wurden Impedanzspektren zunächst an Luft, destilliertem Wasser und schließlich in verschiedenen Leitfähigkeitsstandards im Bereich von 84 µS/cm bis 50 mS/cm aufgenommen. Die Impedanzspektren können in drei charakteristische Bereiche unterteilt werden. Im niederfrequenten Bereich wird das Sensorverhalten maßgeblich durch die Doppelschichtkapazität dominiert. Mit steigender Frequenz wird die Impedanz dieser Kapazität niedriger bis der Elektrolytwiderstand überwiegt. Bei noch höheren Frequenzen wird das Sensorverhalten durch eine weitere Kapazität bestimmt, welche auf Streukapazitäten (z. B. Kabeinflüsse) zurückzuführen ist. Eine Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit führt zu einer Abnahme der Höhe des resistiven Plateaus und zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen. Die Elektrolytleitfähigkeit ist umgekehrt proportional zur Impedanz im resistiven Plateau.

Beide Impedanzspektren zeigen eine Abhängigkeit von der Elektrolytleitfähigkeit. Die Impedanzspektren des IDE-Leitfähigkeitssensors ohne isolierende BST-Schicht zeigen gegenüber denjenigen mit isolierender BST-Schicht ein breiteres resistives Plateau. Dies ist dadurch begründet, dass der Sensor mit der isolieren-



den BST-Schicht zusätzlich zu der Doppelschichtkapazität eine in Reihe geschaltete Isolatorkapazität aufweist. Um die Leitfähigkeit bei einer festen Frequenz zu messen, ist somit ein breites resistives Plateau von Vorteil. Dies kann durch die Herstellung einer dünneren isolierenden BST-Schicht erreicht werden. Aufgrund der außerordentlich großen Dielektrizitätskonstante von BST wirkt sich die zusätzliche Isolationschicht nicht negativ auf das Sensorverhalten (wie z.B. Sensitivität, Linearität) aus. Andererseits sind die Platinelektroden durch die zusätzliche BST-Schicht von der Messlösung isoliert, sodass Einflüsse durch beispielsweise Redoxprozesse und Elektrodenfouling vermieden werden können.

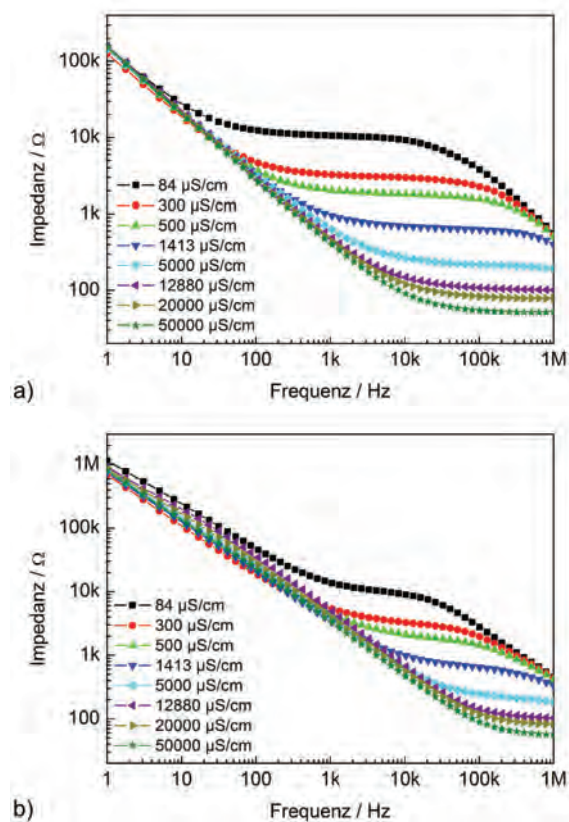


Abb. 5. Impedanzspektren des prozessierten IDE-Leitfähigkeitssensors ohne eine isolierende BST-Schicht a) und eines IDE-Leitfähigkeitssensors mit einer 485 nm dicken BST-Schicht b) in verschiedenen Leitfähigkeitsstandards im Bereich von 84  $\mu\text{S/cm}$  bis 50  $\text{mS/cm}$ .

### 3.3 BST als funktionale Schicht für die Detektion von geladenen Makromolekülen

Der markierungsfreie, elektrische Nachweis von geladenen Makromolekülen wird in Abb. 6 anhand von elektrochemischer Impedanzspektroskopie in einem Nyquist-Diagramm gezeigt. Eine PEI-Schicht wurde elektrostatisch auf der Sensoroberfläche adsorbiert. Die Impedanzspektren wurden in 100  $\mu\text{M}$  NaCl-Lösung vor und nach der Adsorption von PEI aufgenommen.

men. Insbesondere im niederfrequenten Bereich (1-30 Hz) ist eine resistive und kapazitive Verschiebung zu sehen.

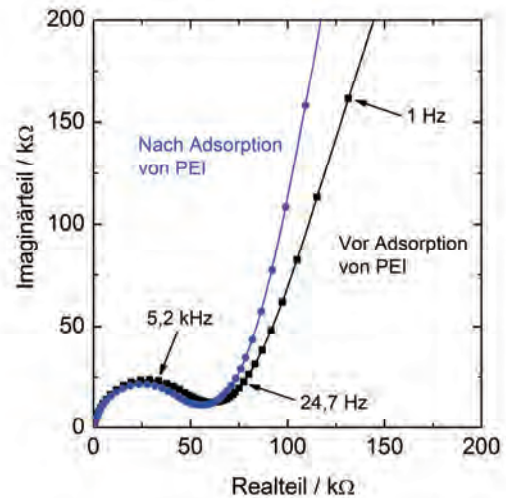


Abb. 6. Nyquist-Diagramm des IDE-Elektrolytleitfähigkeitssensors mit funktionaler BST-Schicht vor und nach der Adsorption von PEI.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag konnte gezeigt werden, dass die mittels PLD hergestellten BST-Dünnschichten sich als alternatives Gatematerial für kapazitive Feldeffektsensoren, als Isolationsmaterial für Leitfähigkeitssensoren und als funktionale Schicht für die Detektion von geladenen Makromolekülen eignen. Somit demonstrieren die erzielten Resultate die herausragenden multifunktionalen Materialeigenschaften von BST-Filmen und weisen einen Schritt in die Richtung bei der Entwicklung von „high order“-Sensorsystemen, bei denen das gleiche Transducermaterial für die Multiparameterdetektion von verschiedenen (bio-)chemischen und physikalischen Größen in Flüssigkeiten eingesetzt werden kann.

## Danksagung

Teile dieser Arbeit fanden im Rahmen des Interreg EMR IV-A Projektes BioMIMedics ([www.biomimedics.org](http://www.biomimedics.org)) statt und wurden durch die Europäische Union, regionale Behörden, Forschungsinstitute und KMUs kofinanziert. Die Europäische Kommission investiert in Ihre Zukunft. C. Huck dankt der FH Aachen für die finanzielle Unterstützung durch das Promotionsstipendium für Doktorandinnen. V. Buniatyan und V. Begoyan danken für finanzielle Förderung durch das Early Careers Support Program (Grant ECSP-12-07) und dem Deutschen Akademischen Austausch Dienst (DAAD).

## Literatur

- [1] A. Poghosian, J.W. Schultze, M.J. Schöning, *Sensors and Actuators B* 91, 83-91 (2003); doi: 10.1016/S0925-4005(03)00070-4
- [2] X.Y. Fang, O.K. Tan, Q. Wei, M.W. Yao, S.C. Tjin, *Sensors and Actuators B* 119, 78-83 (2006); doi: 10.1016/j.snb.2005.11.065
- [3] V. Buniatyan, N. Martirosyan, M.H. Abouzar, J. Schubert, W. Zander, S. Gevorgian, M.J. Schöning, A. Poghosian, *Proceedings Sensors 2*, 317-322 (2009); Conference, 26-28 May 2009, Nuremberg, Germany
- [4] T.-M. Pan, K.-Y. Chang, C.-W. Lin, S.-W. Tsai, M.-H. Wu, *Journal of Materials Chemistry* 22, 1358-1363 (2012); doi: 10.1039/c1jm14274g
- [5] V.V. Buniatyan, M.H. Abouzar, N.W. Martirosyan, J. Schubert, S. Gevorgian, M.J. Schöning, A. Poghosian, *Physica Status Solidi A* 207, 824-830 (2010); doi: 10.1002/pssa.200983310
- [6] C.-Y. Chen, J.-C. Chou, H.-T. Chou, *Journal of The Electrochemical Society* 156, G59-G64 (2009); doi: 10.1149/1.3086749
- [7] C.-Y. Chen, J.-C. Chou, H.-T. Chou, *Japanese Journal of Applied Physics* 48, 045501-1-045501-6 (2009); doi: 10.1143/JJAP.48.045501
- [8] C.-Y. Chen, J.-C. Chou, H.-T. Chou, *Japanese Journal of Applied Physics* 47, 8525-8529 (2008); doi: 10.1143/JJAP.47.8525
- [9] N.W. Martirosyan, V. V. Buniatyan, P.B. Avakyan, V.R. Khachatryan, T.V. Vandunts, *Proceedings IX International Symposium on SHS*, T3-P05 (2007); 1-5 July 2007, Dijon, France
- [10] R. Licheri, S. Fadda, R. Orru, G. Caoa, V. Buscaglia, *Journal of European Ceramic Society* 27, 2245-2253 (2007); doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.004
- [11] A. Trybala, L. Trybala, L. Szyk-Warszyńska, P. Warszyński, *Colloids and Surfaces A* 343, 127-132 (2009); doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.01.039
- [12] J.R. Siqueira, C.F. Werner, M. Bäcker, A. Poghosian, V. Zucolotto, O.N. Oliveira, M.J. Schöning, *Journal of Physical Chemistry C* 113, 14765-14770 (2009); doi: 10.1021/jp904777t
- [13] T. Yoshinobu, H. Ecken, A. Poghosian, A. Simonis, H. Iwasaki, H. Lüth, M.J. Schöning, *Electroanalysis* 13, 733-736 (2001); doi: 10.1002/1521-4109(200105)
- [14] A. Poghosian, A. Baade, H. Emons, M.J. Schöning, *Sensors and Actuators B* 76, 634-638 (2001); doi: org/10.1016/S0925-4005(01)00659
- [15] M.J. Schöning, D. Brinkmann, D. Rolka, C. Demuth, A. Poghosian, *Sensors and Actuators B* 111-112, 423-429 (2005); doi: org/10.1016/j.snb.2005.03.053