

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5672

Ionenstrahlsynthese iodidsensitiver Membranen

P. Keller

Institut für Radiochemie
Projekt Mikrosystemtechnik

Dezember 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5672

Ionenstrahlsynthese iodidsensitiver Membranen

Patrick Keller

Institut für Radiochemie

Projekt Mikrosystemtechnik

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Ionenstrahlsynthese iodidsensitiver Membranen

Kurzfassung

In der aktuellen analytischen Chemie ist die kontinuierliche Überwachung eines zu untersuchenden Systems von wachsender Bedeutung. Diese kann durch elektrochemische Sensoren realisiert werden, wobei neben den ionenselektiven Elektroden (ISE) auch Feldeffektstrukturen zur Meßwerterfassung eingesetzt werden können. Beiden Systemen gemeinsam ist die sensitive Membran, die in der vorliegenden Arbeit aus Silberiodid (AgI) besteht.

Für die Membranpräparation wird als halbleitertechnologie-kompatibler Prozeß die Ionenstrahlsynthese gewählt, mit der die Herstellung miniaturisierbarer Dünnschichtmembranen ermöglicht wird. Durch geeignete Wahl der Substrate können mit dieser Herstellungsmethode ionenselektive Elektroden oder kapazitive Sensoren hergestellt werden.

Ziel bei der Ionenstrahlsynthese sensitiver Membran auf kapazitiven Strukturen ist primär das Einstellen des stöchiometrischen Verhältnisses von Silber und Iod. Mittels Implantationen durch unterschiedliche Deckschichten kann dies gut angenähert, durch Molekülionenimplantation aber exakt erreicht werden. Durch die während der Präparation in das Substrat induzierten Strahlenschäden wird die Aufnahme auswertbarer Meßkurven verhindert. Diese Strahlenschäden konnten mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht vollständig beseitigt werden.

Bei der Präparation der sensitiven Membran auf Silber gelang es durch die Optimierung der Präparationsbedingungen, den in Konkurrenz zur Implantation auftretenden Sputterabtrag zu begrenzen und somit die Ausbildung der Membran auf einer Silber-Dünnschicht zu realisieren. Zur Bestimmung der Gesamtmenge an implantierten Ionen sowie deren Verteilung wurde Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) eingesetzt. Diese auf Silbersubstraten hergestellten Membranen zeigen, vergleichbar mit der ionenselektiven Elektrode, eine nahezu Nernst'sche Sensitivität, große Selektivität und eine hohe Langzeit-Stabilität. Ferner besteht die Möglichkeit, die sensitive Dünnschichtmembran zu miniaturisieren und als Mikrosensor in Mikroanalysesysteme zu integrieren.

Ion beam synthesis of iodide-selective membranes

Abstract

The continuous monitoring of the system under examination is of increasing importance in current analytical chemistry. This may be achieved by electrochemical sensors, both ion selective electrodes (ISE) and field effect structures being usable for data acquisition. Common to both systems is the sensitive membrane, silver iodide (AgI) being used in the present work.

For membrane preparation, ion beam synthesis was chosen because of its compatibility to semiconductor technology. This method allows the fabrication of the miniaturized thin layer membrane. Ion-selective electrodes or capacitive sensors can be manufactured by suitable choice of substrate.

The aim of ion beam synthesis on capacitive structures is primarily to set the stoichiometric relationship between silver and iodine. This can be well approximated by ion implantation through different overlayers, but can be achieved exactly with molecular ion implantation. The radiation damage generated in the substrate during the preparation process prevents the recording of evaluable measurement curves. This damage could not be completely eliminated with the methods available in the present work.

In the preparation of sensitive membranes on silver, optimization of the preparation conditions made it possible to limit the sputtering losses which compete with implantation, and thus to achieve the formation of a membrane on a silver thin layer. The total amount of implanted ions and their distribution were determined with Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). These membranes on silver substrates exhibit properties comparable to ion-selective electrodes, including nearly Nernstian sensitivity, high selectivity and good long-term stability. Furthermore, the sensitive thin-layer membranes can be miniaturized and integrated as microsensors in analytical microsystems.

Inhalt

<u>1 Einleitung</u>	1
<u>2 Grundlagen</u>	4
2.1 Potentiometrische Sensoren	4
2.1.1 Ionenselektive Elektroden.....	4
2.1.2 Ionenselektive Feldeffektstrukturen.....	6
2.1.3 Iodidsensitive Membran	10
2.2 Ionenstrahlsynthese sensitiver Schichten.....	12
2.2.1 Ionenimplantation	12
2.2.2 Reichweitenverteilung implantierter Ionen.....	13
2.2.3 Sekundäreffekte bei der Ionenimplantation.....	17
2.3 Konzept zur Ionenstrahlsynthese iodidsensitiver Membranen.....	20
<u>3 Experimentelles</u>	24
3.1 Substratmaterialien und Vorbehandlung	24
3.1.1 EIS-Struktur.....	24
3.1.2 Ionenselektive Elektrode.....	25
3.2 Schichtherstellung.....	27
3.2.1 Ionenimplantation	27
3.2.2 DC-Sputtern.....	30
3.2.3 Thermisches Bedampfen	30
3.3 Schichtcharakterisierung.....	31
3.3.1 Physikalische Methoden.....	31
3.3.1.1 XPS/AES	31
3.3.1.2 RBS	32
3.3.1.3 REM/EDX	34
3.3.1.4 Tastschnittmethode.....	35
3.3.2 Elektrochemische Methoden.....	35
3.3.2.1 Elektrolytlösungen.....	35
3.3.2.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen.....	36
3.3.2.3 Potentiometrische Messungen	37
3.4 Chemikalien.....	38

<u>4 Ergebnisse und Diskussion</u>	40
4.1 Ionenselektive Elektroden.....	40
4.1.1 Chlorimplantation in Silber.....	40
4.1.1.1 Potentiometrische Messungen.....	40
4.1.1.2 Oberflächenanalytische Untersuchungen.....	41
4.1.2 Iodimplantation in Silber.....	43
4.1.2.1 Membranpräparation.....	43
4.1.2.2 Elektrochemische Membraneigenschaften.....	49
4.1.2.3 Dünnschichtapplikation.....	58
4.2 EIS-Strukturen.....	59
4.2.1 Implantation von Silber und Iod in SiO ₂	60
4.2.2 Synthese von Silberiodid in SiO ₂ unter Ausnutzung der Rückstoßimplantation...	62
4.2.2.1 Membranpräparation und Charakterisierung.....	62
4.2.2.2 Elektrochemische Charakterisierung.....	68
4.2.3 Molekülionenimplantation.....	71
4.2.3.1 Erzeugung von Silberiodidmolekülionen.....	71
4.2.3.2 Implantation mit Silberiodidmolekülionen.....	72
4.2.4 Strahlenschäden.....	76
4.2.4.1 Thermisches Ausheilen.....	76
4.2.4.2 In situ-Ausheilen.....	78
4.2.4.3 Elektronenstrahlausheilen.....	79
 <u>5 Zusammenfassung</u>	 84
 <u>6 Literaturverzeichnis</u>	 88
 <u>7 Anhang</u>	 92

1 Einleitung

Für die Prozesskontrolle der Industrie, die Umweltüberwachung, die klinische Analytik sowie die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln oder Konsumgütern existiert ein großer Bedarf an chemischen Meßdaten. Auf klassischem Wege können die Informationen über Art und Menge chemischer Stoffe in Systemen erhalten werden, indem diese durch geeignete Trennmethode isoliert und separat z. B. maßanalytisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Seit etwa der Mitte dieses Jahrhunderts besteht neben diesem klassischen Verfahren speziell zur Bestimmung von Ionen in Lösungen auch die Möglichkeit, quantitative Analysen unter Verwendung ionenselektiver Elektroden durchzuführen. Dies ermöglichte in der Prozessanalytik der chemischen Industrie durch die Installation ionenselektiver Elektroden als Meßwertempfänger im zu untersuchenden Analyten (in-line-Analytik) eine zeitlich lückenlose Erfassung von Meßwerten.

Diese kontinuierliche Meßwertfassung wird auch in der Umweltüberwachung und in der medizinischen Analytik angestrebt. Die elektrochemischen Sensoren ermöglichen in der Umweltüberwachung in-line-Analytik auch in unzugänglichem Gelände oder im Falle medizinischer Applikation eine zeitlich lückenlose Überwachung, z.B. durch Meßwertfassung direkt im Blutgefäß. Hierfür sind miniaturisierte Meßwertempfänger vorteilhaft. Bei der Entwicklung elektrochemischer Sensoren wird daher der Versuch unternommen, die elektrochemischen Eigenschaften der herkömmlichen ionenselektiven Makroelektroden auf Systeme sehr kleiner Dimensionen zu übertragen. Diese Miniaturisierung erscheint unter Anwendung Halbleitertechnologie-kompatibler Produktionsprozesse erreichbar. Ferner besteht hierdurch die Möglichkeit der preiswerten Massenproduktion.

Prinzipiell bestehen elektrochemische Sensoren aus sensitiver Schicht (Rezeptor) sowie Komponenten zur Signalübertragung (Transducer) und Signalverarbeitung. Zentrale Funktion kommt der sensitiven Schicht zu. Die spezifischen Wechselwirkungen mit bestimmten Bestandteilen des Analyten führt bei den potentiometrischen Sensoren zu einer Veränderung des Rezeptorpotentials und ermöglicht damit die selektive Konzentrationsbestimmung. Die Übertragung des stoffspezifischen Rezeptorpotentials in eine proportionale elektrische Größe erfolgt durch den Transducer. Hieran schließt sich als dritte Baueinheit das System zur elektronischen Datenverarbeitung an.

Bei der Entwicklung potentiometrischer Sensoren werden zwei Meßprinzipien verfolgt: Ionenselektive Elektrode (ISE) und ionenselektiver Feldeffekttransistor (ISFET) [1]. Die wesentlichen Unterschiede liegen hierbei im Transducer. Während bei der ionenselektiven Elektrode der Transducer das Rezeptorpotential direkt an den Signalaufnehmer weiterleitet, wird beim ionenselektiven Feldeffekttransistor ein aufgrund des Feldeffekts durch das Rezeptorpotential modulierter Strom gemessen. Bei beiden Sensortypen werden als sensitive Membranen (Rezeptoren) die gleichen sensitiven Materialien verwendet. Diese müssen unter anderem folgende Kriterien erfüllen: Sie müssen sensitiv auf im Analyten befindliche Stoffe (Meßionen) reagieren, wobei dieses Verhalten selektiv auf diesen Stoff (Ionensorte) begrenzt sein soll. Für eine genaue Bestimmung ist die Messung stabiler Potentiale notwendig. Ferner ist zur Realisierung von Sensoren u.a. die gute Haftung der Membran am Transducer (Substrat) sowie eine hohe mechanische Stabilität der Membranen als Voraussetzung für eine hohe Standzeit der Systeme notwendig.

Für die Präparation der sensitiven Membranen auf dem Transducer können zwei Möglichkeiten in Betracht kommen: Neben dem Abscheiden der sensitiven Materialien mittels diverser Beschichtungsverfahren (PVD, CVD, Spin- und Dipcoating) [2-5] besteht die Möglichkeit, oberflächennahe Schichten des Transducers zu modifizieren. Dies ist z.B. durch Ionenimplantation d.h. durch Einschub ionisierter Dotierungsatome mit Hilfe eines Teilchenbeschleunigers möglich, wodurch sensitive Materialien als dünne Schichten erhalten werden [6-9]. Probleme der Schichthaftung, wie sie oft bei der Beschichtung auftreten, können hierdurch vermieden werden.

Die bei miniaturisierten elektrochemischen Sensoren eingesetzten sensitiven Materialien sind i.a. die gleichen wie sie bei der ionenselektiven Makroelektrode verwendet werden [10]. In Analogie zu den konventionellen ionenselektiven Makroelektroden lassen sich Dünnschichtmembranen u.a. zur Detektion von K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Cl^- oder F^- realisieren [11-17]. Daneben lassen sich als pH-sensitive Membranmaterialien für Sensoren auch noch andere, bei den Makroelektroden aus Gründen zu geringer elektrischer Leitfähigkeit nicht einsetzbare Materialien verwenden. Beispiele hierfür sind pH-empfindliche Sensormaterialien wie SiO_2 , Al_2O_3 oder Ta_2O_5 [18-20].

Für die Halogeniddetektion wurde die Eignung von Materialien auf Silberhalogenidbasis untersucht. Kolthoff und Sanders [21] benutzten eine Scheibe aus geschmolzenem $AgCl$ zur Chloriddetektion. Ross führte 1971 eine ionenselektive Kristallmembranelektrode auf Basis von Silberiodid ein [22], die noch heute zur zuverlässigen Bestimmung des Iodidgehalts in wässrigen Lösungen der pharmazeutischen Industrie, in lebensmittelanalytischen Labors oder im klinischen Bereich eingesetzt wird [23].

In jüngerer Zeit wurden Anstrengungen unternommen, die sensitiven Materialien der iodidsensitiven Elektroden auf mikrostrukturierbare, planare Systeme zu übertragen. Erwähnenswert ist hierbei die Beschichtung von Substraten mit Polymeren, in die Silberiodid eingebettet ist [24], sowie die elektrochemische Iodierung von Silberoberflächen [25].

Die Entwicklung von ionensensitiven Materialien im Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Karlsruhe ist darauf gerichtet, zu bestehenden Halbleiter-Fertigungsschritten kompatible Vakuumprozesse für die Schichtherstellung zu nutzen [3, 4]. In diesem Rahmen wurden in der Vergangenheit AgI-Schichten durch thermisches Bedampfen hergestellt [26]. Hierdurch konnte zwar eine sensitive Silberiodidmembran erhalten werden, doch waren die Eigenschaften durch Probleme bei der Anbindung an das Substrat gekennzeichnet. Durch eine zusätzliche Chromhaftschrift konnte die Haftung verbessert werden.

Eine weitere Möglichkeit von Vakuum-Präparationsmethoden stellt die Ionenimplantation dar. Hiermit sollte unter Umgehung von Anbindungsproblemen die Synthese von Silberiodidmembranen auf planaren Substraten möglich sein. Ferner kann mit dieser Methode das Mengenverhältnis von Silber und Iod an der Oberfläche beeinflusst werden. Auch unter ökonomischen Gesichtspunkten ist die Nutzung der in der Halbleiterindustrie etablierten Ionenimplantation für die Ionenstrahlsynthese sensitiver Schichten von Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit stellt die Ionenstrahlsynthese iodidsensitiver Membranen für potentiometrische Sensoren vor, wobei ionenselektive Elektroden und ionenselektive Feldeffekttransistoren berücksichtigt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Meßprinzipien von ionenselektiver Elektrode und ionenselektivem Feldeffekttransistor werden die Membranen auf Substraten mit unterschiedlichem Schichtaufbau präpariert. Die ionenselektiven Membranen der ISE werden in einer Silbermatrix ausgebildet. Für die Integration in Feldeffekttransistoren werden sensitive Membranen in einer SiO_2 -Matrix auf einem Isolator/Silicium-Substrat präpariert. Die synthetisierten Schichten werden mittels physikalischer Methoden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Strukturen untersucht und mittels elektrochemischer Messungen bezüglich ihrer Sensoreigenschaften charakterisiert.

2 Grundlagen

2.1 Potentiometrische Sensoren

Zur Bestimmung von Stoffmengen in Lösungen können elektrochemische Sensoren eingesetzt werden, die eine chemische Größe, z.B. die Konzentration eines Analyten, in eine elektrische Meßgröße konvertieren, wobei als elektrische Größen Impedanzen, Ströme oder Potentiale gemessen werden. Wird in einer elektrochemischen Meßzelle der Strom oder die Admittanz gemessen, so werden die Meßwertaufnehmer amperometrische oder konduktometrische Sensoren genannt. Im Falle einer Potentialmessung in einer Meßzelle bezeichnet man die Sensoren als potentiometrische Sensoren. Bei potentiometrischen Sensoren zur Bestimmung von Ionen kann zwischen ionenselektiven Elektroden (ISE) und ionensensitiven Feldeffekttransistoren (ISFET) unterschieden werden.

2.1.1 Ionenselektive Elektroden

Ionenselektive Elektroden sind elektrochemische Halbzellen, bei denen an der Phasengrenze zwischen ionenselektiver Membran und Elektrolyt in Abhängigkeit von der entsprechenden Ionenkonzentration eine Potentialdifferenz auftritt. Klassisches Beispiel ist die pH-Glaselektrode. Die sich an der ionenselektiven Membran einstellenden Potentiale werden dabei mit einem hochohmigen Potentialmeßgerät gegen eine geeignete Referenzelektrode gemessen. Mittels des negativen dekadischen Logarithmus der Ionenaktivität können analog der pH-Skala Ionenskalen z.B. pCu, pNa, pCl, pI etc. definiert werden. Die entsprechenden Elektroden werden dann als pCu-, pNa-, pCl-, pI-Elektroden bezeichnet. Abbildung 2.1 zeigt schematisch eine Meßanordnung:

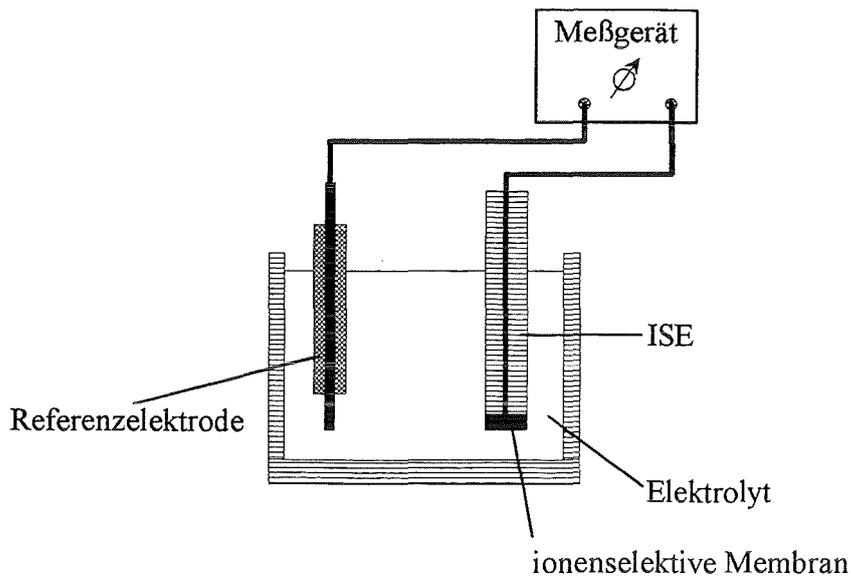


Abb. 2.1: Meßanordnung für potentiometrische Messungen mit einer ISE

Die zentrale Baueinheit einer jeden ionenselektiven Elektrode stellt die ionenselektive Membran (ISM) dar. An ihr findet der Ladungs- bzw. Ionenaustausch statt. Nach Eisenmann [27] können ISM als spezifisch arbeitende Ionenaustauscher mit fixierten Gegenladungen aufgefaßt werden. "Spezifisch" bedeutet, daß das sich an der Phasengrenze Elektrolyt/ionenselektive Membran einstellende Potential von nur einer Ionensorte, den sogenannten potentialbestimmenden Ionen, abhängt. Als potentialbestimmende Ionen bezeichnet man die Ionen, die beim Phasenübergang vom Elektrolyt auf die ionenselektive Membran die größte Zahl von Ladungsträgern verschieben. Der Zusammenhang zwischen dem sich durch Ladungsübertragung einstellenden Potential E und der Ionenkonzentration wird unter Berücksichtigung nur einer Ionensorte durch die Nernstsche Gleichung beschrieben [28].

$$E = E_0 + 2,3 \frac{R \cdot T}{z_m \cdot F} \log a_m \quad (2.1)$$

- E_0 : Standardelektrodenpotential
- R : universelle Gaskonstante
- T : Temperatur [K]
- z_m : Ionenladung des potentialbestimmenden Ions
- F : Faradaykonstante
- a_m : Aktivität des potentialbestimmenden Ions

Der Faktor $S=2,3 \text{ RT}/z_m F$ beschreibt die Nernstsche Sensitivität der Elektrode. Sie beträgt für einwertige Ionen bei 25°C $S=59,1 \text{ mV/Konzentrationsdekade}$.

Oft handelt es sich bei den gemessenen Potentialen jedoch um Mischpotentiale, bei denen neben den potentialbestimmenden Meßionen andere in der Lösung vorhandene Ionen (Störionen) einen Potentialbeitrag leisten. Erstmals wurden solche Querempfindlichkeiten als Alkalifehler bei der pH-Glaselektrode beschrieben [29]. Der Einfluß der Störionen kann durch die Selektivitätskonstante K_{m-s} beschrieben werden. Sie stellt ein Maß für das Verhältnis der Sensitivität zwischen Meß- und Störionen dar. Die mathematische Behandlung der Potentialbeiträge von Störionen in einer elektrochemischen Meßzelle erfolgt durch die Nicholski-Gleichung, einer Erweiterung der Nernst-Gleichung:

$$E = E_0 + 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{z_m \cdot F} \log(a_m + K_{m-s} \cdot a_s^{z_m/z_s}) \quad (2.2)$$

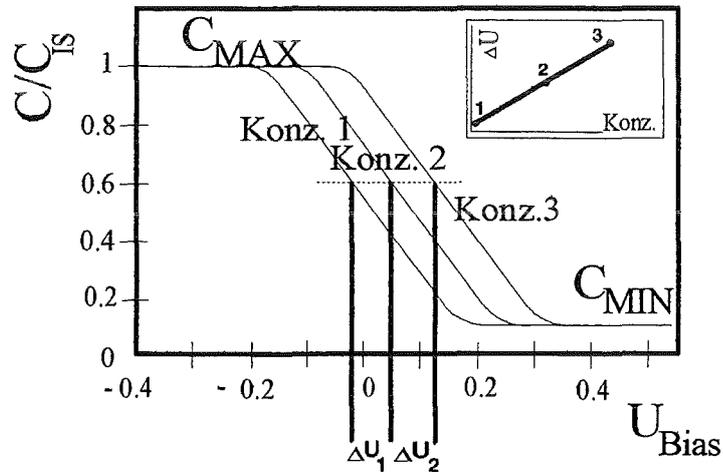
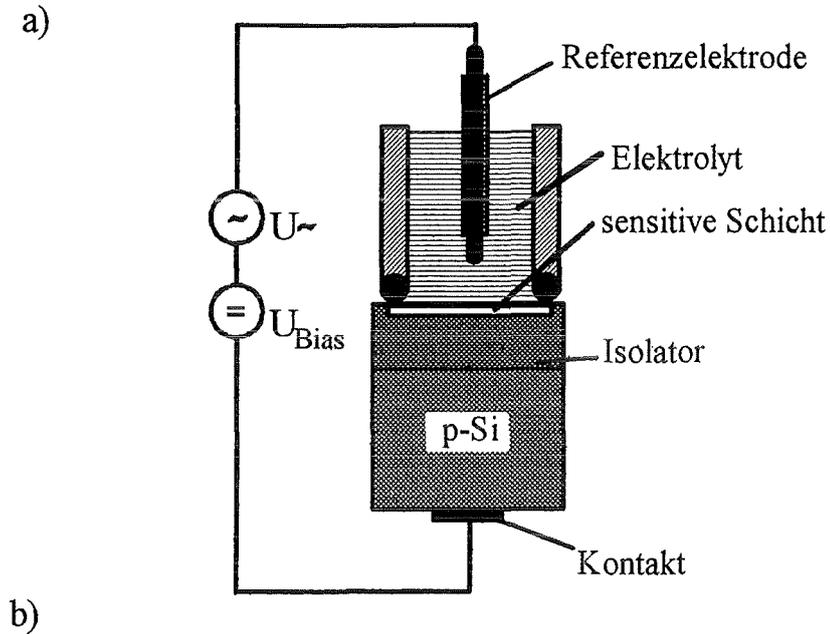
- a_m : Aktivität des potentialbestimmenden Ions
- a_s : Aktivität des Störions
- K_{m-s} : Selektivitätskonstante
- z_s : Ionenladung des Störions

2.1.2 Ionenselektive Feldeffektstrukturen

Neben der direkten Messung der sich bei der Elektrolytexposition einstellenden Potentiale können zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen in wäßrigen Lösungen auch feldeffektgesteuerte Sensoren eingesetzt werden. Das Konzept dieser Sensoren erweist sich als vorteilhaft, da bei der Fertigung etablierte halbleitertechnologische Prozesse eingesetzt werden können. Hierdurch ist kostengünstige Massenproduktion und Miniaturisierbarkeit realisierbar. Den feldeffektgesteuerten Sensoren liegen die in der modernen Mikroelektronik weit verbreiteten Feldeffekttransistoren oder Feldeffekttransistoren zugrunde. Im Gegensatz zu Transistoren müssen Feldeffekttransistoren für elektrochemische Experimente nicht lateral strukturiert werden. Deshalb wird diese Struktur in Modelluntersuchungen bevorzugt.

Abbildung 2.2 a zeigt den Kondensatoraufbau einer Feldeffektstruktur, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Das Substrat besteht aus p-Silicium und der Isolatorschicht. Gemäß dem Vertikalaufbau Elektrolyt, Isolator, Halbleiter (Semiconductor) werden derartige Systeme als EIS-Strukturen bezeichnet. Auf dem Isolator befindet sich die sensitive Membran. Der elektrische

Kontakt zum Elektrolyten wird mittels einer eintauchenden Referenzelektrode hergestellt, die Substratrückseite wird ebenfalls elektrisch kontaktiert.



- U_{Bias} : Variable Gleichspannung
 $C(V)$: spannungsabhängige Kapazität
 C_{MAX} : Maximalkapazität
 C_{MIN} : Minimalkapazität
 C_{IS} : Isolator Kapazität

Abb. 2.2: a) Schematischer Aufbau einer EIS-Struktur sowie
 b) Beispiele von $C(V)$ -Kurven für drei unterschiedliche Konzentrationen

Das elektrische Verhalten des Systems läßt sich in Analogie zu Systemen mit dem Vertikalaufbau Metall/Isolator/Halbleiter (Semiconductor) (MIS-Struktur) [30, 31] durch die Änderung der Kapazität in Abhängigkeit von der Gleichspannung zwischen Referenzelektrode und Substrat beschreiben [32-34]. Durch Verändern der Gleichspannung U_{Bias} ändert sich die Ladungsdichte im Halbleiter unter dem Isolator und somit die Kapazität des Systems. Zur Messung dieser Kapazität wird eine Wechsellspannung benötigt. Ihre Amplitude liegt in der Größenordnung von einigen Millivolt, die während des Meßzyklus konstante Frequenz kann allgemein Werte von 1 mHz bis in den Megahertzbereich annehmen. Überlagert man die Wechsellspannung der kontinuierlich veränderbaren Gleichspannung U_{Bias} , so kann während einer Messung die Kapazität in Abhängigkeit von der Gleichspannung ($C(V)$) erfaßt werden (vgl. Abb. 2.2. b). Charakteristische Bereiche der Kapazitätsmessung sollen im folgenden Abschnitt erklärt werden.

Wird an die Referenzelektrode eine negative Spannung angelegt, so nimmt infolge Ladungsinfluenz die Zahl der positiven Ladungen im p-Halbleiter unterhalb des Isolators zu. Diese Anreicherung positiver Ladungsträger bewirkt, daß die gemessene Kapazität des Systems der Isolatorkapazität C_{IS} entspricht. In der normierten Darstellung der Kapazitäts-Spannungs-Kurve wird dies durch den Bereich $C/C_{\text{IS}} = 1$ (C_{MAX}) repräsentiert (vgl. Abb. 2.2 b). Im Energieschema eines derartigen Systems läßt sich dies durch die in der Halbleiterrandschicht zu höheren Energien hin gekrümmten Energiebänder darstellen. Diese Krümmung wird mit zunehmend positiver Spannung kleiner. Die Halbleiterrandschicht unterhalb des Isolators verarmt an positiven Ladungsträgern. Ist die Krümmung der Energiebänder im Halbleiter aufgehoben, so herrscht im Halbleiter überall das gleiche Potential, d.h. der sogenannte Flachbandfall des Systems ist erreicht. Das zu diesem Zustand gehörende elektrische Potential wird als Flachbandpotential bezeichnet. Bei weiterem Verschieben der von außen angelegten Spannung (U_{Bias}) zu positiveren Werten bildet sich an der Phasengrenze Isolator/Halbleiter eine Ladungszone von negativen Ladungen aus, die mit zunehmender Spannung vergrößert wird. Dieser Ladungszustand wird durch die im Energieschema zu niedrigeren Energien hin gekrümmten Energiebänder angezeigt. Die Ausdehnung dieser Raumladungszone ins Innere des Halbleiters bewirkt eine Verkleinerung der Kapazität zur Minimalkapazität C_{MIN} . Entsprechend den Ladungszuständen bezeichnet man die dargestellten Bereiche mit Anreicherung, Verarmung, Inversion.

Durch ein zusätzliches, gemäß der Nernstschen Gleichung konzentrationsabhängiges Oberflächenpotential wird die Lage der Kapazitäts-Spannungs-Kurve entlang der Spannungsachse verschoben. Die Auswertung der Potentialverschiebung in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration kann prinzipiell im Bereich zwischen C_{MAX} und C_{MIN} durchgeführt werden [35].

Die Auswertung der konzentrationsabhängigen Potentialverschiebung sollte an einem Arbeitspunkt erfolgen, bei dem der Ladungszustand der Halbleiterrandschicht unabhängig von der Ionenkonzentration im Elektrolyten ist. Dieser Ladungszustand ist erreicht, wenn die Potentialdifferenz über den Halbleiter den Wert Null annimmt, d.h. im Flachbandfall. Für den Flachbandfall gilt nach [36]:

$$C_{FB} = \frac{k \cdot C_{MIN} \cdot C_{IS}}{C_{IS} + (k - 1) \cdot C_{MIN}} \quad (2.3)$$

C_{FB} : Flachbandkapazität
 C_{IS} : Isolator Kapazität
 C_{MIN} : Minimalkapazität
 k : Konstante

Diese Betrachtungen beschreiben die idealisierten Verhältnisse in einer EIS-Struktur. Tatsächlich müssen zusätzliche Ladungen im Isolator oder an der Isolator/Si-Grenzfläche berücksichtigt werden. Im Falle von positiven Ladungen kommt es dann zu einer Influenz von negativen Ladungen in der Halbleitergrenschicht, ohne daß eine äußere Spannung an die Struktur angelegt wird. Um den Flachbandfall zu erhalten, muß man eine negative Spannung an der Referenzelektrode anlegen. Neben diesen festen Ladungen im Oxid gibt es an der Oberfläche des Siliciums auch solche Ladungszustände, die durch Elektronen und Löcher aus dem Halbleiter umgeladen werden können [81].

Defekte im Isolator bewirken eine hohe Dichte von Ladungen im Isolator sowie umladbare Zustände an der Grenzschicht Isolator/Halbleiter. In derart geschädigten Systemen ist die Messung von C(V)-Kurven nicht möglich. Daher müssen die Defekte in Isolator und Grenzschicht vor der Kapazitätsmessung beseitigt werden. Dieses Ausheilen der Defekte geschieht i.a. durch thermische Verfahren [51, 55, 81]. Da bei der Ionenimplantation durch den Beschuß mit geladenen Projektilen Defekte im Isolator und an der Grenzfläche erzeugt werden, kann eine C(V)-Messung bei einer implantierten, aber sonst unbehandelten Probe nicht durchgeführt werden. Diese Tatsache bedingt einen an die Präparation anschließenden Nachbehandlungsschritt zum Ausheilen der durch Ionenbeschuß induzierten Defekte.

2.1.3 Iodidsensitive Membran

Die vorliegende Arbeit stellt die Präparation und Charakterisierung von iodidsensitiven AgI-Membranen vor. Daher enthält dieses Kapitel einen Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Silberiodid sowie den Einsatz von Silberhalogeniden als ionenselektives Material.

Physikalische und chemische Eigenschaften von AgI

Bei Silberiodid handelt es sich um das am wenigsten lösliche Silberhalogenid ($L_{\text{AgI}} = 8.5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$). Im Gegensatz zu den anderen Silberhalogeniden löst sich Silberiodid weder in Thiosulfatlösung noch in Ammoniak, sondern nur in Cyanidlösung. Von allen Silberhalogenverbindungen ist Silberiodid am wenigsten lichtempfindlich. So ist keine photolytische Zersetzung unter diffusem Tageslicht zu beobachten. Bei Normaldruck beträgt die Schmelztemperatur von Silberiodid $T_m = 558^\circ\text{C}$, die Siedetemperatur $T_b = 1504^\circ\text{C}$. Die Dichte von Silberiodid beträgt $\rho = 5.680 \text{ g/cm}^3$, die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\text{AgI}} = 10$. Es kann in drei Modifikationen vorliegen: Kubisch flächenzentriert als γ -AgI, hexagonal als β -AgI und kubisch-raumzentriert als α -AgI. Unterhalb einer Phasenübergangstemperatur von 147°C liegt Silberiodid als β -Form in hexagonalem Wurzitgitter vor, oberhalb von 147°C hingegen findet ein Phasenübergang zu kubisch-raumzentriertem α -AgI statt [37].

Silberiodid gilt als Ionenleiter für Silberionen. Die Leitfähigkeit beruht auf einer Fehlordnung im Kristallgitter. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der Fehlordnungszentren der vorliegenden Frenkel-Fehlordnung zu, bis bei der Phasenübergangstemperatur von 147°C die statistische Verteilung der Silberionen zwischen den Iodidionen einsetzt. Hierdurch läßt sich die Steigerung der Leitfähigkeit von $\sigma_\beta = 10^{-4} - 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ auf $\sigma_\alpha = 1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ erklären [38, 39].

Einsatz von Silberhalogeniden als ionensensitive Membran

Noch heute wird die 1971 durch Ross [22] eingeführte Kristallmembranelektrode in der Laboranalytik eingesetzt. Diese besteht aus einer gepreßten AgI-Membran, die mit einer Ableitungselektrode aus Silber in einen PVC-Elektrodenkörper eingebettet ist. Hierbei wird, um die Photosensitivität zu senken sowie eine Steigerung der Leitfähigkeit zu erreichen, Ag_2S beigemischt.

Als Alternative zur iodidsensitiven Kristallmembranelektrode stellten Vlasov et al. [40] Membranen aus hochschmelzenden Chalcogenidgläsern vor. Hierbei wird eine Schmelze von AgI,

Ag_2S und As_2S_3 zu einem Glas abgekühlt. Die sorgfältig polierte Oberfläche kann als iodidsensitive Membran eingesetzt werden. Pungor [41-43] beschreibt das Einbetten von AgI in Silikongummi als stabilisierende Matrix. Beide Elektrodentypen sind als Makroelektroden kommerziell erhältlich.

In jüngerer Zeit wurden Anstrengungen unternommen, die sensitiven Membranen als dünne Schichten auf geeigneten Substraten abzuscheiden. Dabei kommt den zur Halbleiter-Planartechnologie kompatiblen Prozessen wie Sputtern, Aufdampfen oder Verfahren zur Oberflächenmodifikation ein besonderes Interesse zu. So gelang beispielsweise die Herstellung einer Na^+ -sensitiven Dünnschicht durch Magnetronsputtern [3]. Ein früherer Versuch, eine iodidsensitive Membran mittels dieser Technologie herzustellen, scheiterte an der Zersetzung des AgI-Targets [44].

Im folgenden wurden Versuche unternommen, anorganische Sensormembranen mittels Bedampfen herzustellen. Buck [45] benutzte für die Detektion von Chlorid- bzw. Bromidionen aufgedampfte Membranen von AgCl oder AgBr. Die von Fabry et al. [5] nach der selben Technologie auf einem Si/SiO₂-Substrat hergestellten AgCl-Membranen zeigten auch bei Membrandicken von 1 μm deutliche Porosität. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit der Probenpräparation und der geringen Sensitivität waren die Schichten für einen Dauereinsatz nicht geeignet. Die von Bousse et al. [46] analog durchgeführten Versuche bestätigten diese Ergebnisse. Beim Aufdampfen von AgI auf ein Halbleitersubstrat [26] des Aufbaus Si/SiO₂/Si₃N₄ konnte eine Sensitivität von 50-55 mV/Dek. erreicht werden. Nach einer Einsatzzeit von 80 Tagen war trotz Haftvermittlerschicht aus Chrom zwischen Substrat und Membran ein teilweises Ablösen der Schicht zu beobachten, wobei die Iodidsensitivität erheblich nachließ und die pH-Sensitivität anstieg.

Durch Modifikation der Oberfläche zu einem sensitiven Film könnten die Schwierigkeiten bei der Anbindung an das Substrat behoben werden. Pham et al. [6, 7] modifizierten die oberflächennahen Schichten von Si/SiO₂- bzw. Si/SiO₂/Si₃N₄-Substraten durch Na^+ -Ionenimplantation zu natriumsensitiven Dünnschichten und untersuchten ihre Applikation als ISM. Diese Technologie der Ionenimplantation wurde von Glass [47] angewendet, um an der Oberfläche eines polierten Silberzylinders eine für Chloridionen sensitive Membran zu erzeugen. Die Sensitivität bezüglich eines Konzentrationsintervalles zwischen 28 mmol und 0.028 mmol konnte zu 46 mV/Dek. ermittelt werden. Da keine weiteren Literaturzitate zur Ausbildung halogenidsensitiver Membranen unter Anwendung der Ionenimplantation in Metallsubstrate bekannt sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst der Versuch unternommen, die Ergebnisse der Ionenstrahlsynthese chloridsensitiver Membranen zu reproduzieren.

2.2 Ionenstrahlsynthese sensitiver Schichten

2.2.1 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist ein modernes, auf oberflächennahe Schichten begrenztes Verfahren zur Modifizierung von Werkstoffen. Diese werden dazu als Substrate einem Ionenstrahl ausgesetzt, wobei die beschleunigten Teilchen aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie in die oberflächennahen Schichten des Substrates eindringen.

Anwendungen findet die Ionenimplantation bereits zur Steigerung der Verschleißfestigkeit von Bauteilen in der Fahrzeugindustrie [48, 49], zur Ausbildung supraleitender Dünnschichten auf Substraten [50] sowie bei halbleitertechnologischen Prozessen [51].

Erste Untersuchungen über die Wechselwirkungen beschleunigter Teilchen mit festen Medien wurden zu Beginn dieses Jahrhunderts u.a. von Rutherford [52] durchgeführt. Hierbei konnten erste Aufschlüsse über den Aufbau von Kern und Hülle erhalten werden.

Grundsätzlich müssen bei einer umfassenden Betrachtung des Energieverlustes beschleunigter Teilchen in einem festen Medium folgende Phänomene berücksichtigt werden:

- 1) Inelastische Stöße mit gebundenen Elektronen des abbremsenden Mediums. Der Energieverlust erfolgt durch Anregung oder Ionisation.
- 2) Inelastische Stöße mit Kernen. Sie können zu Kernanregung oder zu Kernreaktionen führen.
- 3) Elastische Stöße mit gebundenen Elektronen.
- 4) Elastische Stöße mit Kernen oder Atomen. Ein Teil der kinetischen Energie wird hierbei auf das gestoßene Teilchen übertragen.

Bei der Ionenimplantation sind inelastische Kernstöße und elastische Stöße mit Elektronen von untergeordneter Bedeutung. Wichtiger sind hingegen elastische Kernstöße und Wechselwirkungen in Form von inelastischen Stößen mit Elektronen. Sie bewirken den Energieverlust eindringender Teilchen, der in einen elektronischen und einen nuklearen Anteil separiert werden kann. Die Beiträge zum Energieverlust werden durch elektronische Bremsquerschnitte $S_e(E)$ und Kernbremsquerschnitte $S_n(E)$ charakterisiert. Welcher dieser beiden Energieverlustmechanismen bei der Ionenimplantation überwiegt, hängt im wesentlichen von der Energie und Masse des Projektilions sowie von der Masse der Atome des Substrats ab. Im Energiebereich, in dem die

Ionenimplantation durchgeführt wird (E_{\max} ca. 500 keV) müssen beide Arten von Wechselwirkung berücksichtigt werden. Die Energieabhängigkeit der elektronischen und Kernbremsquerschnitte ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

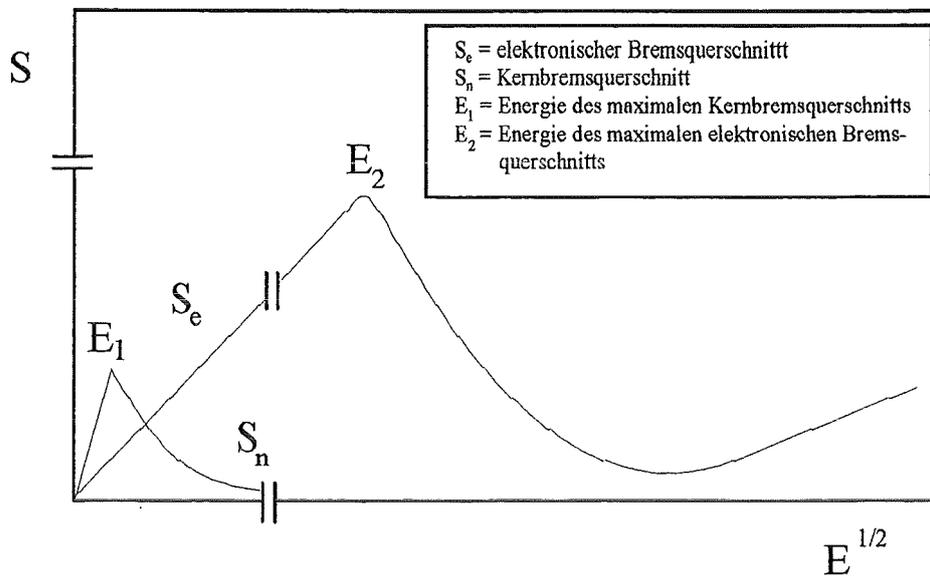


Abb. 2.3: Energieabhängigkeit der elektronischen und Kernbremsquerschnitte

Der übliche Energiebereich der Ionenimplantation wird in Abbildung 2.3 durch den Bereich $E \leq E_2$ repräsentiert.

Bei niedrigen Energien sind demnach zwei Energieverlustmechanismen zu betrachten: Zum einen finden Stöße mit freien und gebundenen Elektronen, zum anderen Stöße mit Atomkernen des Substratmaterials statt.

2.2.2 Reichweitenverteilung implantierter Ionen

Unter der Annahme, daß beide Prozesse unabhängig voneinander stattfinden, kann bei Kenntnis der Primärenergie und der Bremsquerschnitte die im Substrat zurückgelegte Wegstrecke R berechnet werden. Für die Tiefenverteilung implantierter Ionen ist die Projektion von R auf die Einfallrichtung der Ionen von praktischem Interesse. Die so erhaltene Distanz wird als mittlere projizierte Reichweite R_p bezeichnet. Analog hierzu ergibt sich aus der Standardabweichung ΔR die projizierte Standardabweichung ΔR_p . Nach [53, 54] haben die in ein Substrat implantierten Teilchen eine gaußförmige Verteilung um diese mittlere projizierte Reichweite R_p mit der

Standardabweichung ΔR_p . Gleichung 2.4 beschreibt die Verteilung der Ionen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x [55].

$$N(x) = \frac{N_D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-\left[\frac{(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right]} \quad (2.4)$$

mit

$$\frac{1}{N_D} \cdot \int N(x) dx = 1$$

N_D : Fluenz = insgesamt implantierte Menge in Ionen pro cm^2

Die maximale Konzentration der implantierten Ionen wird bei $x = R_p$ erreicht, so daß für die Konzentration im Maximum der Verteilung gilt:

$$N(x = R_p) = \frac{N_D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (2.5)$$

Nach Gleichung 2.6 kann aus der projizierten Standardabweichung ΔR_p die Halbwertsbreite (HWB) der Ionenverteilung im Substrat berechnet werden [54].

$$HWB = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \Delta R_p \quad (2.6)$$

Mittels des Computerprogramms Trim'89 [56] können sowohl R_p als auch ΔR_p durch die Simulation des Implantationsprofils bei beliebigen Ion-Substrat-Kombinationen berechnet werden. Für die Implantation von Cl^+ bzw. I^+ in Silber wurde diese Rechnung bei unterschiedlichen Energien durchgeführt. Die ermittelten Werte der projizierten Reichweite und der projizierten Standardabweichung sowie der nach Gleichung 2.6 berechneten Halbwertsbreite der Ionenverteilung sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Parameter der Ionenverteilung bei der Implantation von I⁺ bzw. Cl⁺ in Silber

Implantation von Cl ⁺ in Silber		
Energie	R _p	HWB
300 keV	143.1 nm	145.8 nm
200 keV	95.2 nm	107.4 nm
150 keV	72.9 nm	84.3 nm
70 keV	36.2 nm	44.3 nm
33 keV	19.0 nm	25.4 nm

Implantation von I ⁺ in Silber		
Energie	R _p	HWB
300 keV	48.1 nm	55.1 nm
200 keV	34.6 nm	38.6 nm
150 keV	26.2 nm	30.6 nm
70 keV	15.4 nm	18.1 nm
33 keV	9.0 nm	10.6 nm

Durch die Implantationsenergie sind die Parameter R_p , ΔR_p und die Halbwertsbreite der Ionenverteilung im Substrat vorgegeben. Die Realisierung einer großen Schichtdicke und somit einer langen Standzeit der sensitiven Membran erfordert ein möglichst breites Implantationsprofil mit konstant hoher Fremdionendotierung im Substrat. Ein derartiges Profil kann durch Mehrfachimplantationen mit unterschiedlichen Energien in die betreffenden Substrate angenähert werden. Durch die Wahl der Implantationsenergien kann die Dicke der durch Ionenbeschuss modifizierten Schicht variiert werden. Bei der Herstellung ionensensitiver Membranen mittels dieser Technologie kann somit die Membranstärke beeinflusst werden. Das resultierende Gesamtprofil einer solchen mehrstufigen Implantation setzt sich aus der Summe der Einzelverteilungen zusammen.

Abbildung 2.4 zeigt ein berechnetes Profil für eine dreistufige Implantation von Iod in Silber. Die Berechnung basiert auf der Annahme folgender Implantationsparameter:

Energie	Fluenz
300 keV	$3.26 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
150 keV	$3.78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
70 keV	$5.65 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

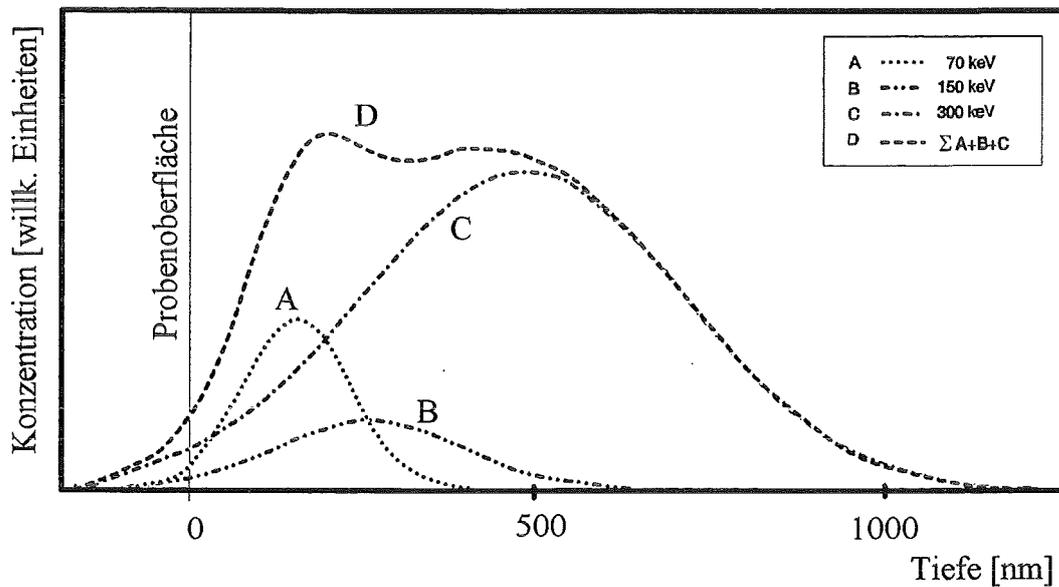


Abb. 2.4: Theoretische Berechnung der Verteilung bei einer dreistufigen Implantation von Iod in Silber ohne Berücksichtigung von Sputtereffekten

Die in Abbildung 2.4 dargestellte Berechnung gibt die theoretischen Verhältnisse eines durch eine dreistufige Implantation hergestellten Profils wieder. Die Praxis zeigt, daß während der Implantation wirkende Sekundäreffekte die Probenoberfläche abgetragen und die tatsächlich erhaltenen Implantationsprofile von den theoretisch berechneten abweichen. Im folgenden sollen daher die während der Ionenimplantation auftretenden Sekundäreffekte behandelt werden, um realistische Aussagen zur Mehrfachimplantation zu ermöglichen.

2.2.3 Sekundäreffekte bei der Ionenimplantation

Neben dem Eindringen der Primärionen in das Substrat sind weitere Effekte zu beachten, die das Gesamtergebnis der Ionenimplantation entscheidend beeinflussen können. Dazu gehören:

- Schichtabtrag durch Sputtern
- Rückstoßimplantation
- Strahlenschäden

Schichtabtrag durch Sputtern

Wenn im Falle eines Stoßprozesses die übertragene Energie so groß ist, daß über die Bindungsenergie eines Atoms an den Gitterplatz hinaus die kinetische Energie der gestoßenen Teilchen ausreicht, um die Substratoberfläche zu verlassen, so wird dieser Prozeß als Sputtern (= Zerstäuben) bezeichnet.

Treffen schwere Projektile mit Primärenergien von mehr als 100 keV auf das Substrat, so treten Kaskaden auf, wobei Atome höherer Energie weitere Atome aus dem Gitter herausschlagen. Es bildet sich ein lokal begrenztes Plasma mit einer Temperatur von einigen 10^4 K aus, wobei die einzelnen Atomlagen vermischt werden und die Anzahl der freigesetzten Substratome steigt. Zur Berechnung der Anzahl der beim Ionenbeschuß zerstäubten Teilchen wird der Sputterkoeffizient definiert. Dieser entspricht der Anzahl der aus der Oberfläche austretenden Teilchen pro auftreffendem Ion.

Mit Kenntnis des Sputterkoeffizienten können Aussagen über den Oberflächenabtrag in Abhängigkeit von der Fluenz gemacht werden. Dem kommt bei der Abschätzung des Schichtabtrags und der Berechnung der Implantationsparameter für die Ionenstrahlsynthese selektiver Membranen auf Dünnschichtsubstraten erhebliche Bedeutung zu.

Die in [54, 55] beschriebenen gaußförmigen Verteilungen der implantierten Ionen im Substrat werden durch den Schichtabtrag erheblich beeinflusst: Die Oberfläche des Substrats wird abgetragen, d.h., die Ionenverteilung verliert ihre gaußförmige Gestalt, die Halbwertsbreite steigt. Ist die Fluenz so groß, daß die Oberfläche bis zu einer Tiefe von R_p abgetragen wird, so ist die maximal mögliche Dotierungsdichte erreicht, und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen auftreffenden und aus der Oberfläche austretenden Dotierungsteilchen ein. Nach Matsunami [57] sind die Sputterkoeffizienten für beliebige Ion-Substrat-Kombinationen berechenbar. Diese sind in Tabelle 2.2 für die Implantation von Cl^+ und I^+ in Silber angegeben.

Tabelle 2.2: Sputterkoeffizienten beim Beschuß von Silber mit Cl^+ und I^+ [57]

Sputterkoeffizienten für die Implantation in Silber		
Energie	Cl^+	I^+
200 keV	6.15	33.77
70 keV	8.31	30.00
33 keV	10.3	25.55

Aufgrund der unterschiedlichen Größe der als Projektil verwendeten Ionen ergeben sich Differenzen in den Werten der Sputterkoeffizienten von Iod und Chlor. In Anhang 1 werden die Sputterkoeffizienten zur Berechnung der Implantationsparameter für die Ionenstrahlsynthese einer iodidsensitiven Membran herangezogen.

Rückstoßimplantation

Die im Zusammenhang mit der Ausbildung von Strahlenschäden erwähnten Stoßkaskaden können ebenfalls zur Präparation sensitiver Membranen genutzt werden.

Beim Beschuß eines Substrats mit schweren Projektilionen finden bei höherer Beschleunigungsenergie Wechselwirkungen statt, die den Kristallverband des Substratmaterials lokal begrenzt auflösen und die einzelnen Atomlagen vermischen [58]. Beispielsweise zeigten Untersuchungen der Implantation von Antimon in Silicium, daß bei einer Energie von 200 keV durch ein auftreffendes Projektilion etwa 1785 Substratome versetzt werden [51].

Dieser Effekt der Ausbildung von Stoßkaskaden kann ausgenutzt werden, um aus einer auf das Substrat aufgetragenen Deckschicht Atome aus den grenzflächennahen Monolagen in das Substrat einzubringen. Dieser Effekt wird als ion-beam-mixing [59, 60] bezeichnet.

Das ion-beam-mixing soll in dieser Arbeit zur Synthese von Silberiodid genutzt werden, indem Deckschichten aus Silber oder Silberiodid auf Isolatorschichten aufgebracht und durch Ionenbeschuß mit Iodionen an der Phasengrenze mit dem SiO_2 der oberen Isolatorschicht vermischt werden. Die Anzahl der versetzten Atome pro Projektilion wurden nach [56] für die Implantation von Iod in Silber und Silberiodid berechnet. Diese Versetzungszahlen sind ein indirektes Maß für die Effizienz der Vermischung an der Phasengrenze. Die nach [56] berechneten Werte sind in Tabelle 2.3 angegeben.

Tabelle 2.3: Anzahl versetzter Atome pro auftreffendes I⁺-Projektil

	Silber	Silberiodid
300 keV	8403	7547
150 keV	4281	3898
70 keV	2056	1817

Aufgrund dieser hohen Werte für die Anzahl versetzter Atome pro auftreffendes I⁺-Projektil ist zu erwarten, daß durch ion-beam-mixing an der Phasengrenze effektiv Atome aus der Deckschicht in die oberflächennahen Atomlagen des Isolators eingebracht werden können. Bei einer I⁺-Fluenz von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ werden hierbei im Falle einer Silberdeckschicht beispielsweise Werte zwischen $2.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (70 keV) und $8.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (300 keV) (AgI-Deckschicht: $1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ - $7.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) erreicht, die zur Bildung einer sensitiven Membran ausreichend sein sollten.

Neben der Funktion als Reservoir nimmt die Deckschicht ferner die Aufgabe einer Schutzschicht (Opferschicht) wahr, da die direkte Einwirkung beschleunigter Ionen eine Zerstäubung der Oberfläche der Deckschicht bewirkt und so das darunter liegende Substrat geschützt wird. Der Vorteil dieser Technik liegt in der Ausbildung einer sensitiven Membran aus Silber und Iod, wobei nur eine Ionensorte implantiert werden muß.

Strahlenschäden

Durch das Eindringen der Ionen in das Substrat werden Atome entlang der Bahn durch das Projektilion aus ihren Gitterplätzen herausgeschlagen und erzeugen lokal begrenzte, ungeordnete Bereiche. Voraussetzung hierfür ist, daß die auf das Substratom übertragene Energie größer ist als seine Bindungsenergie an den Gitterplatz. Ist die kinetische Energie des gestoßenen Atoms immer noch größer als die Bindungsenergie im Gitter, so kann in einem sekundären Prozeß ein weiteres Atom von seinem Platz entfernt werden. Dies führt zur Ausbildung einer Stoßkaskade. Dabei kann das Kristallgitter des Substrats erheblich gestört oder gar vollständig zerstört werden. Als Folge der Implantation treten bis zu einer Tiefe R_{max} morphologische Veränderungen, z.B. Amorphisierung, Ausbildung von Oberflächenstrukturen (Nadeln, Pyramiden) auf. Diese Phänomene werden als strahlungsinduzierte Defekte bezeichnet. Die Zahl der versetzten Gitteratome im Substrat ist abhängig von Größe und Energie des Projektils sowie von der Temperatur während der Implantation. Die Verteilung der entstandenen Strahlenschäden im

Gefüge zeichnet sich dadurch aus, daß die Projektion des Maximums der Strahlenschäden S_{\max} allgemein näher an der Oberfläche liegt, als die mittlere projizierte Reichweite R_p der Ionenverteilung. Dies läßt sich erklären durch die Tatsache, daß die Projektilionen an der Oberfläche eine höhere kinetische Energie aufweisen als in tieferen Schichten des Substrats.

Vor allem beim Einsatz der Implantationstechnologie zur Erzeugung elektronisch aktiver Zentren in Halbleitern und Isolatormaterialien ist ein abschließender Prozeßschritt zur Ausheilung dieser Strahlenschäden unabdingbar. Um elektronisch aktive Zentren zu bilden, müssen die implantierten Ionen reguläre Gitterplätze einnehmen.

Die Ausheilung kann durch eine thermische Behandlung erfolgen. In Abhängigkeit vom Ausmaß der Schädigung (Atome auf Zwischengitterplätzen, Gitter-Leerstellen, teilweise bzw. vollständige Amorphisierung) sind für *Siliciumsubstrate* Temperaturen zwischen 400°C und 1200°C verwendet worden [51, 55, 81, 92]. Um die Verbreiterung des Gaußprofils sowie die Verkleinerung des ursprünglichen Dotierungsmaximums durch thermische Diffusion gering zu halten, werden in der Halbleitertechnik niedrige Ausheiltemperaturen angestrebt. Alternative Methoden zur Verringerung des Einflusses der Diffusionseffekte nutzen eine Verkürzung der Ausheilzeit, z.B. durch den Einsatz von hochenergetischer Elektronenstrahlung zur kurzzeitigen Substrataufheizung [51].

SiO₂-Schichten, die mit Alkali- und Aluminiumionen implantiert worden waren, konnten bei einer Temperatur von 450°C ausgeheilt werden und danach als alkalisensitive Membran eingesetzt werden [7].

Bei der Implantation in *Metalle* kann den Strahlenschäden unter meßtechnischen Gesichtspunkten untergeordnete Bedeutung beigemessen werden, da auch bei vollständiger Amorphisierung des Metalls die elektronischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) im Gegensatz zu Halbleitern und Isolatoren nicht wesentlich beeinflußt werden [55].

2.3 Konzept zur Ionenstrahlsynthese iodidsensitiver Membranen

Ziel der Arbeit ist es, dünne iodidsensitive Schichten auf der Basis von Silberiodid herzustellen. Diese Schichten sollen auf geeigneten Substraten als Sensoren zur Detektion von Iodidionen in wäßrigen Lösungen oder auch als Referenzsensoren verwendet werden. Die Anwendung zielt auf Mikrosysteme [74], d.h., es werden Mikrosensoren angestrebt, die mit den Techniken der Halbleitertechnologie (Dünnschichtverfahren, Vakuumpräparationsmethoden) herstellbar sind.

Für die Präparation der Silberiodidschichten wird als Halbleitertechnologie-kompatibler Prozeß die Ionenimplantation gewählt. Hierbei handelt es sich um ein in der Halbleiterindustrie etabliertes Dotierungsverfahren, mit dem sehr kleine dotierte Zonen erzeugt werden können. Die Ionenimplantation erlaubt es darüber hinaus, die Menge und Verteilung implantierter Ionen durch die Wahl der Implantationsparameter mit großer Genauigkeit reproduzierbar einzustellen (vgl. Kap. 2.2.2). Durch diese Eigenschaften der Ionenimplantation bestehen die Voraussetzungen zur Miniaturisierung der präparierten Membranen. Als Vorteil gegenüber Beschichtungsverfahren ist die Umgehung von Haftungsproblemen durch die Modifizierung oberflächennaher Substratschichten zu nennen.

Nachteilig treten die während der Präparation auftretenden Sekundäreffekte in Erscheinung. Durch Sputtern wird die Oberfläche des Substrats abgetragen und die Tiefenverteilung (Profile) der implantierten Ionen verändert. Da für die Schichtherstellung i.a. hohe Fluenzen ($> 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) erforderlich sind, ist mit einem hohen Schichtabtrag durch Sputtern zu rechnen. Dieser muß bei der Profileinstellung berücksichtigt werden. Ein Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen ist daher die Bestimmung des Sputterabtrags, der durch theoretische Ansätze nur näherungsweise beschrieben werden kann (vgl. Kap. 2.2.3). Durch Absenken der Gesamtfluenz und durch Aufbringen von Deckschichten als Opferschichten, die während der Präparation zerstäubt werden, soll dieser begrenzt werden.

Ein weiterer Sekundäreffekt bei der Ionenimplantation ist die Strahlenschädigung des Substrats, die die elektrochemischen Eigenschaften der erzeugten Schichten entscheidend beeinflussen kann. An Feldeffektstrukturen sind nach Implantation mit hohen Fluenzen keine $C(V)$ -Kurven meßbar (vgl. Kap. 2.1.2). Deshalb ist eine thermische Nachbehandlung erforderlich, wobei für SiO_2 -Matrix-Membranen Temperaturen von $\geq 450^\circ\text{C}$ [8] benötigt werden. Für die in dieser Arbeit präparierten Schichten sollte die Schmelztemperatur von AgI (558°C) nicht überschritten werden, da im Falle des Aufschmelzens von AgI dessen Verdampfung an der Oberfläche zu erwarten ist. Zur thermischen Ausheilung wird deshalb zunächst eine Ausheiltemperatur von 500°C gewählt. Alternativ soll die Ausheilung mittels Elektronenstrahlen [51] auch bei Temperaturen oberhalb des AgI -Schmelzpunktes untersucht werden, wobei durch eine Verkürzung der Ausheilzeit eventuell die Menge an verdampftem AgI klein gehalten werden kann. Schließlich ist die Möglichkeit der *in situ*-Ausheilung von Strahlenschäden durch eine erhöhte Substrattemperatur während der Implantation zu prüfen [55].

Zur Herstellung sensitiver AgI-Membranen mittels Ionenimplantation sollen als Synthesemöglichkeiten untersucht werden:

- Implantation von Iod in Silber als einfachste Methode zur Herstellung einer iodidsensitiven Membran. Das Ag-Substrat dient zugleich zur Potentialableitung, so daß als Sensorstruktur eine ionenselektive Elektrode resultiert.
- Implantation von Silber und Iod in die inerte SiO₂-Matrix von Feldeffektstrukturen (vgl. Kap. 2.1.2) zur Herstellung von ionenselektiven Feldeffektsensoren.

Implantation von Iod in Silber

Durch die Implantation von nur einer Komponente zur Synthese von AgI kann die Gesamtfluenz der auf das Substrat auftreffenden Teilchen minimal gehalten werden. Dadurch kann der Schichtabtrag als Voraussetzung für die Präparation von Dünnschichtsystemen minimiert werden.

Da nur sehr wenige Informationen bezüglich der Ausbildung halogenidsensitiver Membranen unter Anwendung der Ionenimplantation verfügbar sind, wird im Rahmen dieser Arbeit zunächst der Versuch unternommen, die Ergebnisse der Ionenstrahlsynthese chloridsensitiver Membranen [47] zu reproduzieren. Dabei wird die Implantation von Chlor in ein kompaktes Silberblech durchgeführt. An diesem einfachen Modellsystem sollen insbesondere Ausmaß und Auswirkungen der auftretenden Sputtereffekte, die oberflächenanalytisch bestimmte Chlorverteilung in oberflächennahen Schichten und die Sensitivität der Membran für Chloridionen überprüft werden, bevor das wegen der stärkeren Sputtereffekte kompliziertere System Iod/Silber studiert wird.

Der Einfachheit halber wurden zunächst die Implantationsparameter der Ionenstrahlsynthese von AgCl auf das System Iod/Silber übertragen. Aus dem durch die Implantation von Iodionen hervorgerufenen Sputterabtrag kann der Sputterkoeffizient berechnet werden. Dieser ermöglicht die Bestimmung optimierter Implantationsparameter sowie deren Übertragung auf Dünnschichtsysteme. Die maximal mögliche Ag-Schichtdicke bei guter Substrathaftung beträgt ca. 500 nm [88]. Diese geringe Schichtdicke legt eine Verringerung der Gesamtfluenz für die Ionenstrahlsynthese einer iodidsensitiven Dünnschicht nahe.

Implantation von Iod und Silber in SiO₂

Eine im Vergleich zu Silberiodid-Aufdampfschichten [26] verbesserte mechanische Stabilität der sensitiven Schicht wird durch die Ionenstrahlsynthese in einer inerten, mechanisch stabilen SiO₂-Matrix angestrebt, wie sie als Isolatorschicht in Feldeffektstrukturen Verwendung findet. Dazu müssen Silber und Iod in den oberflächennahen Bereich implantiert werden. Dabei ist zu erwarten, daß die sensitive Schicht nicht geschlossen ausgebildet wird, sondern aus einzelnen sensitiven Zentren besteht. Somit sollte bei den elektrochemischen Messungen ein Elektrolytkontakt der SiO₂-Matrix möglich sein, der auch zu pH-Empfindlichkeit führt. Membranen mit Sensitivität für Iodid- und Wasserstoffionen könnten in Sensorarrays für Differenzmessungen bei bekannter Konzentration einer Ionensorte eingesetzt werden; bei bekanntem pH-Wert zur Bestimmung der Iodidkonzentration, bei eingestelltem pI-Wert für die pH-Messung. Die Möglichkeit der pI-Einstellung ist von Bedeutung für reale Analysenproben, die zunächst meist kein Iodid enthalten, während Chlorid oft in unbekannter Konzentration bereits in der Probe vorliegt. Eine analoge Messung unter Nutzung einer AgCl-Membran würde dann kein definiertes Bezugspotential liefern.

Bei getrennter Implantation beider Komponenten Iod und Silber steigt der Schichtabtrag durch Sputtern, so daß die dünnen SiO₂-Schichten eventuell vollständig abgetragen werden. Deshalb werden in Vorversuchen zur "*sequentiellen Implantation*" zunächst nur Silber bzw. nur Iod in SiO₂ implantiert. Hierbei werden Informationen über die Menge an implantierten Ionen sowie über den Schichtabtrag durch Sputtern erhalten.

Dieser Schichtabtrag kann verringert werden, wenn beide Komponenten in einem Prozeßschritt implantiert werden. Hierzu wird eine dünne Silberschicht auf das Substrat aufgesputtert, die mit Iodionen durchschossen wird. Durch *Rückstoßimplantation* tritt an der Phasengrenze Silber/Isolator eine Vermischung auf (ion-beam-mixing). Hierbei ist zu erwarten, daß ein Silberüberschuß in den Isolator eingetragen wird, da die eingeschossenen Iodteilchen aufgrund der Ausbildung von Stoßkaskaden jeweils viele Silberteilchen durch Rückstoß implantieren. Daher wird als Variante die Anwendbarkeit von thermisch aufgedampftem Silberiodid als Opferschicht untersucht. Damit sollte ein Silber:Iod-Verhältnis von nahezu 1 zu erreichen sein. Diese Experimente erfordern eine besonders sorgfältige Einstellung der Implantationsparameter und der Dicke der Opferschicht.

Eine ideale Stöchiometrie von Ag:I = 1 ist schließlich bei der direkten Implantation von AgI-Molekülionen in die SiO₂-Matrix zu erwarten. Deshalb wird in einer weiteren Variante die *Molekülionenimplantation* untersucht.

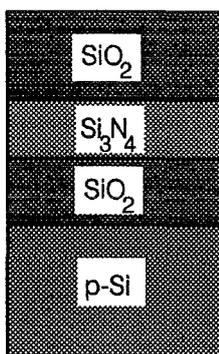
3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst die zur Entwicklung einer ionensensitiven Membran eingesetzten Substratmaterialien sowie die Schritte zu deren Reinigung und Vorbehandlung vorgestellt. Hieran schließt sich eine Beschreibung der zur Schichtpräparation eingesetzten Bedampfungs-, Sputter- und Implantationsanlagen an. Abschließend erfolgt eine Zusammenstellung der zur Schichtcharakterisierung angewendeten elektrochemischen und physikalischen Analysemethoden. Eine Auflistung der eingesetzten Chemikalien und Gase ist in Abschnitt 3.4 enthalten.

3.1 Substratmaterialien und Substratvorbehandlung

3.1.1 EIS-Struktur

Für die Herstellung der EIS-Strukturen wurden Silicium-Isolator-Substrate der Fa. CIS, Erfurt mit folgender Spezifikation verwendet:



p-Silicium: 4-Zoll-Wafer, Dicke 525 μm , $\langle 100 \rangle$ orientiert, Bor-dotiert
 $\rho = 8\text{-}20 \Omega\text{cm}$

Isolator: Mehrschichtaufbau bestehend aus unterem SiO_2 (thermische Oxidation) mit $d_{\text{SiO}_2} = 75 \text{ nm}$, Si_3N_4 -Zwischenschicht (LPCVD-Verfahren) als Diffusionsbarriere mit $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 75 \text{ nm}$ sowie einer oberen SiO_2 -Schicht (LPCVD) mit $d_{\text{SiO}_2} = 100 \text{ nm}$.

Die mit Isolatorschichten bedeckte Seite der Wafer war poliert, die Rückseite geläppt. Die Wafer wurden zu Proben des Formats 10x10 mm² vereinzelt und anschließend gereinigt. Hierfür wurden aus der Literatur bekannte Reinigungsschritte [61] zu folgendem Verfahren kombiniert:

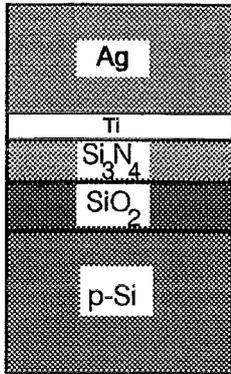
- 1) 5 min Reinigen mit dest. H₂O im Ultraschallbad bei 40°C
- 2) 15 min Reinigen mit Aceton im Ultraschallbad bei 40°C
- 3) Spülen mit dest. H₂O
- 4) 20 min Behandeln mit H₂SO₄(konz)/H₂O₂(30%)(1:1) im Ultraschallbad
- 5) Spülen mit dest. H₂O
- 6) 5 min Reinigen mit dest. H₂O im Ultraschallbad bei 40°C
- 7) Trockenschleudern im N₂-Strom

3.1.2 Ionensensitive Elektrode

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung kompakter ionensensitiver Elektroden diente ein 1mm dickes Silberblech (99.99 %, Fa. Goodfellow, Bad Nauheim). Mittels Erodieren mit einem Wolframdraht wurden Probenplättchen des Formats 10x10 mm² hergestellt. Diese wurden dann nach folgendem Verfahren gereinigt und poliert:

- 1) 5 min Reinigen mit dest. H₂O im Ultraschallbad bei 40°C
- 2) 15 min Reinigen mit Aceton im Ultraschallbad bei 40°C
- 3) Spülen mit dest. H₂O
- 4) 20 min Reinigen mit NH₃ (25 %) im Ultraschallbad
- 5) Polieren mit Schleifpaste 1µm (Metadi II, Fa. Buehler-Met, Lake Buff, USA)
- 6) Spülen mit dest. H₂O
- 7) 15 min Reinigen mit Aceton im Ultraschallbad bei 40°C
- 8) Spülen mit dest. H₂O
- 9) 20 min Reinigen mit NH₃ (25 %) im Ultraschallbad
- 10) Spülen mit dest. H₂O
- 11) Trockenschleudern im N₂-Strom

Zur Herstellung einer iodidsensitiven Dünnschichtelektrode dienten von der Firma Bosch, Karlsruhe bereitgestellte Substrate mit folgendem Aufbau:



- p-Silicium: 4-Zoll-Wafer, Dicke 525 μm , $\langle 100 \rangle$ orientiert, $\rho = 8\text{-}20 \Omega\text{cm}$
- Isolator: Mehrschichtaufbau bestehend aus unterem SiO_2 mit $d_{\text{SiO}_2} = 75 \text{ nm}$ (thermische Oxidation), Si_3N_4 -Zwischenschicht als Diffusionsbarriere mit $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 75 \text{ nm}$ (LPCVD-Verfahren)
- Metall: Mehrschichtaufbau bestehend aus Ti-Haftvermittler (gesputtert) mit $d_{\text{Ti}} = 30 \text{ nm}$ sowie einer Silberschicht (gesputtert) mit $d_{\text{Ag}} = 500 \text{ nm}$.

Die zu Plättchen des Formats $25 \times 10 \text{ mm}^2$ vereinzelt Proben wurden nach folgendem Verfahren gereinigt:

- 1) Spülen mit dest. H_2O
- 2) 15 min Reinigen mit Aceton im Ultraschallbad bei 40°C
- 3) Spülen mit dest. H_2O
- 4) 20 min Reinigen mit NH_3 (25 %) im Ultraschallbad
- 5) Spülen mit dest. H_2O
- 6) Trockenschleudern im N_2 -Strom

Um die Kontamination mit Staubpartikeln zu minimieren, wurde die Reinigung in den Laminarboxen (Reinraumklasse 1000) eines Reinraumlabors durchgeführt. Die verwendeten Gefäße bestanden aus Teflon oder Quarzglas. Es wurden ausschließlich Chemikalien des Reinheitsgrads Selectipur (E. Merck, Darmstadt) benutzt. Die Proben wurden mit Stickstoff (5.5) (Messer Griesheim, Frankfurt a. M.) getrocknet.

3.2 Schichtherstellung

3.2.1 Ionenimplantation

Implantation von Atomionen

Die Ionenimplantationen mit Ag^+ - bzw. I^+ -Ionen wurden an der 300 kV-Implantationsanlage (Danfysik, Dänemark) des Instituts für nukleare Festkörperphysik (INFP) des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt [62, 63]. In dieser Anlage wird durch Turbomolekularpumpen und Titanverdampferpumpen mit Kühlfinger (77 K) ein Basisdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht.

Die Ionen werden in einer Ionenquelle vom Nielsen-Typ erzeugt und durch die Extraktionsspannung auf 20 keV vorbeschleunigt. Dies ist gleichzeitig die Eintrittsenergie aller erzeugten Ionen in den 90° -Ablenkmagneten, der eine Massentrennung ermöglicht. Nach dieser Ablenkstrecke können die Teilchen bis zu einer maximalen Energie von 350 keV nachbeschleunigt werden. Dies geschieht in einer Beschleunigungskaskade, deren Hochspannung stufenlos eingestellt werden kann. Eine anschließende Quadrupolfokussierung ermöglicht eine totale Massenauflösung von $\Delta M/M = 1/200$. Um eine über die Probenoberfläche homogene Bestrahlung zu erreichen, wird der Ionenstrahl durch elektrostatische Ablenkplatten horizontal und vertikal mit einer Frequenz von etwa 1 kHz gerastert. Die zu implantierende Zone wurde durch ein Lochblendensystem mit 10 mm Durchmesser definiert.

Die Implantationen wurden in einem Energiebereich von 33 keV bis 300 keV durchgeführt. Die Fluenzen, d.h. die während der Implantation auf den ausgeblendeten Bereich des Substrats geflossene Anzahl von Elementarladungen, betragen $5 \cdot 10^{15}$ bis $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Während der Implantation flossen Ionenströme zwischen 1 μA und 3 μA .

Implantation von Molekülonen

Die Implantation von AgI^+ -Molekülonen wurde am 50 kV-Implanter [64] des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt. Silberiodid-Dampf wurde mittels Argonladung in einer Kaltkathoden-Penning-Ionenquelle [65] ionisiert. Mit einer Spannung von 2 kV wurden die Ionen aus der Quelle extrahiert [66] und in einer Nachbeschleunigungsstrecke auf ihre Endenergie (maximal 50 keV) beschleunigt. Der nachgeschaltete 90° -Ablenkmagnet kann AgI^+ -Molekülonen jedoch nur bis zu einer Energie von 26 keV ablenken.

Vor Eintritt in die Implantationskammer wird der AgI^+ -Ionenstrahl in einer Quadrupollinse fokussiert und mit einer elektrostatischen Ablenkeinrichtung periodisch horizontal (10 Hz) und vertikal (1 kHz) über die Öffnung einer Blende vor dem Probenhalter bewegt. Hierdurch wird eine über die Fläche der Probe homogene Implantation erreicht. Durch Messen der abfließenden Ladung kann die Zahl der Molekülonen pro Flächeneinheit bestimmt werden.

Eine Übersicht über die durchgeführten Ionenimplantationen mit den zugehörigen Parametern ist in Tabelle 3.1. aufgelistet.

Tabelle 3.1: Übersicht der Ionenimplantationen mit den jeweiligen Parametern

Ion	Substrat	Energie [keV]	Fluenz [cm^{-2}]	Strom [μA]	Temperatur des Probenhalters
ISE-Struktur					
Cl^+	Ag-Blech	200	$15 \cdot 10^{16}$	3	RT
		70	$5,9 \cdot 10^{16}$	3	RT
		33	$4,4 \cdot 10^{16}$	3	RT
I^+	Ag-Blech System I	200	$15 \cdot 10^{16}$	2	RT
		70	$5,9 \cdot 10^{16}$	2	RT
		33	$4,4 \cdot 10^{16}$	2	RT
I^+	Ag-Blech System II	300	$5 \cdot 10^{15}$	1-2	RT
		150	$4 \cdot 10^{15}$	1-2	RT
		70	$5 \cdot 10^{15}$	1-2	RT
I^+	Ag-Dünnschicht (500 nm) auf Ti (30 nm)	300	$5 \cdot 10^{15}$	1-2	RT
		150	$4 \cdot 10^{15}$	1-2	RT
		70	$5 \cdot 10^{15}$	1-2	RT
EIS-Struktur					
I^+	SiO_2	100	$5 \cdot 10^{15}$	1	RT
I^+	SiO_2	100	$1 \cdot 10^{16}$	1	RT
I^+	SiO_2	100	$5 \cdot 10^{16}$	1	RT
I^+	SiO_2	100	$1 \cdot 10^{17}$	2	RT
I^+	SiO_2	100	$2 \cdot 10^{17}$	2	RT
Ag^+	SiO_2	100	$5 \cdot 10^{15}$	1	RT

Fortsetzung der Tabelle 3.1

Ion	Substrat	Energie keV	Fluenz [cm ⁻²]	Strom [μA]	Temperatur des Probenhalters
Ag ⁺	SiO ₂	100	1·10 ¹⁶	1	RT
Ag ⁺	SiO ₂	100	5·10 ¹⁶	1	RT
Ag ⁺	SiO ₂	100	1·10 ¹⁷	2	RT
Ag ⁺	SiO ₂	100	2·10 ¹⁷	2	RT
I ⁺	Ag/SiO ₂ (d _{Ag} = 40 nm)	300	5·10 ¹⁵	1	RT
		150	4·10 ¹⁵	1	RT
		70	5·10 ¹⁵	1	RT
I ⁺	AgI/SiO ₂ (d _{AgI} = 110 nm)	300	5·10 ¹⁵	1	RT
		150	4·10 ¹⁵	1	RT
		70	5·10 ¹⁵	1	RT
Ag ⁺	SiO ₂	100	1·10 ¹⁶	1	573 K
Ag ⁺	SiO ₂	100	1·10 ¹⁶	1	773 K
I ⁺	Ag/SiO ₂ (d _{Ag} = 40 nm)	300	5·10 ¹⁵	1	77 K
		150	4·10 ¹⁵	1	77 K
		70	5·10 ¹⁵	1	77 K
AgI ⁺	SiO ₂	20	1·10 ¹⁵	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	20	2·10 ¹⁵	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	20	3·10 ¹⁵	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	20	1·10 ¹⁶	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	26	1·10 ¹⁵	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	26	2·10 ¹⁵	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	26	3·10 ¹⁵	0.6	RT
AgI ⁺	SiO ₂	26	5·10 ¹⁵	0.6	RT

d_{SiO₂} = 100 nm bei allen Versuchen

3.2.2 DC-Sputtern

Bei der Kathodenzerstäubung (Sputtern) wird in einem Hochspannungsfeld eine Gasentladung erzeugt [67, 68]. Die in einem Druckbereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar gebildeten Gasionen des Sputtergases (z. B. Ar) werden im elektrischen Feld beschleunigt und treffen mit einer Energie von einigen keV auf das als Kathode geschaltete Target. An der Targetoberfläche werden hauptsächlich durch Impulsübertragung Atome oder Molekülfragmente abgelöst. Das zerstäubte Material besteht zu 99 % aus Neutralteilchen, die sich auf einem dem Target gegenüber angeordneten Substrat in dünnen Schichten abscheiden.

Durch einen Permanentmagneten hinter der Kathodenplatte kann die Abscheiderate deutlich gesteigert werden, da die Elektronen nun in der Nähe der Targetoberfläche konzentriert werden, so daß dort der Ionisierungsgrad des Plasmas sowie die Erosion der Targetoberfläche zunimmt. Für die Präparation der Silberschichten im Dickenbereich von 5 nm bis 50 nm stand ein Gerät SCD 040 (Balzers, Liechtenstein) zur Verfügung.

Zur Beschichtung von SiO_2 -Substraten mit dünnen Silberschichten wurde ein Silbertarget (Goodfellow, Bad Nauheim) mit Reinheitsgrad 99.99 % eingesetzt. Als Sputtergas diente Argon 5.0 (Messer Griesheim, Frankfurt a. M.). Der Argondruck von 0.05 mbar wurde mit einem Nadelventil geregelt. Bei einem Sputterstrom von 15 mA konnte auf diese Weise eine Beschichtungsrate von 11 nm/min erreicht werden.

3.2.3 Thermisches Bedampfen

Dünne AgI-Filme wurden durch thermisches Aufdampfen von AgI auf SiO_2 -Substrate in der Beschichtungsanlage EPA 101 (A. Paar, Graz) erzeugt. Der Aufdampfprozeß läßt sich nach [69] in drei Teilprozesse (Verdampfung, Transport über die Gasphase, Kondensation) einteilen. Um die Abscheidung von Verunreinigungen aus der Atmosphäre zu minimieren, wird diese Bedampfung im Vakuum durchgeführt. Hierbei sollte die mittlere freie Weglänge der AgI-Dampfteilchen größer sein als die Entfernung zwischen Verdampfer und Substrat, um Stöße mit Restgasteilchen zu vermeiden. Als Basisdruck wird durch eine Turbomolekularpumpe ein Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erzeugt, der während des eigentlichen Verdampfens auf $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ansteigt. Das Aufwachsen der AgI-Schichten mit einer Schichtdicke von 110 nm wurde mit dem Schwingquarzsichtdickenmonitor XTC (Leybold, Hanau) gemessen.

3.3 Schichtcharakterisierung

Dieses Kapitel stellt die zur Charakterisierung der präparierten Membranen verwendeten physikalischen und elektrochemischen Methoden vor. Die implantierten Komponenten sowie deren Verteilung werden in oberflächennahen Schichten mittels XPS/AES ermittelt. Zur Bestimmung der Gesamtmenge an implantierten Ionen wurde aufgrund der größeren Reichweite RBS eingesetzt. Der die Gesamtmenge beeinflussende Schichtabtrag wurde über Tastschnittmessungen festgestellt. Die Oberflächentopographie und die Verteilung der Elemente an der Oberfläche wurden mittels REM/EDX untersucht. Kapazitäts-Spannungs- sowie potentiometrische Messungen ermöglichen Aussagen über die Sensoreigenschaften Sensitivität, Selektivität und Stabilität.

3.3.1 Physikalische Methoden

3.3.1.1 XPS/AES

Der Nachweis implantierter Elemente und die Untersuchung des Zustands der Probenoberfläche wurden mittels röntgenstrahlinduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES) durchgeführt. Diese Methoden basieren auf der Spektroskopie emittierter Photo- und Augerelektronen nach Anregung der Probenatome durch Röntgenquanten definierter Energie (XPS) oder durch Elektronen (AES) [70]. Die Informationstiefe beträgt ca. 5 nm.

Die Messung der XPS/AES-Spektren sowie die Aufnahme der AES-Tiefenprofile wurden mit dem Spektrometer ESCALAB 5 (Vacuum Generators Ltd., East Grinstead, UK) durchgeführt [90].

XPS:

Ein auf eine Probe auftreffendes Photon kann mit Elektronen der Oberflächenatome in Wechselwirkung treten. Übersteigt dabei die Energie des Photons die Bindungsenergie des Elektrons im Atom, so wird es aus der Elektronenhülle herausgelöst. Die gemessene kinetische Energie des Photoelektrons ($E_{\text{kin,PE}}$) ist im wesentlichen durch die Differenz zwischen der Energie des eingestrahlt Quanten ($h\nu$) und der Bindungsenergie (E_B) des Elektrons an das Atom gegeben. Anhand der aus der gemessenen $E_{\text{kin,PE}}$ bestimmten elementspezifischen Bindungsenergie kann

auf das angeregte Atom in der Oberfläche geschlossen werden. Die röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie wird wegen ihrer gegenüber der AES besseren Energieauflösung zur Speziation eingesetzt.

AES:

Bei AES werden die Probenatome der oberen Atomlagen mittels Elektronen im Energiebereich 1 bis 10 keV angeregt. Dies führt zur Emission kernnaher Elektronen. Die Relaxation der zurückbleibenden angeregten Ionen erfolgt durch Übergang von Elektronen höherer Niveaus in die Lücken, wobei die freiwerdenden Energien zur Emission weiterer Elektronen aus höheren Niveaus benutzt wird. Diese sogenannten Augerelektronen besitzen eine elementspezifische Energie, die gemessen und zur Analyse herangezogen wird.

AES-Tiefenprofilanalyse:

Durch ein kombiniertes Verfahren aus kontinuierlichem Materialabtrag (Sputtern mit Ar^+ -Ionen, 5 keV) und gleichzeitiger Bestimmung der Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht mittels AES können Informationen über die Tiefenverteilung unterschiedlicher Komponenten erhalten werden. Gleichmäßiger Materialabtrag wird durch eine rasterbare Ionenkanone erreicht. Wegen der Fokussierbarkeit des Primärelektronenstrahls kann ein Meßfleck realisiert werden, dessen Fläche sehr viel kleiner ist als die Fläche des Sputterkraters. Elektronenstrahl und Ionenstrahl werden so justiert, daß die Ränder des Sputterkraters weit vom Meßfleck entfernt liegen und keinen Einfluß auf die Messungen haben. Um die zu untersuchenden Proben möglichst wenig zu schädigen, werden Tiefenprofile wegen des kleinen Analyseflecks (ca. 1 mm²) grundsätzlich mittels AES durchgeführt. Hierdurch bleiben große Bereiche der sensitiven Membran unverletzt und dieselbe Probe ist somit für elektrochemische Messungen weiter nutzbar.

3.3.1.2 Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS)

Die Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS) ist eine Analysenmethode, mit der annähernd zerstörungsfrei dünne Schichten bzw. oberflächennahe Bereiche charakterisiert werden können. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Schichtdicke und Stöchiometrie aufgedampfter oder gesputterter Schichten herangezogen. Bei implantierten

Schichten wurde RBS als Routineanalytik zur Bestimmung von implantierter Dosis, Stöchiometrie und von Sputtereffekten eingesetzt.

Meßprinzip:

Ein von einem Van de Graaff-Beschleuniger gelieferter paralleler Strahl monoenergetischer, leichter Ionen mit einer Primärenergie von einigen MeV trifft senkrecht auf die Oberfläche der zu analysierenden Probe auf. Die Ionen treten durch inelastische Kernstöße sowie durch elastische Elektronenstöße mit den Atomen der Probe in Wechselwirkung.

Bei einem Stoß eines Projektils der Masse m_1 und der Kernladung z_1 mit Targetkernen der Masse m_2 und der Kernladung z_2 wird eine Energie übertragen, die massenspezifisch ist und eine Elementzuordnung erlaubt. Nach Identifizierung aller Elemente im Target kann mit Hilfe der zugehörigen tabellierten Kernstreuquerschnitte die stöchiometrische Zusammensetzung des Targets bestimmt werden.

Aufgrund elastischer Stöße mit den Elektronen der Targetatome verliert das Projektil beim Durchdringen von Materie an Energie. Bei bekanntem elektronischen Bremsquerschnitt kann aus diesem Energieverlust die Tiefe der Atome, an denen gestreut wurde, ermittelt werden.

Die rückgestreuten Teilchen werden von einem Oberflächensperrschichtzähler registriert, der unter einem definierten Rückstreuwinkel zur Einfallsrichtung angeordnet ist. Anhand ihrer Energieverteilung können Informationen sowohl über die Zusammensetzung des Targets als auch die Tiefenverteilung der Atome im Target erhalten werden [62, 63].

RBS-Spektren einer Primärenergie von 2 MeV He^+ konnten am Institut für nukleare Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe aufgenommen werden. Um die Energien rückgestreuter Heliumionen nach Wechselwirkungen mit schweren Teilchen kleiner Massendifferenz unterscheiden zu können, ist es notwendig, die Analyse bei höherer Primärenergie durchzuführen. Rückstreuanalysen im Energiebereich von 3.05-7.6 MeV He^+ wurden am Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

3.3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)/Energiedisperse Röntgenmikroanalyse (EDX)

REM

Die Untersuchung der Oberflächentopographie präparierter Silber- und Silberiodidschichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Durch die kleinen Meßflächen wird nur ein sehr kleiner Bereich der Probe beansprucht. Hierdurch bleiben große Bereiche der sensitiven Membran unverletzt und dieselbe Probe ist somit auch nach rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen für elektrochemische Messungen weiter nutzbar.

Die für die Analyse notwendigen Primärelektronen werden aus einer Wolframkathode thermisch emittiert und durch eine Anode auf eine Energie von 10-30 keV beschleunigt. In einer elektronenoptischen Säule werden die Primärelektronen durch ein System aus Blenden und Kondensorlinsen zu einem Strahl fokussiert. Dieser Primärelektronenstrahl wird über die Probenoberfläche gerastert. Die Rückstreuelektronen sowie die freigesetzten Sekundärelektronen werden von einem Detektor registriert. Die an den Detektor angeschlossene Verstärkerelektronik ermöglicht ein Abbilden der Probenoberfläche auf einen Monitor. Hierbei steuert die Elektronenausbeute auf der Probe die Helligkeit des zugehörigen Bildpunktes [71, 72].

Voraussetzung für gute Aufnahmen ist eine gute elektrische Leitfähigkeit der Proben. Im Falle von schlecht leitenden Proben bzw. Proben aus isolierendem Material findet an der Probenoberfläche eine Ladungsakkumulation statt, was unscharfe Aufnahmen der Probenoberfläche bewirkt. Daher werden derartige Proben durch Besputtern oder Bedampfen mit einer dünnen Goldschicht von mehreren Nanometern Dicke versehen. Diese bewirkt die Ableitung der auftreffenden Elektronen, so daß die Ladung von der Oberfläche abfließen kann, wodurch scharfe Aufnahmen ermöglicht werden.

EDX

Mittels energiedisperser Röntgenmikroanalyse (EDX) kann die Verteilung eines Elementes auf der Probenoberfläche bestimmt werden [73].

Diese Technik, die vorwiegend an Rasterelektronenmikroskopen eingesetzt wird, eignet sich besonders für die schnelle qualitative Analyse der Elemente an der Oberfläche. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Die lokal entstehende charakteristische Röntgenstrahlung kann detektiert und den Elementen eindeutig zugeordnet werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie die energiedisperse Röntgenmikroanalyse am Gerät ISI SR-50A (Scientific Instruments, Milpitas, Canada) wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV durchgeführt.

3.3.1.4 Tastschnittmethode

Die Tastschnittmethode wurde zu Vergleichsmessungen der Dicken von aufgesputterten Silberschichten bzw. aufgedampften Silberiodidschichten sowie zu Rauheitsmessungen eingesetzt.

Bei diesem Meßverfahren wird mit einer Meßspitze (Stylus) eine variable Strecke auf der Probenoberfläche abgetastet. Topographische Veränderungen wie z.B. Stufen bewirken über den Federbalken, an dem der Stylus befestigt ist, eine Veränderung einer magnetischen Induktion in der Meßelektronik. Die exakte Messung dieser Induktion ermöglicht bei planaren Substraten die Bestimmung der Schichtdickenveränderung bis in den Bereich von Nanometern. Durch Mehrfachmessungen mit einer Scanlänge von 2 mm an unterschiedlichen Meßpunkten wird eine ausreichende Genauigkeit erreicht.

Die Messungen wurden an einem Tastschnittmeßgerät Dektak IIa der Firma Tencor Instruments, California, USA durchgeführt.

3.3.2 Elektrochemische Methoden

3.3.2.1 Elektrolytlösungen

Zur Herstellung der bei den elektrochemischen Messungen verwendeten Elektrolytlösungen wurde ausschließlich deionisiertes Wasser sowie Chemikalien in p.a.-Qualität der Fa. Merck, Darmstadt eingesetzt. Die Aufbewahrung der Lösungen erfolgte aus Gründen der Lichtempfindlichkeit in braunen Polyethylenflaschen bei 6°C. Die tägliche Überprüfung der Leitfähigkeit sowie der H⁺- und I⁻-Konzentration mittels eines Leitfähigkeitsmeßgerätes und ionensensitiver Makroelektroden (Orion, Cambridge) garantierte die Qualität der Lösungen. Nach maximal drei Wochen wurden die Meßlösungen ersetzt. Nachfolgend sind die Elektrolytlösungen aufgeführt:

Lösungen zur Untersuchung der Iodidempfindlichkeit:

Die hierbei verwendeten Lösungen wiesen einen Iodidgehalt von 10^{-8} bis 10^{-1} mol/l auf. Mittels TISAB-Lösung (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), bestehend aus 2 molarer NaNO_3 - und pH 7-Pufferlösung, wurden der pH-Wert und die Ionenstärke fixiert. Die Angabe pI bei der Bestimmung der Iodidsensitivität und der Untersuchung von Querempfindlichkeiten bezieht sich immer auf die Konzentration an Iodidionen, ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

Lösungen zur Untersuchung der pH-Querempfindlichkeit:

Pufferlösungen eines Bereiches von pH 3 bis pH 13, die 2 mol/l NaNO_3 als Leitsalz und eine Iodidionenkonzentration von 10^{-4} mol/l enthielten, wurden als Meßlösungen eingesetzt.

Lösungen zur Untersuchung der Querempfindlichkeit auf andere Halogenide:

Bei einer TISAB-Stammlösung mit einem Iodidgehalt von 10^{-6} mol/l variierte die Konzentration an entsprechenden Störionen, d.h. Chlorid oder Bromid, zwischen 10^{-4} und 10^{-1} mol/l.

Lösungen zur Untersuchung des Redox-Verhaltens:

Die verwendeten Lösungen bestanden aus gelbem und rotem Blutlaugensalz gelöst in deionisiertem Wasser. Die Konzentrationsverhältnisse der Fe(II)/Fe(III)-Cyanokomplexe betragen 0,01, 0,1, 1, 10 und 100, wobei eine Gesamtkonzentration von 0,1 mol/l eingehalten wurde.

3.3.2.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Kapazitäts-Spannungs-Messungen an EIS-Strukturen wurden mit einem Meßgerät vom Typ AtirII der Firma Friedlinger, Heidelberg, durchgeführt.

Mit diesem Gerät können für die Messungen Frequenzen aus dem Bereich von 100 Hz bis 2000 Hz ausgewählt werden. Die Amplitude dieser Wechselspannung kann zwischen 5 und 100 mV gewählt werden, wobei die Bias-Gleichspannung über einen Gesamtbereich von -8 V bis +8 V variiert werden kann.

Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 500 Hz und einer Amplitude von 20 mV durchgeführt. Die Auswertung der konzentrationsabhängigen Potentialverschiebung der C(V)-Kurven erfolgt bei der Flachbandkapazität C_{FB} (vgl. Kap 2.1.2).

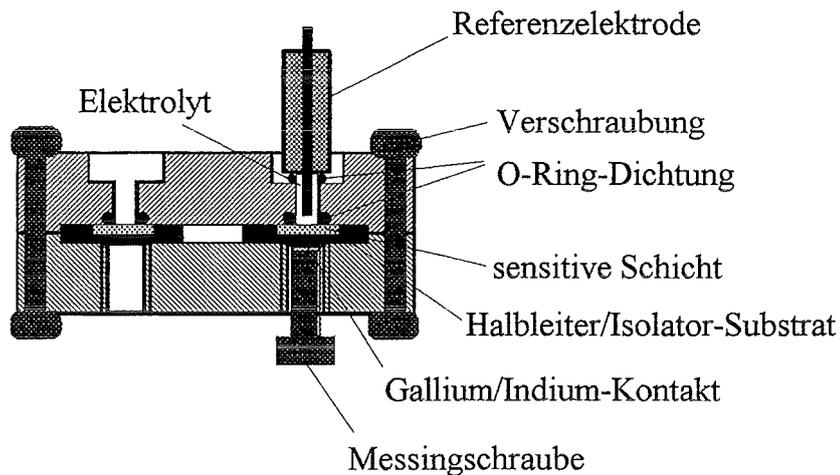


Abb. 3.1: Meßzelle zur Messung der Kapazität von zwei EIS-Strukturen

Abbildung 3.1 zeigt die bei der Kapazitäts-Spannungs-Messung eingesetzte Meßzelle aus PMMA. Der elektrische Kontakt auf der Substratseite wird durch eine vergoldete Messingschraube und eine eutektische Legierung aus Gallium und Indium hergestellt. Der analytseitige Kontakt besteht aus einer Ag/AgCl-Referenzelektrode der Firma Metrohm, Herisau. Durch einen O-Ring mit 8 mm Innendurchmesser wurde eine reproduzierbare Fläche für die Elektrolytexposition der sensitiven Schicht gewährleistet. Die Proben wurden während der Messung durch einen schwarzen Faradaykäfig vor Einflüssen elektromagnetischer Strahlung abgeschirmt.

3.3.2.3 Potentiometrische Messungen

Die sich während der potentiometrischen Messungen an der Membran der ionenselektiven Elektrode einstellenden Potentiale wurden mit einem Potentiostaten/Galvanostaten Modell 273 der Firma EG&G, München, gemessen. Vergleichsmessungen wurden mit ionensensitiven Makroelektroden (Orion, Cambridge) durchgeführt. Alle potentiometrischen Membrancharakterisierungen wurden in einer Durchflußzelle aus PMMA durchgeführt. Hierbei wurde die sensitive Schicht der ISE in einem Winkel von 45° angeströmt. Um eine Kontamination der Testlösungen durch aus der Referenzelektrode ausblutende Chloridionen zu verhindern, wurde diese im Strömungskanal hinter der zu messenden sensitiven Schicht positioniert. Durch einen O-Ring von 2 mm Durchmesser wurde die Meßzelle abgedichtet und die mit Elektrolyt beaufschlagte Fläche begrenzt. Durch das sehr kleine Zellvolumen von $10 \mu\text{l}$ wird ein schneller Austausch der

Lösung erreicht und eine Störung durch Chloridionen aus der Referenzelektrode sowie die Beeinflussung der Ansprechzeit durch Rückvermischung unterbunden.

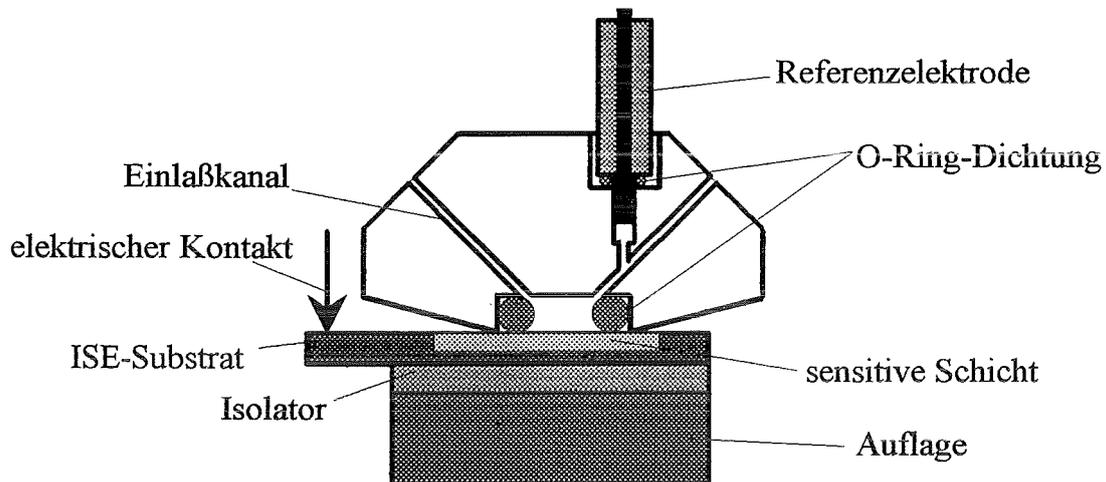


Abb. 3.2: Durchflußzelle zur potentiometrischen Messung

Die in Durchflußzellen positionierten Proben wurden durch einen schwarzen Faradaykäfig vor Einflüssen elektromagnetischer Strahlung abgeschirmt.

3.4 Chemikalien

Als Sputtertarget zur Beschichtung der Silicium-Substrate sowie als Ausgangsmaterial zur Herstellung kompakter ionenselektiver Elektroden diente ein 1mm dickes Silberblech (99.99 %, Goodfellow, Bad Nauheim).

Das für die Rückseitenkontaktierung der EIS-Strukturen benötigte Ga/In-Eutektikum wurde durch Erhitzen aus Gallium (99.9 %, Aldrich-Chemie, Steinheim) und Indium (99.9 %, Aldrich-Chemie, Steinheim) hergestellt.

Alle beim Sputterprozess sowie bei der Probenvorbehandlung eingesetzten Gase wurden von der Firma Messer Griesheim bezogen. Als Sputtergas wurde Argon (5.0) verwendet. Bei der Probenvorbehandlung wurden die Siliciumplättchen im N_2 -Gasstrom (5.5) getrocknet.

Die bei der Reinigung eingesetzten flüssigen Chemikalien Aceton, H_2O_2 , H_2SO_4 und NH_3 (E. Merck, Darmstadt) besaßen die Reinheitsangabe Selektipur.

Die in den Meßlösungen verwendeten anorganischen Salze (NaCl , KI , KBr , NaNO_3 sowie $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) besaßen p.a.-Qualität und wurden ebenfalls von der Firma E. Merck, Darmstadt bezogen.

Zum Einstellen definierter pH-Werte wurden Titrisol-Pufferlösungen (E. Merck, Darmstadt) eingesetzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel stellt die Ergebnisse der oberflächenanalytischen und elektrochemischen Untersuchungen an implantierten Membranen vor. Der erste Teil dieses Kapitels behandelt Modellsysteme zur Entwicklung ionenselektiver Mikroelektroden, im zweiten Teil wird auf EIS-Strukturen als Modellsysteme für Feldeffektsensoren eingegangen.

4.1 Ionenselektive Elektroden

4.1.1 Chlorimplantation in Silber

Glass et al. [47] berichten über eine Chloridsensitivität von 46 mV/pCl von poliertem und in drei Stufen mit Chlor implantiertem Silber. Da keine weiteren Literaturzitate zur Ausbildung halogenidsensitiver Membranen unter Anwendung der Ionenimplantation bekannt sind, wurde zunächst der Versuch unternommen, die Ergebnisse der Ionenstrahlsynthese chloridsensitiver Membranen zu reproduzieren. Zur Präparation der Membran wurden die von Glass vorgegebenen Implantationsparameter (Tab. 3.1) übernommen.

4.1.1.1 Potentiometrische Messungen

Analog zu [47] wurde an den implantierten Proben im Konzentrationsbereich von 0.028-28 mmol/l die Chloridsensitivität gegen eine Kalomelreferenzelektrode bestimmt. Dabei ergab sich eine Sensitivität von nur etwa 20 mV/pCl. Auch durch zusätzliches Konditionieren in 28 millimolarer Chloridlösung erfolgte keine wesentliche Steigerung der Sensitivität. Erst nach 10 s Ätzen mit HNO₃ (30 %) und anschließendem einstündigem Konditionieren in 28 millimolarer Chloridlösung konnte die Sensitivität bezüglich Chloridionen auf 52-56 mV/pCl (Abb. 4.1) gesteigert werden. Diese Meßwerte konnten über einen längeren Zeitraum (> 14 Tage) reproduziert werden. Ein poliertes, nichtimplantiertes Silberblech zeigte nach analoger Vorbehandlung eine Sensitivität von nur 7 mV/pCl. Die hohe Sensitivität der implantierten Proben ist somit eindeutig auf die Ausbildung chloridsensitiver Zentren durch Ionenimplantation zurückzuführen.

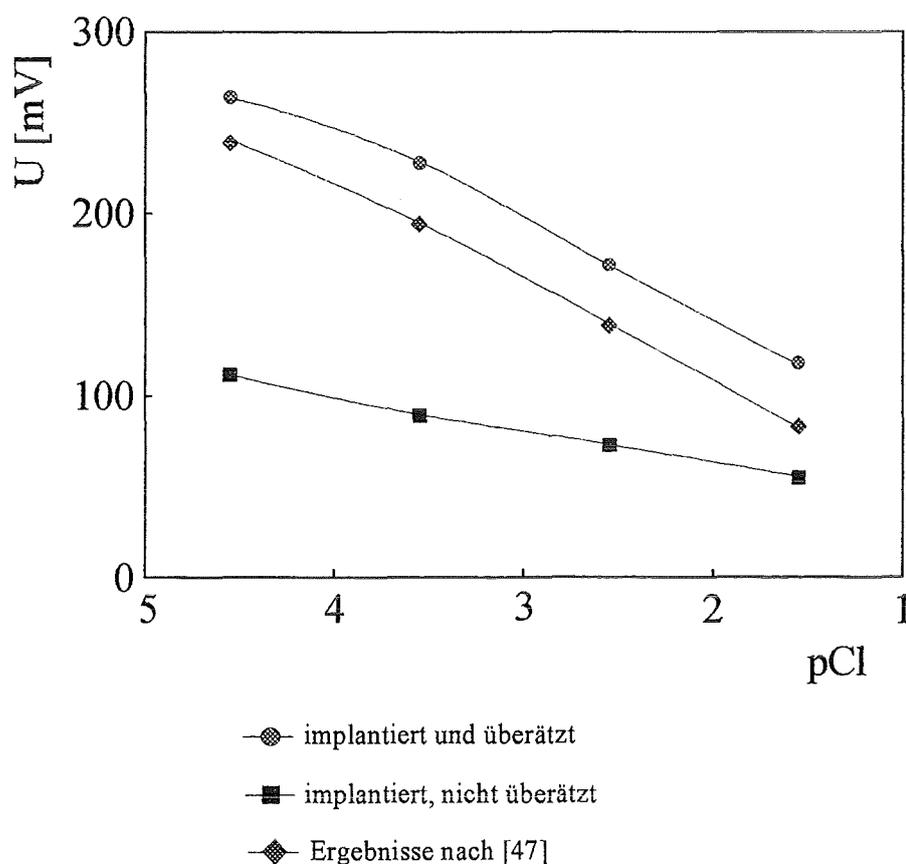


Abb. 4.1: Potentiometrische Messungen an chlorimplantierten Silberproben

Der Ätzschritt mit HNO_3 , der von Glass nicht explizit beschrieben wurde, ist offenbar nötig, um chloridsensitives Silberchlorid freizulegen. Zur weiteren Aufklärung sollten die im folgenden beschriebenen oberflächenanalytischen Untersuchungen beitragen.

4.1.1.2 Oberflächenanalytische Untersuchungen

Theoretisch ergibt sich aus den Implantationsparametern der von Glass [47] beschriebenen 3-stufigen Ionenstrahlsynthese für die Chlorverteilung in Silber unter Vernachlässigung von Sputtereffekten in Analogie zur Iodimplantation ein weites Profil hoher Ionenkonzentration (vgl. Kap. 2.2.2). Das in Abbildung 4.2 dargestellte AES-Tiefenprofil zeigt die in der vorliegenden

Arbeit gefundene Verteilung von Chlor in Silber. Bei Kenntnis von Sputterstrom, Fläche, Sputterausbeute und Materialdichte während der Aufnahme eines AES-Tiefenprofils kann die Abszisse in eine Tiefenskala umgerechnet werden. Allerdings wurden durch die Chlorimplantation die Materialeigenschaften des Substrats in der implantierten Zone verändert. Somit weichen die Werte der Dichte und Sputterausbeute von denen eines reinen Silbersubstrats ab und sind nicht bekannt. Da die Abweichungen vermutlich nicht allzu groß sind, werden näherungsweise die Werte für Silber angenommen, wodurch eine angenäherte Tiefenangabe möglich ist.

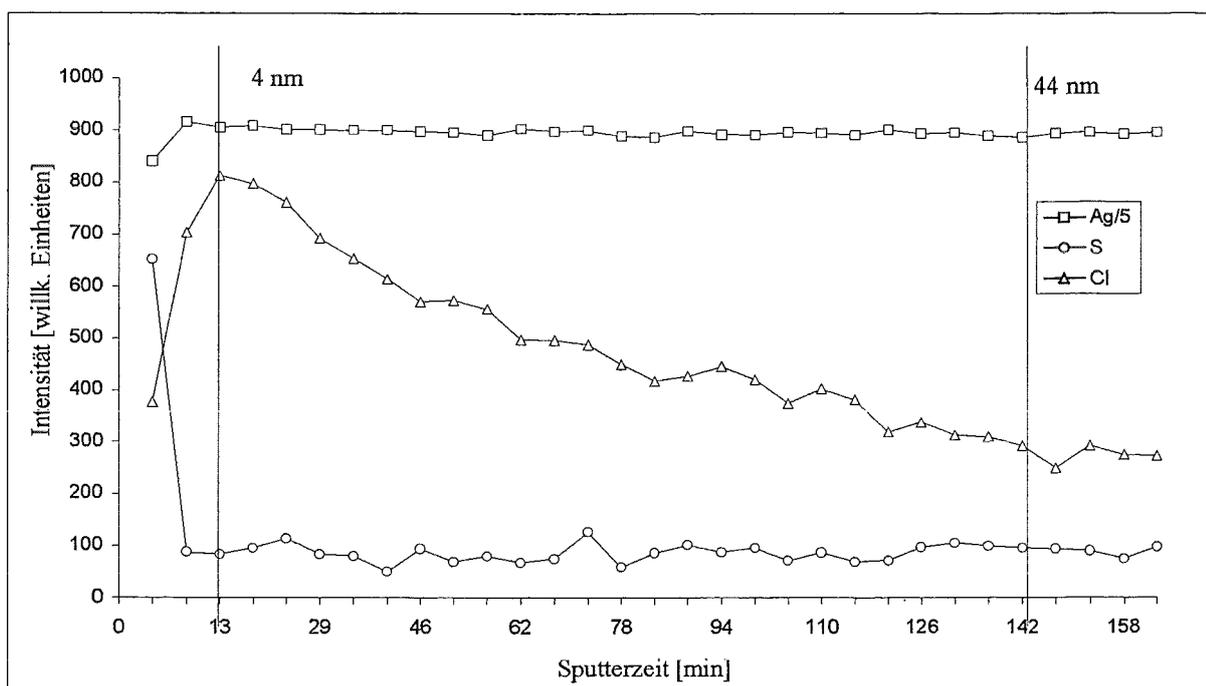


Abb. 4.2: AES-Tiefenprofil an einem mit Chlor implantierten Silberblech
(Die Werte für Silber sind der Übersicht halber durch 5 dividiert)

Die Auswertung des AES-Tiefenprofils ergab im Maximum der Chlorverteilung eine Chlorkonzentration von 15.8 at-%. In Übereinstimmung hierzu gibt Glass [47] eine Chlorkonzentration von 15 at-% an. Diese Werte kommen dem mittels Trim '89 [56] berechneten theoretischen Wert von 17 at-% sehr nahe. Die Lage des Maximums der Chlorverteilung macht es notwendig, die implantierten Proben vor der elektrochemischen Charakterisierung zu überätzen. Hierdurch wird eine sensitive Schicht hoher Chloridkonzentration freigelegt. Ferner wurde vor dem Abätzen eine Schwefelkontamination festgestellt (vgl. Abb. 4.2), die aber auf die Oberfläche

begrenzt bleibt und wahrscheinlich aus atmosphärischen Einflüssen während der Lagerung resultiert.

Glass findet bei der Aufnahme eines XPS-Tiefenprofils ein Profil, dessen Maximum sich in einer Tiefe von 7 nm unterhalb der Probenoberfläche befindet. Der halbe Wert der Maximalkonzentration, der die Schichtdicke der Membran repräsentiert, wird bei diesem Profil in einer Tiefe von 66 nm erreicht. Im Gegensatz hierzu zeigt das im eigenen Experiment aufgenommene AES-Tiefenprofil ein Maximum der Chlorkonzentration in einer Tiefe von 4 nm, die zu tieferen Schichten hin langsam abnimmt und den halben Wert der Maximalkonzentration in einer Tiefe von 36 nm erreicht. Berechnungen unter Berücksichtigung der Sputterkoeffizienten (vgl. Kap. 2.2.3) ergaben eine Schichtdicke (Halbwertsbreite) von 31 nm. Der berechnete Wert bestätigt die im eigenen Experiment gefundene Halbwertsbreite. Diese Befunde legen nahe, daß ein Implantationsprofil konstant hoher Fremdionenkonzentration und großer Halbwertsbreite bei der Implantation von Chlor in ein Silberblech aufgrund der Sputtereffekte nicht erreicht werden kann.

Die Implantationsparameter der Chlorimplantation sollen im folgenden auf das System Iod/Silber übertragen werden. Hierzu wurden die Sputterkoeffizienten berechnet und den Werten des Systems Chlor/Silber gegenübergestellt (vgl. Tab. 2.2). Wegen der im Vergleich zum System Chlor/Silber um einen Faktor 2-5 höheren Sputterkoeffizienten ist bei der Implantation von Iod ebenfalls nicht mit der Ausbildung eines Implantationsprofils mit konstant hoher Fremdionenkonzentration und großer Halbwertsbreite zu rechnen.

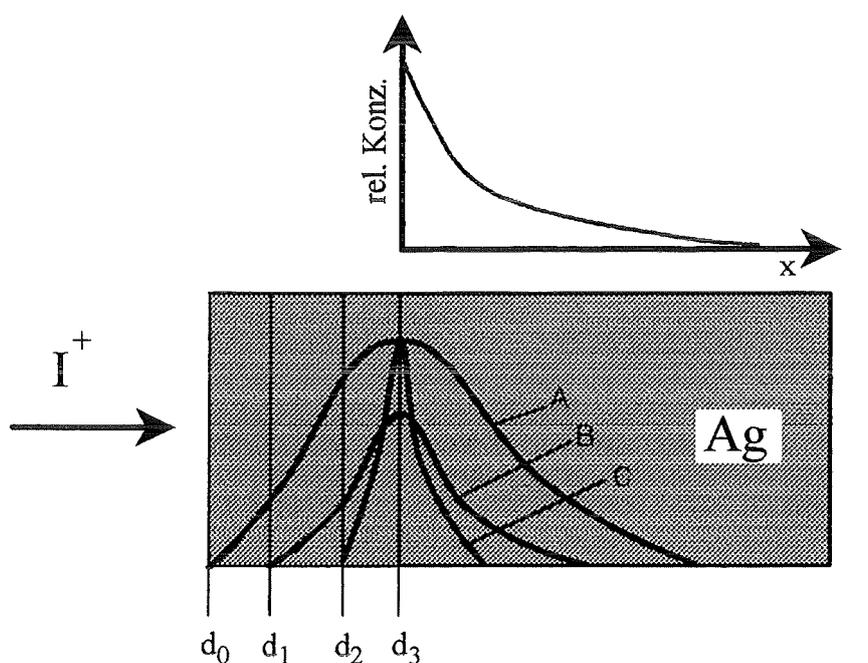
4.1.2 Iodimplantation in Silber

4.1.2.1 Membranpräparation

Um Informationen über den Schichtabtrag durch Sputtern zu erhalten, wurde in einem ersten Versuch die Implantationsparameter des Chlorexperiments auf die Iodimplantation in Silber übertragen (im folgenden als System I bezeichnet). Dabei ist aufgrund der höheren Masse von Iod eine geringere Eindringtiefe der Ionen in das Substrat und ein deutlich höherer Sputterabtrag zu erwarten. Die Gesamtfluenz implantierter Ionen betrug hierbei $2.53 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Aus der theoretischen Berechnung der Sputterkoeffizienten ($Y_{(200 \text{ keV})} = 33.77$, $Y_{(70 \text{ keV})} = 30.00$, $Y_{(33 \text{ keV})} = 25.55$) (vgl. Tab. 2.2) und den Fluenzen bei den einzelnen Energien ergibt sich theoretisch ein Schichtabtrag von 1.08 μm . In Übereinstimmung hiermit wurde durch

Tastschnittmessung ein Wert von ca. $1\mu\text{m}$ bestimmt. Dieser Wert des Schichtabtrags ist für die Ausbildung der sensitiven Membran auf einem Dünnschichtsystem zu groß. Ferner sind aufgrund der Erkenntnisse aus der Chlorimplantation wegen der hohen Sputterkoeffizienten weder große Schichtdicken noch eine hohe Iodkonzentration zu erreichen. Daher wird ein Profil angestrebt, dessen Gestalt der bei der Chlorimplantation gefundenen Fremdionenverteilung entspricht. Von besonderem Interesse ist hierbei das Erreichen einer hohen Oberflächenkonzentration an Iod. Um den Schichtabtrag durch Sputtern so gering wie möglich zu halten, sollte darüber hinaus die Fluenz erheblich gesenkt werden.

Eine hohe Oberflächenkonzentration an Iod kann durch eine Mehrfachimplantation mit unterschiedlichen Implantationsenergien erreicht werden, wobei die Präparation mit der höchsten Energie begonnen wird. Die folgenden Implantationsenergien müssen unter Berücksichtigung des Sputterabtrags so gewählt werden, daß die Maxima aller Ionenverteilungen nach der dritten Implantationsstufe an der Schichtoberfläche liegen.



- d_0 Oberfläche vor der Präparation
- d_1 Oberfläche nach der ersten Implantationsstufe
- d_2 Oberfläche nach der zweiten Implantationsstufe
- d_3 Oberfläche nach der dritten Implantationsstufe (Ende der Präparation)

Abb. 4.3: Bild für eine dreistufige Implantation zur Erzeugung hoher Oberflächenkonzentrationen. A, B und C sind die einzelnen Implantationsstufen

Für eine dreistufige Implantation (300, 150, 70 keV) wurden die erforderlichen Fluenzen berechnet (Anhang 1). Sie betragen $4.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und $3.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, so daß eine Gesamtfluenz von $1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ resultiert.

Um die Iodkonzentration in Oberflächennähe zu steigern, wurden Fluenzen der Implantationen bei 150 und 70 keV erhöht. Die Implantationsparameter lauten nun:

	Strahlenergie	Fluenz
A	300 keV;	$5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
B	150 keV;	$4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
C	70 keV;	$5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
<hr/>		
	Gesamtfluenz	$1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Die mit diesem Parametersatz hergestellten Schichten werden im folgenden als System II bezeichnet.

Der theoretisch berechnete Schichtabtrag beträgt für den Parametersatz des Systems II 61.2 nm. Tastschnittuntersuchungen an implantierten Proben ergaben einen Schichtabtrag von 34 ± 10 nm. Die Abweichung vom theoretischen Wert wird vermutlich wesentlich durch die Oberflächenrauigkeit der implantierten Probe verursacht.

Durch die geringe Iodkonzentration im Bulksilber erwies sich die Aufnahme eines AES-Tiefenprofils als unmöglich. Daher wurde die Iodverteilung durch Hochenergierrückstreuungsanalysen mit He^+ bestimmt, wobei eine ausreichende Massenauflösung in Silbermatrix erst bei einer Primärenergie von 7.6 MeV He^+ erreicht (Abb. 4.4) wurde. Nach einer Bestimmung des geflossenen Teilchenstroms von He^+ -Ionen sind hierbei Aussagen über die tatsächlich implantierte Menge an Iod möglich.

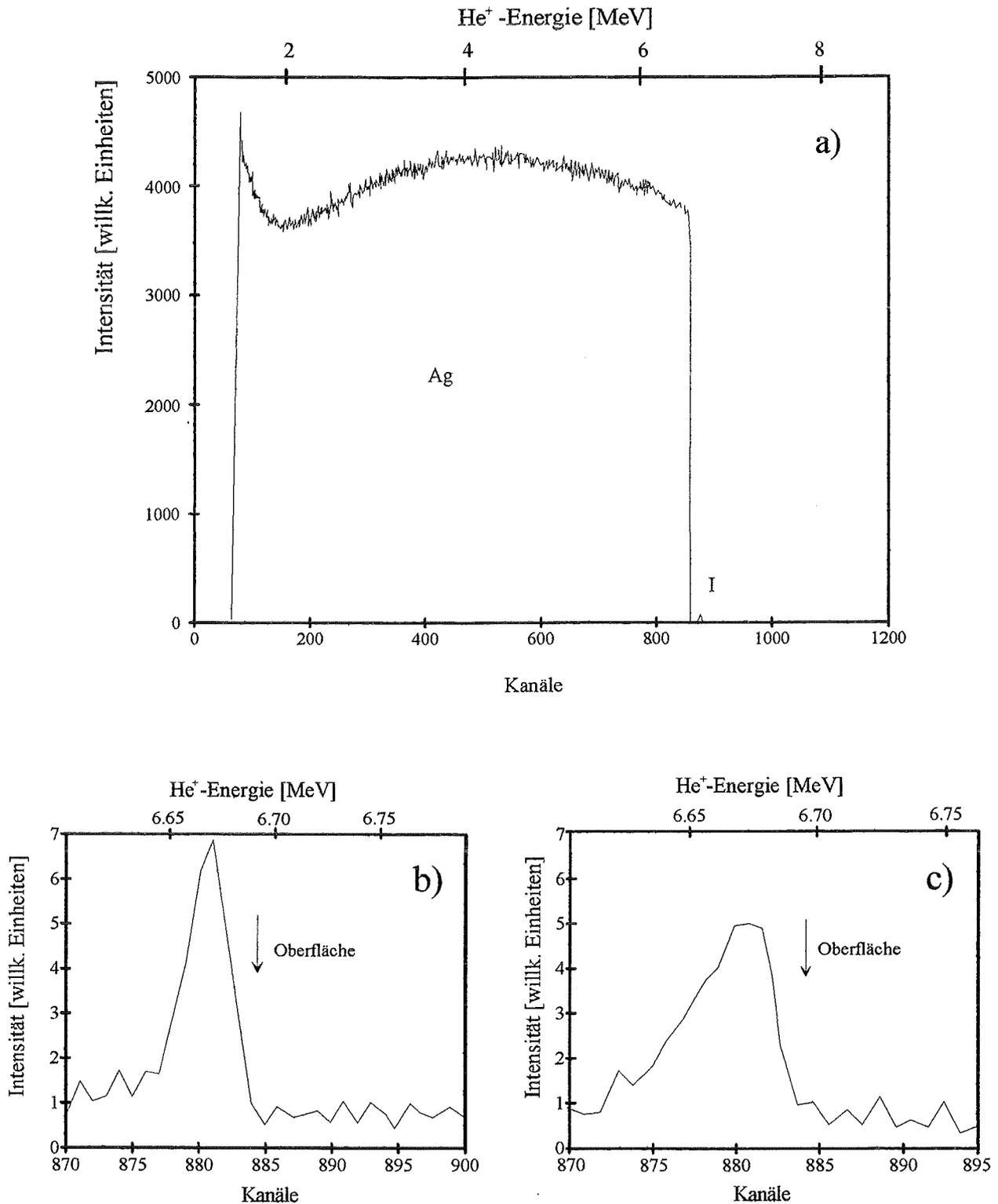


Abb. 4.4: (a) 7.6-MeV-Rückstreuungsspektrum einer iodimplantierten Silberprobe;
 7.6-MeV-Rückstreuungsspektren (Ausschnitt im Bereich des Iodpeaks) bei (b) hoher
 ($2.53 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; System I) und (c) niedriger ($1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; System II) Fluenz

Die Auswertung der in Abbildung 4.4 b (System I) und 4.4 c (System II) vergrößert dargestellten Rückstreusignale des implantierten Iods ist in Anhang 2 beschrieben. Aus dem Integral des Iodpeaks im Rückstreupektrum, d.h. aus der Summe der Streueignisse in einem Kanalintervall, das die Rückstreusignale von Iod enthält, erhält man die tatsächlich implantierte Menge an Iod als Teilchenflächenbelegung $N \cdot t$ mit der Dimension [Anzahl der Iodatome/cm²]. Für das System I wurde die Teilchenbelegung zu $(7.3 \cdot 10^{15} \pm 3.6 \cdot 10^{14})$ cm⁻² und für System II zu $(8.5 \cdot 10^{15} \pm 3.9 \cdot 10^{14})$ cm⁻² bestimmt. Hierbei beinhalten die Fehlergrenzen den statistischen Fehler der Zählraten der Integrale. Obwohl bei der Präparation des Systems II die gesamte Iodfluenz nur etwa 5% des Wertes von System I betrug (Implantationsparameter vgl. Tab. 3.1), stellt sich eine nahezu gleiche Teilchenbelegung mit Iod ein.

Um Voraussagen über die elektrochemischen Eigenschaften der implantierten Proben zu ermöglichen und die gefundenen elektrochemischen Eigenschaften zu erklären, muß die Anzahl der aktiven Zentren an der Oberfläche, d.h. die Oberflächendichte an Iod, die aus der gemittelten Volumenkonzentration berechnet wird, bekannt sein. Die gemittelte Volumenkonzentration ist aus der Teilchenbelegung $N \cdot t$ und der Dicke der präparierten Schicht bestimmbar. Diese Schichtdicke wird aus der Halbwertsbreite der Iodpeaks erhalten. Um zu beurteilen, ob durch die Messungen zuverlässige Aussagen bezüglich der Schichtdicken der implantierten Bereiche möglich sind, wurde zuerst die Tiefenauflösung der Messung bestimmt. Unter der Annahme einer Energieunschärfe des Meßsystems von 20 keV [91] konnte die Tiefenauflösung zu 36 nm ermittelt werden. Die aus den Halbwertsbreiten der Iodsignale ermittelten Schichtdicken der implantierten Membran liegen für System I bei 46 nm und für System II bei 64 nm. Zur Berechnung der gemittelten Volumenkonzentration wird die Menge an implantierten Iodteilchen über die gesamte Halbwertsbreite als konstant angenommen. Hierbei konnten mit (2.6 ± 0.1) at-% (System I) und (2.2 ± 0.1) at-% (System II) für beide implantierten Systeme etwa gleiche Volumenkonzentrationen an Iod erreicht werden. Aus ihr ist die an der Oberfläche wirksame Konzentration elektrochemisch aktiver Zentren, d.h. die Oberflächendichte an Iod, berechenbar. Sämtliche Berechnungen sind in Anhang 2 durchgeführt. In Tabelle 4.1 sind die daraus erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Rückstreuanalyse für Proben, bei denen Iod nach System I bzw. II in Silber implantiert wurde

Fluenz	$1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (System II)	$2.53 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (System I)
Integral	475 (± 21.8)	403 (± 20)
Teilchenbelegung [cm^{-2}]	$(8.5 \cdot 10^{15} \pm 3.9 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-2}$	$(7.3 \cdot 10^{15} \pm 3.6 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-2}$
Schichtdicke (HWB)	64 nm	46 nm
gemittelte Volumenkonzentration	$(1.3 \cdot 10^{21} \pm 6.1 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$	$(1.6 \cdot 10^{21} \pm 7.8 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$
Oberflächendichte	$(1.2 \cdot 10^{14} \pm 4 \cdot 10^{12}) \text{ cm}^{-2}$	$(1.3 \cdot 10^{14} \pm 5 \cdot 10^{12}) \text{ cm}^{-2}$

Die in Tabelle 4.1 angegebenen Ergebnisse zeigen für beide präparierten Systeme ähnliche Werte der gemittelten Volumenkonzentration und Oberflächendichte an Iod. Dies läßt elektrochemisch ähnliches Verhalten beider Systeme bezüglich wechselnder Iodidlösungen erwarten. Zur Ausbildung einer nach Nernst sensitiven Membran ist nach [75] eine Flächendichte elektrochemisch aktiver Zentren von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ nötig. Die Tatsache, daß für beide Proben eine Oberflächendichte von Iod von etwa $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ errechnet wurde, läßt für beide implantierten Systeme eine elektrochemische Sensitivität erwarten, die dem idealen Wert von 59.1 mV/Dekade nahe kommt.

Zur Entwicklung einer ionenselektiven Dünnschichtelektrode soll die sensitive Membran auf einem Dünnschichtsubstrat mit einer Silberschicht von 500 nm Dicke ausgebildet werden. Hierzu muß die gesamte, durch Ionenimplantation veränderte und durch Sputtern abgetragene Schicht berücksichtigt werden. Aufgrund der Ausbildung einer Membran von 46 nm Schichtdicke bei einem Schichtabtrag von $1 \mu\text{m}$ (theoretisch: $1.08 \mu\text{m}$) in System I sind diese Präparationsbedingungen auf ein Dünnschichtsubstrat einer Silberschichtdicke von 500 nm nicht übertragbar. Durch Sputtern würde bei der Membranpräparation mit den Implantationsparametern von System I die gesamte 500 nm dicke Silberschicht des Dünnschichtaufbaus abgetragen. Günstiger wirken sich die Prozeßparameter niedriger Fluenz in System II aus: Der geringe Schichtabtrag von $34 \pm 10 \text{ nm}$ (theoretisch: 61.2 nm) unter Ausbildung einer Membran von 64 nm ermöglicht die Herstellung der ionenselektiven Membran auf diesem Substrat, wobei außerdem aufgrund der höheren Membrandicke eine längere Standzeit zu erwarten ist.

4.1.2.2 Elektrochemische Membraneigenschaften

Das folgende Kapitel beschreibt die zur Charakterisierung der Sensoreigenschaften durchgeführten elektrochemischen Messungen. Diese wurden an Proben, die sowohl mittels der Implantationsparameter von System I als auch von System II präpariert wurden (vgl. Tab. 3.1), durchgeführt. Da System II aufgrund des geringen Schichtabtrags für die Dünnschichtapplikation zu bevorzugen ist, werden die Ergebnisse zu System II ausführlich dargestellt.

Sensitivität

Die in Abbildung 4.5 gezeigten Ergebnisse der potentiometrischen Messungen im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-5} und 10^{-1} molarer Kaliumiodidlösung ergaben eine Potentialänderung von 57 mV/Dekade und somit Übereinstimmung mit dem Nernstschen Gesetz. Dies entspricht den in der Praxis mit der konventionellen Kristallmembranelektrode für Iodid ermittelten Werten.

Zur Probenvorbereitung erwies sich hierbei eine einstündige Konditionierung mit 0.1 mol Iodidlösung als erforderlich. Möglicherweise müssen durch die Ionenimplantation erzeugte Poren mit Elektrolyt gefüllt werden, bevor stabile Potentiale erhalten werden können.

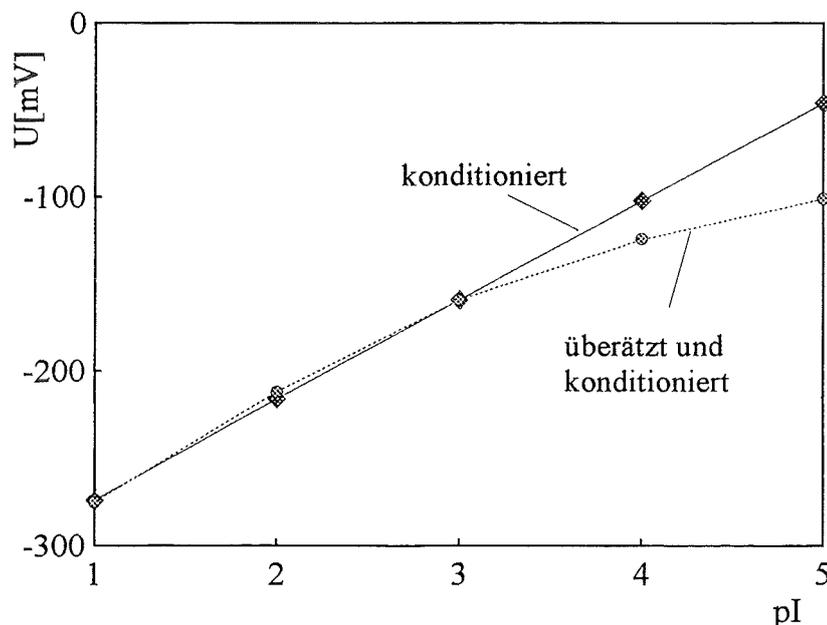


Abb. 4.5: Kennlinie eines Sensors mit HNO_3 - und ohne HNO_3 -Überätzung

Erfolgt die Vorbehandlung analog der Chlorimplantation zusätzlich mit HNO_3 (Kap 4.1.1.1), so weichen die sich einstellenden Potentiale im Bereich niedriger Konzentration erheblich von nicht geätzten Proben ab. Sie sind einer nichtimplantierten Silberschicht nach analoger Konditionierung vergleichbar. Die festgestellte Veränderung der Sensitivität weist auf eine durch das Überätzen bedingte Verringerung der Konzentration implantierter Ionen an der Oberfläche hin. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Überlegungen aus Kapitel 4.1.2.1, d.h. an der Oberfläche befindet sich eine maximale Konzentration an Iod, die zu tieferen Schichten geringer wird.

Für den Einsatz der sensitiven Schicht als Membran eines Iodidsensors wird Reproduzierbarkeit der Potentiale bei wiederholten Messungen gefordert. Zu deren Ermittlung wurde die potentiometrische Messung an vier aufeinander folgenden Tagen durchgeführt. Nach jedem Meßzyklus wurde die Membran 10 Minuten gründlich gespült und zwischen den Meßzyklen unter 0.01 molarer Iodidlösung (pH 7) im Dunkeln aufbewahrt. Die maximale Abweichung der Potentiale betrug hierbei 2mV.

Tab. 4.2: Reproduzierbarkeit der potentiometrischen Detektion von Iodid

	Potential [mV]					mittlere Sensitivität [mV/Dekade]
	pI 1	pI 2	pI 3	pI 4	pI 5	
1.Meßzyklus	-274	-217	-160	-103	-46	57
2.Meßzyklus	-274	-216	-159	-102	-46	57
3.Meßzyklus	-274	-216	-159	-102	-46	57
4.Meßzyklus	-273	-215	-158	-103	-47	56.5

Zur Untersuchung des Hystereseverhaltens wurden die ionenselektiven Membranen mit Meßlösungen zuerst von pI 5 nach pI 1 in aufsteigender Iodidkonzentration, danach in umgekehrter Reihenfolge beaufschlagt. Die Abweichung der Potentiale betrug unter diesen Bedingungen maximal ± 2 mV. Aufgrund dieses Verhaltens könnte die sensitive Membran zur

Iodidbestimmung eingesetzt werden, wobei nicht nach jeder Messung neu kalibriert werden müßte.

Die Untersuchung der zeitabhängigen Potentialänderung bei konstanter Meßionenkonzentration dient zur Beurteilung der Tauglichkeit der sensitiven Membran für den Einsatz als Referenzelektrode bzw. als Meßwertaufnehmer im Dauerbetrieb. Zu diesem Zweck wurde eine Potentialmessung mit pI 3-Elektrolyt über einen Zeitraum von 20-70 Stunden vorgenommen. Die geringen Potentialabweichungen von maximal 2 mV (70 Stunden) deuten auf eine gute Zuverlässigkeit und Potentialstabilität hin, die einen Dauereinsatz der implantierten Systeme erlauben.

Untere Nachweisgrenze

Die untere Nachweisgrenze kann nach [76] graphisch ermittelt werden. Ihr Wert resultiert aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden des Bereichs hoher Iodidkonzentration mit der horizontalen Tangente im Bereich geringer Iodidkonzentration (Abb. 4.6). Im Falle des Systems II beträgt die untere Nachweisgrenze ca. $(6 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6})$ mol/l. Diese an einer Serie von 8 Proben ermittelten Werte kommen dem experimentell ermittelten Wert einer ionenselektiven Makroelektrode ($2 \cdot 10^{-7}$ mol/l) nahe.

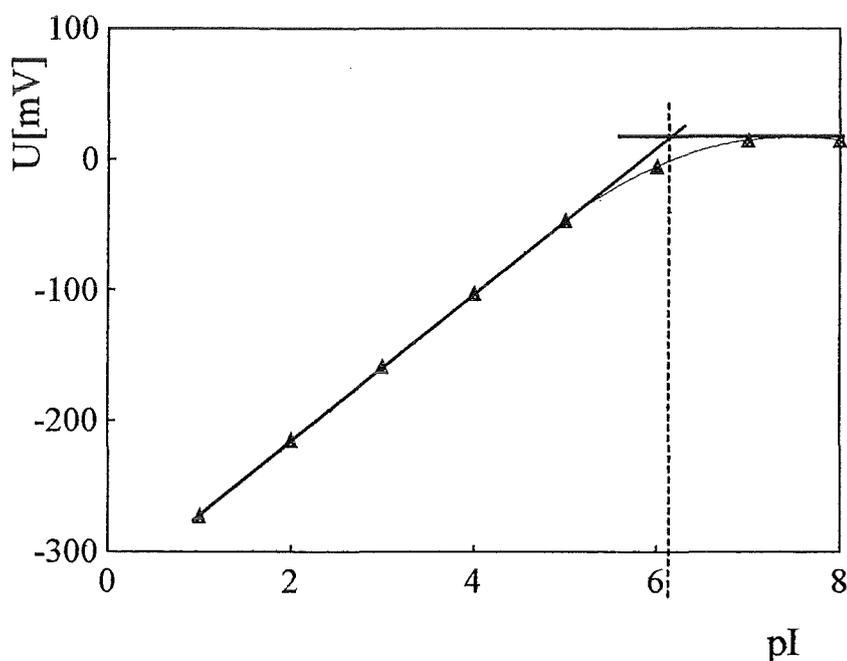


Abb. 4.6: Kennlinie zur Bestimmung der unteren Nachweisgrenze

Langzeitsensitivität

Zur Charakterisierung der Langzeitsensitivität der Membran wurde eine mittlere Iodidsensitivität als arithmetisches Mittel der einzelnen Potentialverschiebungen im Konzentrationsbereich von pI 1 bis pI 5 definiert. Bis zu einem Zeitpunkt von etwa 180 Tagen nehmen diese Werte zwischen 56 und 57 mV/Dekade an. Erst nach etwa 180 Tagen ist eine stetige Abnahme der mittleren Sensitivität erkennbar, wobei noch nach 207 Tagen Werte von deutlich über 50 mV/Dekade ermittelt wurden.

Die Sensitivität nimmt nicht über alle Konzentrationsdekaden gleichmäßig ab. Vielmehr ist im Bereich kleiner Iodidkonzentrationen eine Abnahme der Sensitivität zu erkennen, während die Sensitivität zwischen pI 1 und pI 3 in einem Potentialbereich von 54 ± 2 mV/Dekade nahezu konstant bleibt (Abb. 4.7). Qualitativ ähnliches Verhalten konnte an einer mit Salpetersäure überätzten Probe gezeigt werden (Abb. 4.5). Das dort mit der Verarmung an aktiven Silberiodidzentren durch Auflösen der Oberfläche begründete Verhalten kann in diesem Falle auf Auslaugprozesse bei Lagerung in pH 7-Lösung zurückgeführt werden.

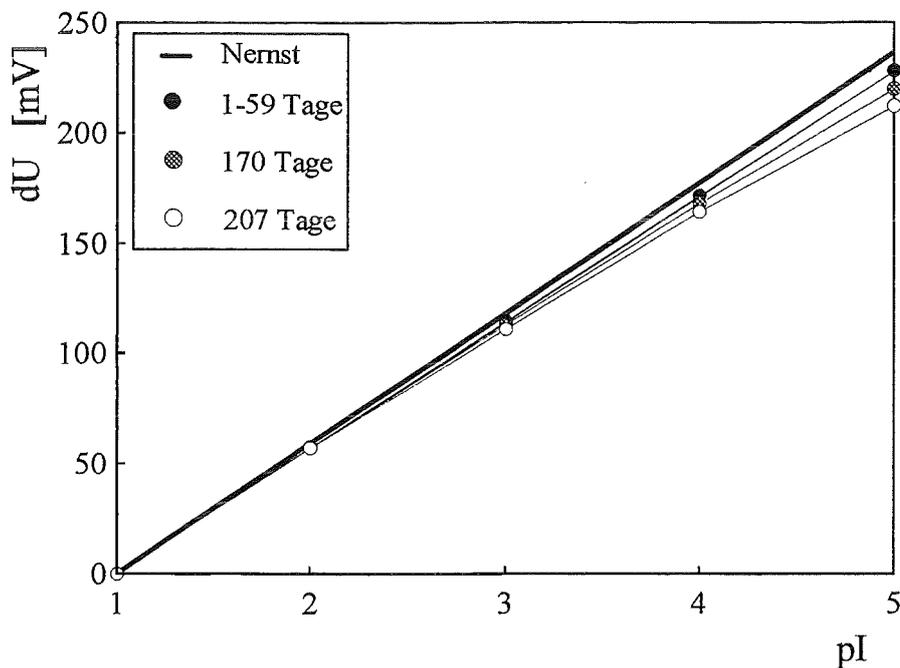


Abb. 4.7: Sensitivitätskennlinie in Abhängigkeit von der Zeit, normiert auf das Potential bei pI 1

Ansprechverhalten

Das Ansprechverhalten der ionenselektiven Membran bei einer Konzentrationsänderung wird durch die Annäherung des gemessenen Potentials an einen stabilen Endwert beschrieben. Die in Abbildung 4.8 dargestellte Potentialkurve im Konzentrationsbereich zwischen pI 5 und pI 1 läßt die schnelle Potentialausbildung bei Elektrolytwechsel erkennen. Die Zeit, die benötigt wird, um nach einer Änderung der Meßgröße 90 % des Endwerts bei Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wird als t_{90} -Wert bezeichnet. Die gemessenen t_{90} -Werte betragen bei den nach System II implantierten Membranen zwischen 20 und 30 Sekunden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Messungen der nach [26] durch thermisches Bedampfen hergestellten Silberiodidschichten. Der Aufbau der verwendeten Meßzelle ist kommerziellen Zellen angepaßt, wobei die Ansprechzeit wesentlich durch die Dynamik des Lösungswechsels bestimmt wird. Die Verringerung der Ansprechzeit des Meßsystems erfordert aufwendigere Versuchsaufbauten mit optimiertem Lösungswechsel. Auf eine Optimierung der Dynamik des Lösungswechsels wurde verzichtet, sodaß die tatsächlichen Ansprechzeiten der sensitiven Membran noch kürzer sein könnten.

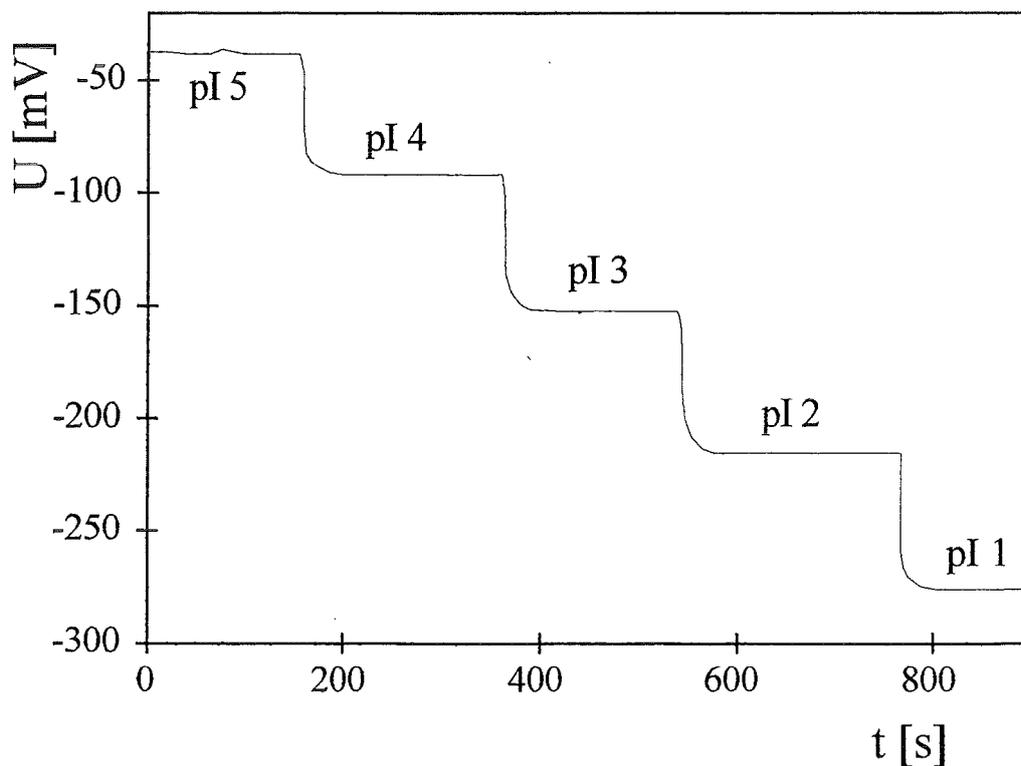


Abb.4.8: Ansprechverhalten eines implantierten Sensors

Selektivität

Neben der Sensitivität und Stabilität ist für die Anwendung sensitiver Membranen als Sensoren auch die Selektivität von Bedeutung. Zu deren Untersuchung wurde die iodidsensitive Membran (System II) bei konstantem Iodidgehalt mit unterschiedlichen Chlorid- und Bromidkonzentrationen sowie mit unterschiedlichen pH-Werten beaufschlagt. Chlorid und Bromid bilden wie Iodid mit Silber schwerlösliche Silberhalogenide und können dadurch die sich einstellenden Potentiale beeinflussen. Außerdem wurde der Einfluß von Redox-Paaren auf die Membran geprüft.

Selektivität der AgI-Membran gegenüber Cl⁻ und Br⁻

Die Selektivität implantierter AgI-Schichten gegenüber Br⁻ und Cl⁻ wurde durch die "Mixed Solution Methode" überprüft [78, 79]. Den Meßlösungen konstanter Iodidkonzentration wird eine variable Konzentration an Störionen zugesetzt. Um detektierbare Differenzen des Meßsignals zu erhalten, sollten die Konzentrationen des Meßions (I⁻) möglichst gering sein (Kap. 3.3.2.1). In Tabelle 4.3 sind die experimentell ermittelten Potentiale bei Variation der Störionenkonzentration dargestellt. Die Werte wurden durch arithmetische Mittelung der Ergebnisse von jeweils 4 hintereinander durchgeführten Meßzyklen erhalten. Zum Vergleich wurden die Meßergebnisse einer kommerziellen Makro-ISE (Orion) mit aufgenommen.

Tabelle 4.3: a) Vergleichende Darstellung des Einflusses unterschiedlicher Störionkonzentrationen bei pI 6 auf das gemessene Potential (Angaben in mV)
b) Vergleichende Darstellung der Selektivitätskoeffizienten

a)

	pCl 4	pCl 3	pCl 2	pCl 1	pBr 4	pBr 3	pBr 2	pBr 1
Membran	0	0	0	8	2	14	54	110
ORION-Elekt.	0	0	0	9	1	6	35	87

b)

	Cl ⁻	Br ⁻
Membran	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
ORION-Elektrode	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$2.6-4 \cdot 10^{-4}$
ISE (theoretisch)[26]	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Die sich einstellenden Potentiale weisen auf den geringen Einfluß interferierender Ionen hin. Im Vergleich zur kommerziellen Elektrode wird ein ähnliches Verhalten bezüglich interferierender Chloridionen festgestellt, eine geringere Selektivität wird bei der Interferenz von Bromidionen beobachtet. Aufgrund des geringen Einflusses interferierender Chloridionen auf das Membranpotential scheint die durch Implantation hergestellte ISM zur Detektion von Iodidionen auch in Gegenwart von Chloridionen geeignet.

pH-Empfindlichkeit der Silberiodidmembran

Zur Untersuchung der pH-Empfindlichkeit wurde die Silberiodidmembran mit Pufferlösungen (Kap. 3.3.2.1) beaufschlagt, wobei in einem pH-Intervall von pH 2 bis pH 11 die mittlere Empfindlichkeit zu etwa 2 mV/pH bestimmt wurde (Abb. 4.9). Da in Paralleluntersuchungen an nicht implantierten Silberblechen eine höhere pH-Empfindlichkeit beobachtet wurde, deutet der Befund auf einen Silberüberschuß an der Membranoberfläche hin.

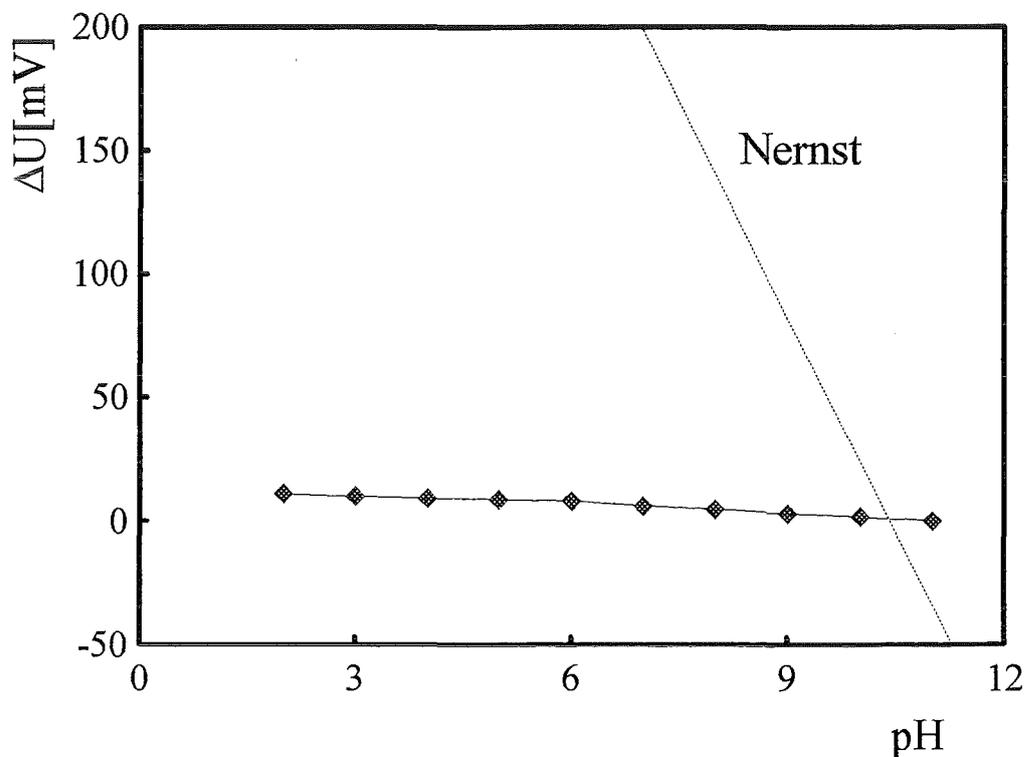


Abb. 4.9: pH-Sensitivität eines mit Iod implantierten Silberblechs

Redox-Empfindlichkeit

Bei der Überprüfung der Redox-Sensitivität wurde die ionenselektive Membran mit Hexacyanoferratlösungen beaufschlagt. Hierbei zeigte sich eine Sensitivität von ca. 6 mV/Dekade wobei die Potentiale eine deutliche Drifterscheinung aufweisen. Ein Parallelversuch an einem nichtimplantierten Silberblech bestätigte dieses Driftverhalten und zeigte eine Sensitivität von ca. 10 mV/Dekade bezüglich wechselnder Hexacyanoferrat-Konzentrationen. Aus diesem Verhalten kann ebenfalls auf die Existenz eines Silberüberschusses an der Membranoberfläche geschlossen werden. Somit bestätigen die Redox-Messungen die Ergebnisse aus der Bestimmung der pH-Sensitivität.

Reproduzierbarkeit der Membraneigenschaften

Zur Charakterisierung der Reproduzierbarkeit der Membranherstellung mittels Ionenimplantation wurden die potentiometrischen Messungen an mehreren unter gleichen Bedingungen präparierten Proben durchgeführt. Die sich bei der Elektrolytexposition einstellenden Potentiale von fünf Sensoren sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tab. 4.4: Reproduzierbarkeitsmessung an fünf Sensoren

	Potential [mV]				
	pI 1	pI 2	pI 3	pI 4	pI 5
Membran 1	-271	-213	-156	-99	-43
Membran 2	-273	-215	-155	-99	-40
Membran 3	-279	-220	-161	-102	-45
Membran 4	-271	-215	-159	-103	-47
Membran 5	-273	-215	-157	-99	-41
Mittelwert	-273	-216	-158	-100	-43

Aus dieser Darstellung ist zu erkennen, daß unter gleichen Bedingungen hergestellte Membranen annähernd gleiches elektrochemisches Verhalten bezüglich unterschiedlicher Iodidkonzentrationen in wäßrigen Lösungen aufweisen. Lediglich Membran 3 zeigt Abweichung von etwa 5 mV im Bereich hoher Iodidkonzentration.

Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften

In Tabelle 4.5 werden die elektrochemischen Ergebnisse für die beiden implantierten Membranen (System I und II) mit einer Makro-ISE verglichen. Hierbei ist eine weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften der implantierten Systeme mit der kommerziellen Elektrode erkennbar. Nennenswerte Unterschiede treten lediglich in Form einer um eine Dekade schlechteren unteren Nachweisgrenze und beim Verhalten gegen Oxidationsmittel in der Lösung auf. Dieses durch Silberüberschuß in den Membranen verursachte Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln könnte durch dessen Senkung zurückgedrängt werden. Dies bedingt eine weitere Steigerung der Iodkonzentration in oberflächennahen Schichten. Die in der vorliegenden Arbeit durch Implantation erreichten Iodkonzentrationen von $1-1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen ungefähr der mittels des Computerprogramms Trim '89 [56] berechneten maximalen theoretischen Iodkonzentration (Sättigungskonzentration) von $1.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Daher ist mittels Ionenimplantation eine weitere Steigerung der Iodkonzentration an der Silberoberfläche nicht realisierbar. Aus diesem Grund sind durch Ionenimplantation hergestellten Sensoren für die Detektion sehr kleiner Iodidkonzentrationen nicht geeignet. Ferner sollte die Anwesenheit von Redox-Systemen ausgeschlossen werden.

Werden die beiden implantierten Systeme verglichen, so ist festzustellen, daß sich die elektrochemischen Eigenschaften dieser beiden unterschiedlich präparierten Proben aufgrund ihrer vergleichbaren Oberflächen- und Volumenkonzentration implantierter Ionen (Tab. 4.1) im wesentlichen ähnlich sind. Wegen des geringen Schichtabtrags während der Präparation ist System II bei der Herstellung einer Dünnschichtelektrode zu bevorzugen.

Tabelle 4.5: Vergleich der Sensoreigenschaften der implantierten Membranen und der Makroelektrode

	Gesamtfluenz: $2.53 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ System I	Gesamtfluenz: $1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ System II	Makroelektrode
Sensitivität	$(56 \pm 1) \text{ mV/pI}$	$(57 \pm 1) \text{ mV/pI}$	$(57 \pm 1) \text{ mV/pI}$
Selektivität Cl^-	$2.5\text{-}4 \cdot 10^{-6}$	$2\text{-}5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Selektivität Br^-	$7.4\text{-}9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}\text{-}1 \cdot 10^{-3}$	$2.6\text{-}4 \cdot 10^{-4}$
pH- Querempfindlichkeit	1-3 mV/pH	1-3 mV/pH	< 1 mV/pH
Redox-Einfluß	vorhanden	vorhanden	nicht nachweisbar
Untere Nachweisgrenze	$(8.5 \cdot 10^{-7}\text{-}1.1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol/l}$	$(6 \cdot 10^{-7}\text{-}1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol/l}$	$2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

4.1.2.3 Dünnschichtapplikation

Zur Herstellung einer iodidsensitiven Dünnschichtelektrode wurde die ionenselektive Membran auf einem Silber-Dünnschichtsystem ausgebildet. Hierzu stand ein Schichtsystem mit einer Silberschicht von 500 nm Dicke zur Verfügung. Bei dieser Silberschichtdicke sind die Implantationsparameter des Systems I (theoret. Schichtabtrag: $1.08 \mu\text{m}$) nicht anwendbar. Daher wird die sensitive Schicht unter Verwendung der Parameter aus System II (theoret. Schichtabtrag: 61.2 nm) präpariert. Bei Schichtdickenmessungen nach der Tastschnittmethode konnte ein Schichtabtrag von 38 nm ermittelt werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der Ionenimplantation in massives Silber. Die Aufnahme eines 7.6-MeV-Rückstreupektrums der implantierten Probe ergab ebenfalls Übereinstimmung zur Iodverteilung in System II. Auch die elektrochemische Charakterisierung ergab zur Implantation in Bulkmaterial analoge Ergebnisse. Diese sind in Tabelle 4.6 wiederum im Vergleich zu einer Makroelektrode dargestellt.

Tabelle 4.6: Gegenüberstellung der elektrochemischen Eigenschaften einer Dünnschichtelektrode und einer Makroelektrode

	Dünnschichtelektrode	Makroelektrode
Sensitivität	$(57 \pm 1) \text{ mV/pI}$	$(57 \pm 1) \text{ mV/pI}$
Selektivität Cl^-	$2 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Selektivität Br^-	$7 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$
pH-Querempfindlichkeit	$1 \cdot 3 \text{ mV/pH}$	$< 1 \text{ mV/pH}$
Redox-Einfluß	vorhanden	nicht nachweisbar
Untere Nachweisgrenze	$(8 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol/l}$	$2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zur Überprüfung der Haftung der sensitiven Membran auf dem Substrat wurde diese analog dem in [80] vorgestellten Verfahren durch Aufkleben und Abreißen eines Klebestreifens (Tesa-Film) getestet. Dabei wurde kein Ablösen der implantierten Membran vom Substrat beobachtet. Mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) konnte anschließend bestätigt werden, daß weder die ionenselektive Membran noch die Silberdünnschicht vom Substrat abgelöst wurde. Ferner zeigte die ISM nach dieser Behandlung die selben elektrochemischen Eigenschaften wie eine unbehandelte Probe. Die Haftung am Substrat ist daher als gut zu beurteilen.

In diesem Kapitel konnten die Eigenschaften einer sensitiven Dünnschichtmembran von hoher mechanischer Stabilität gezeigt werden. Die mechanische Stabilität wird ermöglicht durch die Einbettung der sensitiven Membran in eine Silbermatrix. Durch deren stabilisierende Wirkung erhalten die durch Ionenimplantation hergestellten Membranen im Vergleich zu Membranen, die durch PVD hergestellt wurden, eine bessere Resistenz gegen mechanische Einwirkungen.

4.2 EIS-Strukturen

Eine in einer SiO_2 -Matrix ausgebildete Silberiodidmembran sollte eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Wesentliche Probleme bei der Präparation dieser Schichten sind die Einstellung eines

stöchiometrischen 1:1-Verhältnisses zwischen Silber und Iod sowie die Ausheilung der Strahlenschäden für die Erreichung optimaler Sensorparameter.

4.2.1 Implantation von Silber und Iod in SiO₂

Die Ausbildung einer sensitiven Membran in einer SiO₂-Matrix kann durch sequentielle Implantation von Silber und Iod erfolgen. Dabei ist aufgrund der hohen Sputterkoeffizienten ein großer Schichtabtrag zu erwarten.

Zur Ermittlung des Schichtabtrags durch Sputtern sowie zur Beurteilung der Möglichkeit, eine sensitive Membran durch eine sequentielle Implantation von Silber und Iod in SiO₂ herzustellen, wurden zuerst die Komponenten einzeln in SiO₂ implantiert. Hierzu wurden die in Kap. 3.1 vorgestellten Substrate verwendet. Das Ausmaß des durch Sputtern hervorgerufenen Schichtabtrags wurde mittels RBS und der Tastschnittmethode bestimmt.

Tabelle 4.7: Schichtabtrag durch Sputtern bei

(a) Implantation von Iod in SiO₂ bei 100 keV

(b) Implantation von Silber in SiO₂ bei 100 keV

a)

Fluenz [cm ⁻²]	Schichtabtrag [nm]
5·10 ¹⁵	22
1·10 ¹⁶	28
5·10 ¹⁶	46
1·10 ¹⁷	95
2·10 ¹⁷	171

b)

Fluenz [cm ⁻²]	Schichtabtrag [nm]
5·10 ¹⁵	24
5·10 ¹⁶	36
2·10 ¹⁷	125

Die in Tabelle 4.7 aufgeführten Werte für den Schichtabtrag durch Sputtern mit Silber verdeutlichen, daß bei einer Fluenz von ca. 2·10¹⁷ cm⁻² die 100 nm dicke SiO₂-Schicht vollständig

abgetragen wird. Die unter dieser Schicht liegende Si_3N_4 -Schicht wird bei dieser höheren Fluenz ebenfalls teilweise abgetragen. Bei der Iodimplantation wird bei einer Fluenz von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ diese Si_3N_4 -Schicht (75 nm) nahezu komplett abgesputtert.

Die Menge der in das Substratmaterial implantierten Ionen kann gemäß Anhang 2 aus den RBS-Spektren berechnet werden. Abbildung 4.10 zeigt, daß sich bei der Implantation von Iod und Silber ein Gleichgewicht einstellt, d.h., nach Erreichen eines Maximalwertes ist die Zahl der in das Gefüge implantierten Teilchen gleich der Zahl der abgesputterten Teilchen. Die im Vergleich zu Silber kleineren Gleichgewichtskonzentration von Iod könnte auf dessen Verdampfen durch Substraterwärmung zurückzuführen sein.

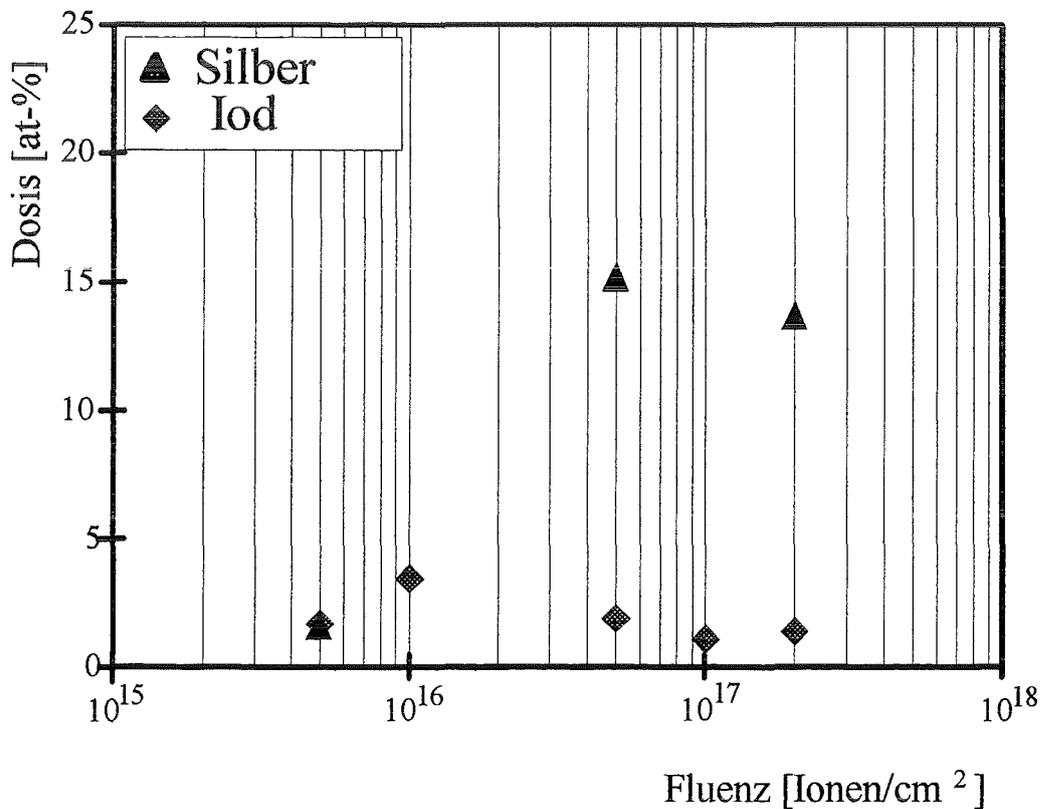


Abb. 4.10: Dosis-Fluenz-Diagramm für die Implantation von Silber bzw. Iod (100 keV) in SiO_2

Für die Ausbildung einer elektrochemisch sensitiven Membran sollten auf porenfreien Oberflächen etwa $1 \cdot 10^{14}$ aktive Zentren pro cm^2 zur Verfügung stehen [75]. Bei einer Oberflächendichte von

ungefähr $1 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 bedeutet dies eine Flächenbelegung von 10 %. Daher sollten mindestens je 5 at-% Silber und Iod in Oberflächennähe implantiert werden. Bei der Implantation von Silber in SiO_2 ist hierzu eine Fluenz von etwa $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ notwendig. Die anschließende Implantation von Iodionen verringert die Silberkonzentration durch Sputtereffekte in erheblichem Maße. Durch Steigerung der Energie und Fluenz der Silberimplantation bzw. durch Mehrfachimplantation bei unterschiedlichen Energien könnte diesem Effekt begegnet werden. Hierbei ist jedoch der hierzu berechenbare Schichtabtrag so groß, daß während der Implantation beider Komponenten die gesamte zur Verfügung stehende SiO_2 -Schicht von 100 nm Dicke zerstäubt würde. Aufgrund des hohen Schichtabtrags während der Präparation ist es also offensichtlich nicht möglich, durch sequentielle Implantation beider zur Membranausbildung benötigter Komponenten eine sensitive Schicht im vorliegenden Dünnschichtsystem auszubilden.

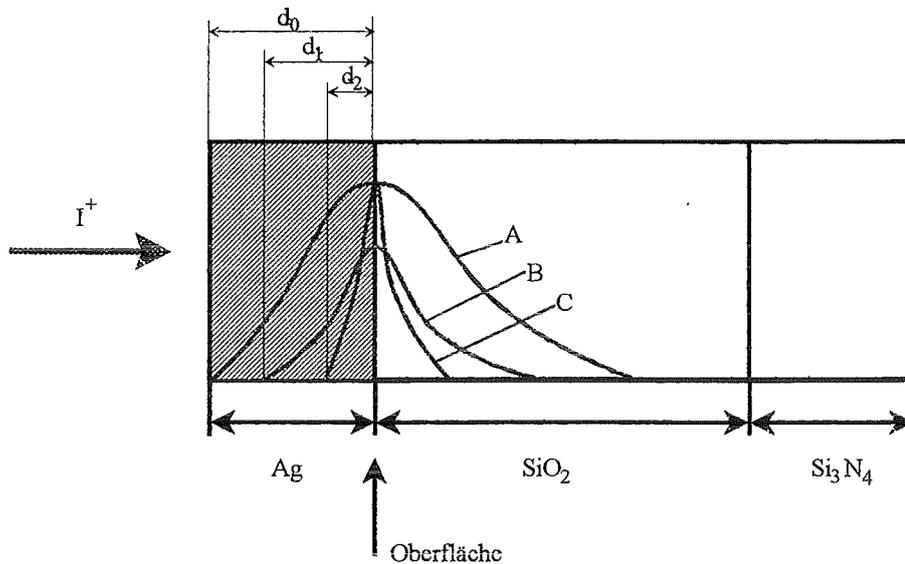
4.2.2 Synthese von Silberiodid in SiO_2 unter Ausnutzung der Rückstoßimplantation

4.2.2.1 Membranpräparation und Charakterisierung

Um den in Kap. 4.2.1 beschriebenen Sputtereffekten entgegenzuwirken, wird die Substratoberfläche durch eine zusätzlich aufgesputterte Opferschicht geschützt, die während der Implantation abgetragen wird. Zugleich treten durch Rückstoßimplantation an der Grenzschicht von Opferschicht und Substrat Vermischungen von Substratmaterial, Opferschicht und implantierten Ionen (Iod) auf. Unter Verwendung einer Silberschicht kann dieses ion-beam-mixing [59, 60] dazu benutzt werden, eine Silberiodidmembran in inerte Matrix zu synthetisieren (vgl. Kap. 2.2.3). Hierbei kann die sensitive Membran durch die Implantation von nur einer Ionensorte ausgebildet werden. Der Silberschicht kommen dann zwei Funktionen zu: Opferschicht und Reservoir der zweiten zur Membranbildung benötigten Komponente. An die Haftfestigkeit und Morphologie der Opferschichten werden dabei keine besonderen Anforderungen gestellt, allerdings müssen selbstverständlich Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

Zur Ausbildung einer AgI-Membran an der Phasengrenze SiO_2 /Deckschicht, sollte die Konzentration implantierter Ionen dort sehr hoch sein. Daher sollte die mittlere projizierte Reichweite während der Implantation in der Nähe der Grenzfläche Deckschicht/ SiO_2 liegen. Aufgrund der Sputtereffekte sollte die Implantationsenergie in Abhängigkeit von der Fluenz kontinuierlich verringert werden. Deshalb wurde das ion-beam-mixing in drei Stufen unterschiedlicher Energie durchgeführt. Dies ist in Abbildung 4.11 schematisch dargestellt. Hierbei

wurden die Implantationsparameter für die Implantation von Iod in ein Silberblech (System II) übernommen. Dabei bezeichnet d_0 die Ausgangsschichtdicke, d_1 und d_2 die Restschichtdicken nach der ersten bzw. zweiten Implantationsstufe. Nach der dritten Implantationsstufe ist die Deckschicht vollständig zerstäubt.



- A: 300 keV; $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; $d_0 = 40 \text{ nm}$
 B: 150 keV; $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; $d_1 = 24 \text{ nm}$
 C: 70 keV; $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; $d_2 = 14 \text{ nm}$

Abb. 4.11: Implantationsverlauf bei Verwendung einer Silberopferschicht. d_0 - d_2 beschreibt die (Rest-)schichtdicke bzw. die mittlere projizierte Reichweite

Die Proben wurden anschließend einer thermischen Nachbehandlung (500°C , 20 min, N_2) unterworfen und 10 s mit 30 % HNO_3 überätzt, um Reste der Deckschicht im Bereich der nicht implantierten Zone zu entfernen. Durch RBS-Analyse an den nicht implantierten Zonen der Probe konnte das vollständige Ablösen der Silberschicht sichergestellt werden. Weitere RBS-Untersuchungen an der sensitiven Membran ermöglichten bei 4 MeV Primärionenenergie die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von Ag/I zu ca. 10:1 (Abb. 4.12).

Die unter diesen Bedingungen präparierten Membranen zeichneten sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus. Selbst nach längerem Kratzen an der Membranoberfläche mit einem

Metallspatel konnten keine Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften (C(V)-Kurven) festgestellt werden.

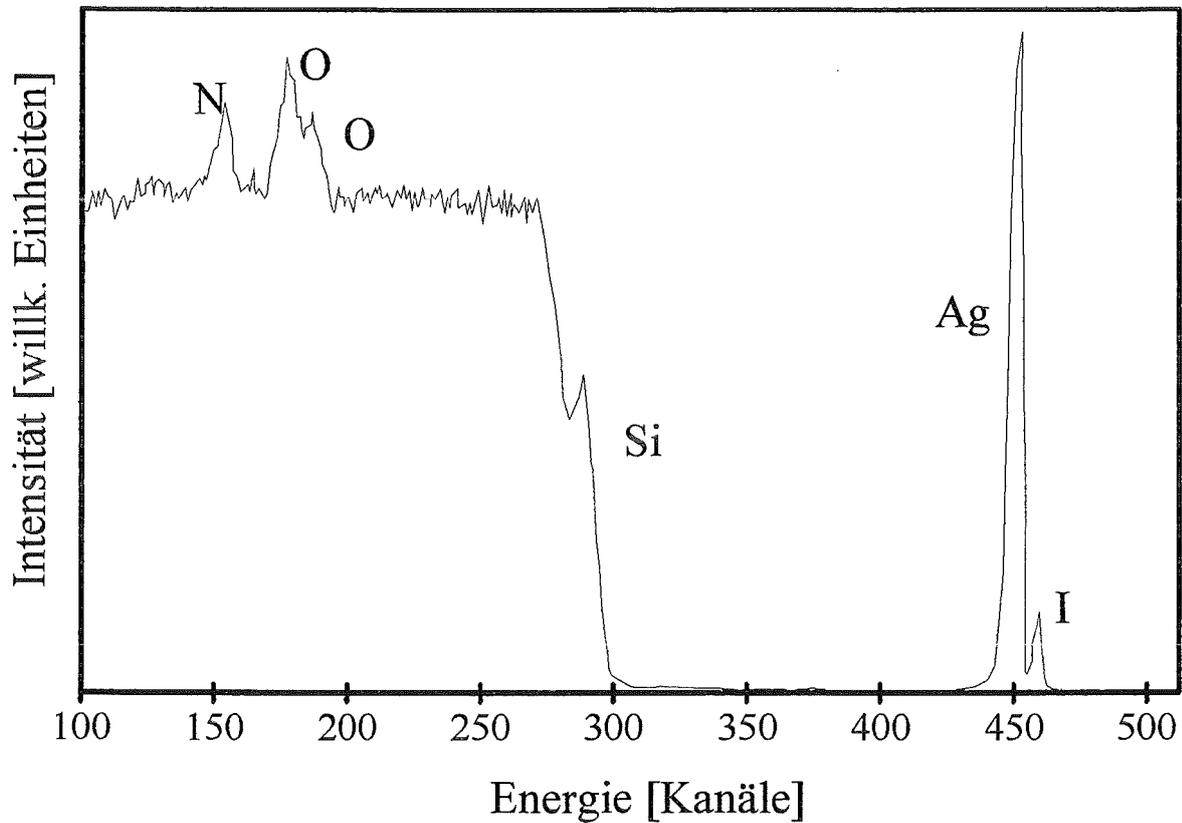
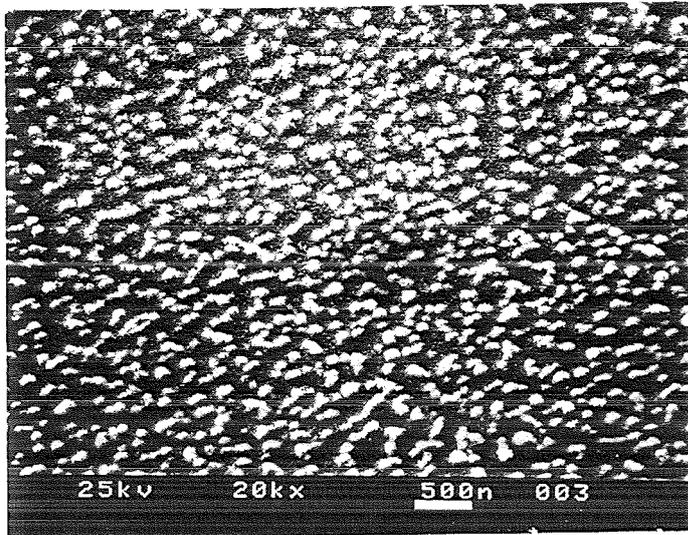


Abb. 4.12: 4-MeV-RBS-Spektrum einer durch eine Silberschicht mit Iod implantierten Probe nach Abätzen der Restsilberschicht

In einem Parallelversuch konnte geklärt werden, daß Silber tatsächlich durch Rückstoßimplantation in die SiO_2 -Matrix gelangt. Dazu wurden die mit einer Silberschicht versehenen Substrate ohne vorherige Implantation der thermischen Behandlung und der anschließenden HNO_3 -Ätzung unterworfen. Danach konnte kein Silber im Substrat nachgewiesen werden, d.h., Silber gelangt unter diesen Bedingungen nicht durch thermische Diffusion in das SiO_2 -Substrat.

a)



b)

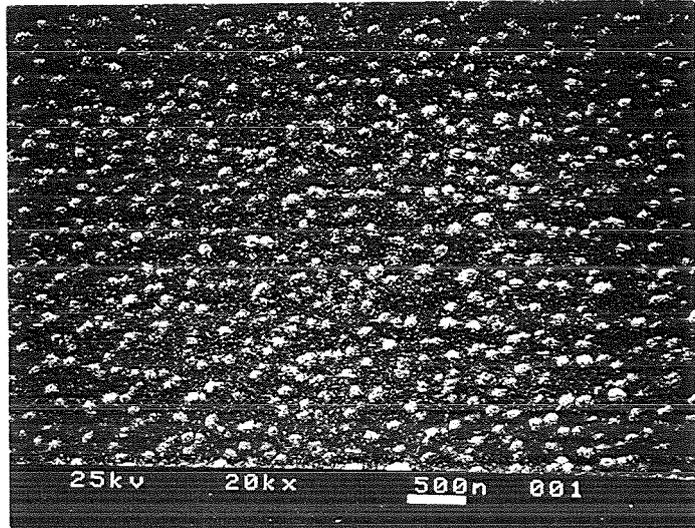


Abb. 4.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei a) Raumtemperatur und b) 77 K durch eine Silberschicht rückstoßimplantierten Probe

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die ausgebildete Schicht nicht geschlossen ist, sondern eine inselartige Struktur aufweist (Abb. 4.13 a). Durch partielles Aufschmelzen der AgI-Membran während der Implantation kann AgI offenbar zu Tröpfchen agglomerieren. Mittels Rasterkraftmikroskopie (Institut für nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe) konnten die laterale Ausdehnung der durch Erstarren der Tröpfchen entstehenden Inseln zu etwa 250 nm und deren Höhe zu ca. 90 nm ermittelt werden. EDX-Untersuchungen zeigten, daß zwischen den Inseln aus Silber und Iod keine der implantierten Komponenten neben SiO_2 gefunden werden konnte. Neben einer verminderten Iodidsensitivität läßt dies gemäß der in [85-87] abgeleiteten Site-Binding-Theorie eine pH-Sensitivität erwarten. Zur Ausbildung einer geschlossenen Membran wurde in einem weiteren Versuch die Ionenstrahlsynthese bei 77 K durchgeführt, um bei gleicher Fluenz die Agglomeration zu unterbinden. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 4.13 b zeigt, daß statt der geschlossenen Membran ebenfalls Inseln an der Oberfläche des Substrats erhalten wurden. Die Stöchiometrie der bei 77 K präparierten Membran entsprach der der Ionenstrahlsynthese bei Raumtemperatur ($\text{Ag:I} = 10:1$). Aufgrund der im Vergleich zu Abbildung 4.13 a geringeren Anzahl von AgI-Inseln pro Flächeneinheit ist mit einer geringeren Iodidsensitivität als bei der bei 25°C rückstoßimplantierten Probe zu rechnen.

Eine Möglichkeit, den hohen Silberüberschuß zu reduzieren und der gewünschten Stöchiometrie von Ag:I = 1:1 näher zu kommen, besteht darin, statt einer Silberschicht eine Silberiodidschicht aufzudampfen und mit Ionen zu durchschießen. Hierdurch können beide Komponenten Silber und Iod in das Substratmaterial rückstoßimplantiert werden. Von alternativer Rückstoßimplantation durch Edelgasionen wurde wegen ihrer Neigung zur Blasenbildung während der thermischen Nachbehandlung und der damit verbundenen Beeinflussung der Oberflächenqualität abgesehen [82]. Da bei einem früheren Versuch, eine iodidsensitive Membran durch Magnetron Sputtern herzustellen, die Zersetzung des Silberiodidsubstrats beobachtet werden konnte [44], wird dies auch bei der Rückstoßimplantation durch eine Silberiodiddeckschicht erwartet. Präferentielles Sputtern von Iod würde zu einer Anreicherung von Silber in der Deckschicht führen. Durch die Rückstoßimplantation mit Iodionen kann dem Defizit an Iod in der Deckschicht entgegengewirkt werden. Um dies zu überprüfen, wurden bei der Rückstoßimplantation durch eine Silberiodidschicht dieselben Implantationsparameter wie bei der Rückstoßimplantation durch eine Silberschicht verwendet.

Für die Implantationsenergien 300, 150 und 70 keV wurden mit dem Rechenprogramm Trim '89 [56] die entsprechenden Sputterausbeuten zu 10.73, 11.89, 12.11 berechnet. Der aus diesen Angaben berechenbare Schichtabtrag einer Silberiodidschicht während der Membranpräparation beträgt 109 nm. Die aus der mittleren projizierten Reichweite R_p der ersten Implantationsstufe (300 keV) bestimmbare Ausgangsschichtdicke der AgI-Deckschicht ergibt sich zu 99 nm. Obwohl mit dieser Ausgangsschichtdicke eine maximale Vermischung an der SiO_2 -Oberfläche erreicht werden könnte, wurde eine AgI-Schicht von 109 ± 5 nm präpariert, um einen wirksamen Schutz der SiO_2 -Oberfläche zu gewährleisten. Nachfolgend sind die Implantationsschritte mit den dazu gehörenden Schichtdicken aufgezeigt, wobei d_0 wiederum die Ausgangsschichtdicke, d_1 und d_2 die Restschichtdicken nach der ersten bzw. zweiten Implantationsstufe bezeichnet. Auch bei diesem Experiment ist nach der dritten Implantationsstufe die Deckschicht vollständig zerstäubt.

A: 300 keV; $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; $d_0 = 109 \text{ nm}$

B: 150 keV; $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; $d_1 = 73 \text{ nm}$

C: 70 keV; $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; $d_2 = 41 \text{ nm}$

Anschließend wurden die Reste der Deckschicht im Bereich der nicht implantierten Zone entfernt. Da die Deckschicht am Substrat eine sehr geringe Haftung aufweist, konnte dies durch mehrfaches gründliches Spülen durch Anströmen mit Wasser und nachfolgendes Abblasen mit Luft erreicht werden. Das vollständige Ablösen der Deckschicht wurde durch energiedisperse

Röntgenmikroanalyse kontrolliert. Anschließende Rückstreuuntersuchungen geben Aufschluß über die Stöchiometrie sowie die Dicke der implantierten Membran.

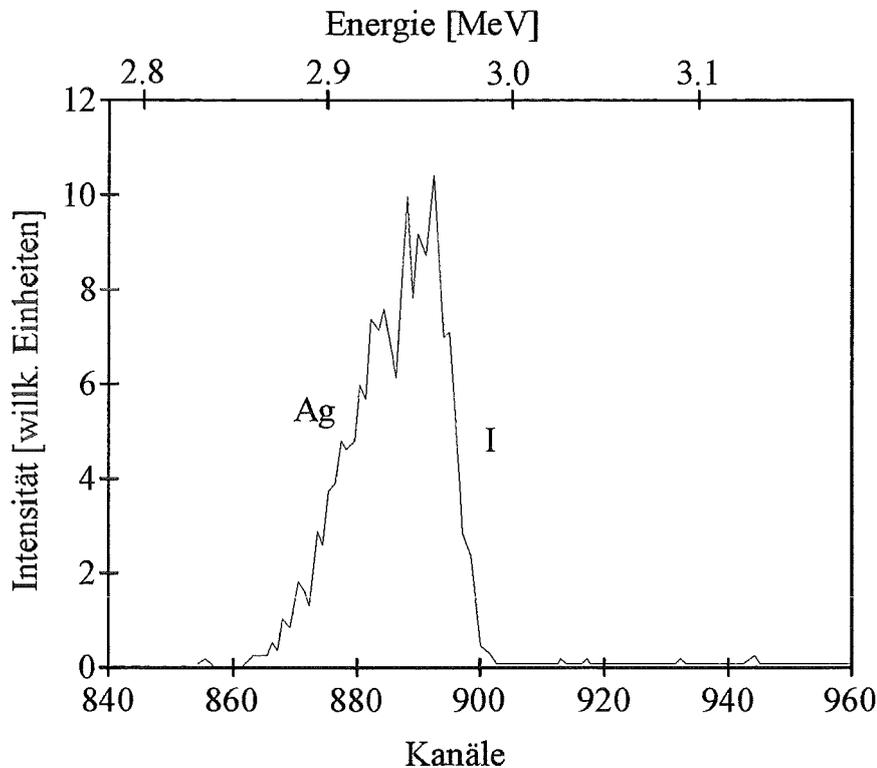


Abb. 4.14: Rückstreupektrum (Ausschnitt) einer durch Silberiodid rückstoßimplantierten Probe

Der Ausschnitt des Rückstreupektrums in Abbildung 4.14 zeigt die Signale von Silber und Iod nach der Implantation. Hierbei reichte die verfügbare Primärenergie des Analysestrahls (3.05 MeV) nicht aus, um die Signale von Silber und Iod vollständig zu trennen. Das durch Entfaltung des Peakintegrals in zwei Lorentzkurven ermittelte Ag/I-Verhältnis betrug 0.82 ± 0.1 . Dies bestätigt die Annahme, daß das sich einstellende Verhältnis von Silber und Iod bei Rückstoßimplantation aus einer Schicht mit stöchiometrischer Zusammensetzung in Richtung dieser Stöchiometrie verschoben werden kann. Der geringe Iodüberschuß wird dabei wahrscheinlich durch die Implantation mit Iodionen hervorgerufen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten in Analogie zur Rückstoßimplantation durch eine Silberschicht, daß auch bei diesem Experiment die Ausbildung einer geschlossenen Membran nicht erreicht werden konnte. Stattdessen wurden ähnlich Abbildung 4.13 ebenfalls Inseln aus

Silberiodid erhalten, die eine eingeschränkte Iodidsensitivität neben einer ausgeprägten pH-Empfindlichkeit erwarten lassen und in ihrer Größe mit den Inseln aus Abbildung 4.13 übereinstimmen.

An die Präparation der Membran schließt sich eine thermische Nachbehandlung (500°C, 20 min, N₂) an, um für die elektrochemische Charakterisierung der Schichten die durch den Ionenbeschuß induzierten Strahlenschäden möglichst weitgehend auszuheilen.

4.2.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die nach der thermischen Nachbehandlung aufgenommenen C(V)-Kurven einer durch eine Silberschicht rückstoßimplantierten Probe (Abb. 4.15) zeigten eine Maximalkapazität von ca. 10.8 nF, die gegenüber nicht implantierten Substraten ohne Deckschicht ($C_{MAX} = 9.8$ nF) geringfügig erhöht ist. Zur Bestätigung der Wirksamkeit der Deckschicht wurde zum Vergleich eine SiO₂-Probe ohne Deckschicht mit vergleichbaren Mengen an Iod (100 keV, $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) implantiert und gemäß den bei der Rückstoßimplantation verwendeten Verfahren thermisch nachbehandelt. Aufgrund des Schichtabtrags durch Sputtern steigt bei den elektrochemischen Messungen die Maximalkapazität dieser ohne Deckschicht präparierten Probe auf ca. 13.2 nF an. Aufgrund der Abhängigkeit der Kapazität von der Isolatorstärke ($C \sim 1/d$) bestätigen diese Messungen die Wirksamkeit der Schutzfunktion der verwendeten Deckschichten.

Neben einer sehr geringen Steigerung der Maximalkapazität gegenüber nicht implantierten Proben konnte im Zuge der elektrochemischen Charakterisierung von sensitiven Membranen, die mittels Rückstoßimplantation durch eine Silber-Deckschicht hergestellt wurden, eine Verschiebung der C(V)-Kurven zu negativen Spannungswerten festgestellt werden. Nach [81] wird dieses Verhalten durch positive Ladungen im Isolator hervorgerufen. Offenbar führen im Substrat induzierte Strahlenschäden [77] zur Ausbildung positiver Ladungen in SiO₂.

Durch Veränderung des Membranpotentials aufgrund unterschiedlicher Iodidkonzentrationen werden die C(V)-Kurven entlang der Spannungsachse parallel verschoben, sofern die Membran Sensitivität bezüglich Iodidionen aufweist (vgl Kap.2.1.2). Im Idealfall beträgt diese Verschiebung nach Nernst 59 mV/pI. Am vorliegenden System konnte diese Verschiebung entlang der Spannungsachse d.h. die Sensitivität bezüglich Iodidionen in einem Konzentrationsbereich von pI 6-pI 1 zu (35 ± 5) mV/pI bestimmt werden. Über einen Zeitraum von 60 Tagen wurde nur eine geringe Abnahme der Sensitivität beobachtet.

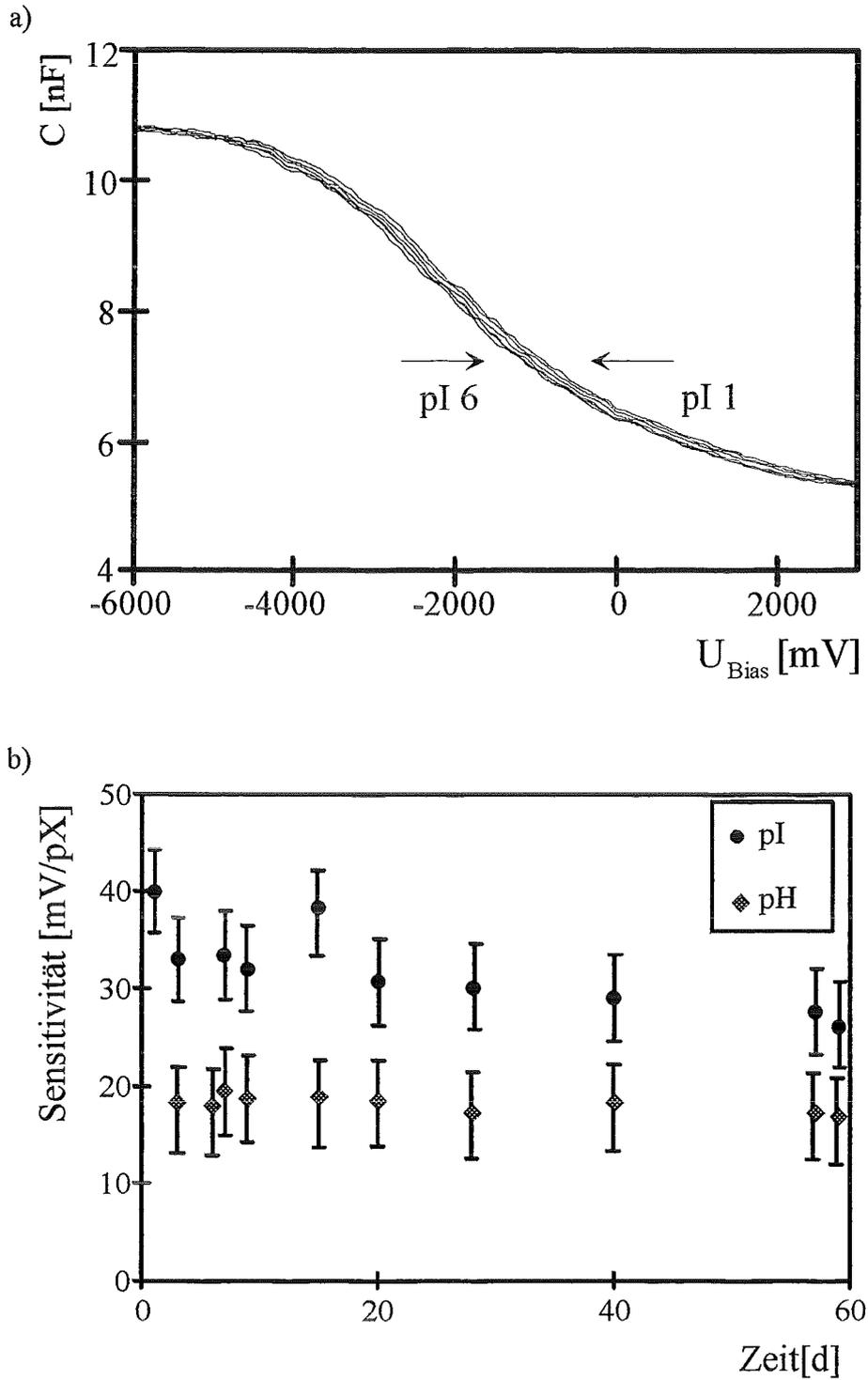


Abb. 4.15: (a) Kapazitive Messungen an einer durch eine Silberschicht mit Iod implantierten Probe im Konzentrationsbereich pI 6-pI 1 (b) pI- und pH-Sensitivitäten

Neben der Sensitivität bezüglich Iodidionen wurde auch die pH-Empfindlichkeit (pH 2-pH 10) rückstoßimplantierter Membranen untersucht. Diese lag im gesamten Untersuchungszeitraum bei ca. (18 ± 5) mV/pH (Abb. 4.15) und ist wegen der nicht geschlossen ausgebildeten Silberiodidmembran auf den Kontakt des Elektrolyten mit der SiO_2 -Oberfläche der Substrate zurückzuführen. Dieses Verhalten wurde für Isolatoroberflächen in Kontakt mit wäßrigen Systemen schon eingehend diskutiert [83, 84]. Nach dem in [85-87] abgeleiteten Site-Binding-Modell sind bei SiO_2 - und Si_3N_4 -Substraten die sich an der Grenzfläche Isolator/Lösung ausbildenden Amino- und Hydroxylgruppen für die pH-Abhängigkeit des Oberflächenpotentials verantwortlich. Im Vergleich hierzu zeigte eine bei 77 K präparierte Probe eine Iodidsensitivität von etwa (8 ± 5) mV/Dekade bei einer pH-Sensitivität von (16 ± 5) mV/pH. Die hierbei gefundene geringere Iodidsensitivität ist zurückzuführen auf die geringere Anzahl von AgI-Inseln auf der Oberfläche der Probe.

Ein ähnliches Verhalten ist bei Membranen, die mittels Rückstoßimplantation durch eine AgI-Schicht hergestellt wurden, zu beobachten. Den Werten der Maximalkapazität, die mit den Werten nicht implantierter Systeme übereinstimmen, ist zu entnehmen, daß die SiO_2 -Schicht während der Rückstoßimplantation nicht zerstäubt wurde. Somit konnte auch in diesem Falle die Schutzfunktion der Deckschicht nachgewiesen werden. Die aufgenommenen $C(V)$ -Kurven lassen ferner keine Verschiebung zu negativen Spannungswerten erkennen. Dies bedeutet, daß bei dieser Präparation kein Überschuß an positiven Ladungen im Isolator induziert wurde.

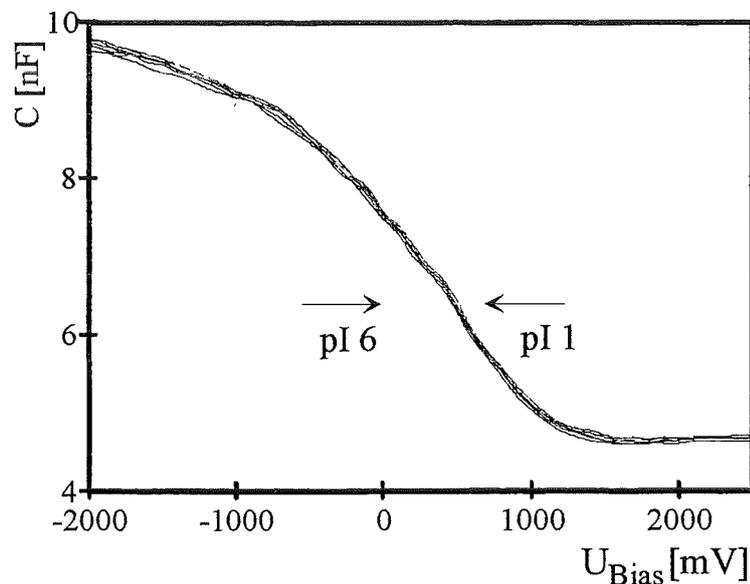


Abb. 4.16: Kapazitive Messungen an einer durch eine Silberiodidschicht mit Iod implantierten Probe (Konzentrationsbereich pI 6-pI 1)

Weitere elektrochemische Messungen an der implantierten Membran ergaben, daß im Konzentrationsbereich von pI 6-pI 1 lediglich eine Sensitivität von $((5-8)\pm 5)$ mV/Dekade ermittelt werden konnte. Analog zu den Ergebnissen bei der Rückstoßimplantation durch eine Silberdeckschicht wurde eine ausgeprägte pH-Sensitivität (20 mV/pH) gefunden.

Diese bei der Rückstoßimplantation durch eine Silber- bzw. Silberiodidschicht ermittelten Ergebnisse stehen im Einklang mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Rückstremessungen. Obwohl die aus den Rückstreuenspektren ermittelte Anzahl elektrochemisch aktiver Zentren ($1\cdot 10^{14}$ cm⁻²) für die Ausbildung einer Nernstschen Sensitivität ausreichen sollten, konnte nur eine verminderte Iodidsensitivität nachgewiesen werden. Offensichtlich wird durch die Bildung von Inseln die Menge tatsächlich wirksamer iodidsensitiver, potentialbildender Zentren begrenzt.

Bei der Auswertung der C(V)-Messung ist es augenscheinlich, daß die durch Rückstoßimplantation induzierten Strahlenschäden in diesen Experimenten bei einer Temperatur von 500°C nicht vollständig ausgeheilt wurden. Hierauf deuten die entlang der Abszisse gedehnten C(V)-Kurven sowie Unstetigkeiten in deren Verlauf hin. Diese Unstetigkeiten bedingen die Ungenauigkeiten bei der Messung der C(V)-Kurven.

Somit konnte im Rahmen dieser Experimente nur die prinzipielle Möglichkeit der Membranerzeugung durch Rückstoßimplantation sowie der Beeinflussung der Membranzusammensetzung durch Variation der Deckschicht bei der Implantation gezeigt werden. Die während der Präparation stattfindende Ausbildung von Inseln sollte durch die Absenkung der Substrattemperatur während der Implantation erreicht werden. Hierdurch sollte die Energie, die während der Präparation in den oberflächennahen Schichten des Substrats deponiert wird und möglicherweise für die Agglomeration verantwortlich ist, schneller abgeführt werden. Da diese Agglomeration bei einer Temperatur von 77 K nicht wesentlich eingeschränkt werden konnte, scheint eine weitere Absenkung der Temperatur nicht erfolgversprechend.

Daher soll im folgenden als eine weitere Möglichkeit, Silber und Iod im Verhältnis 1:1 in ein Substrat zu implantieren, die Implantation von Silberiodid als Molekülon untersucht werden.

4.2.3 Molekülonenimplantation

4.2.3.1 Erzeugung von Silberiodidmolekülonen

Als weitere Möglichkeit wurde versucht, durch Beschuß von SiO₂ mit AgI⁺-Molekülonen die Komponenten Silber und Iod in einem Präparationsschritt im stöchiometrischen 1:1-Verhältnis zu

implantieren [91]. Hierzu wurde in einer Ionenquelle Silberiodid thermisch verdampft und mittels eines Argonplasmas ionisiert. Dabei gebildete Atom- und Molekülonen können durch kontinuierliches Variieren der Feldstärke des Ablenkmagneten getrennt und mit einem Faraday-Becher in der Targetkammer detektiert werden. Das hierbei erhaltene Ionenspektrum ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

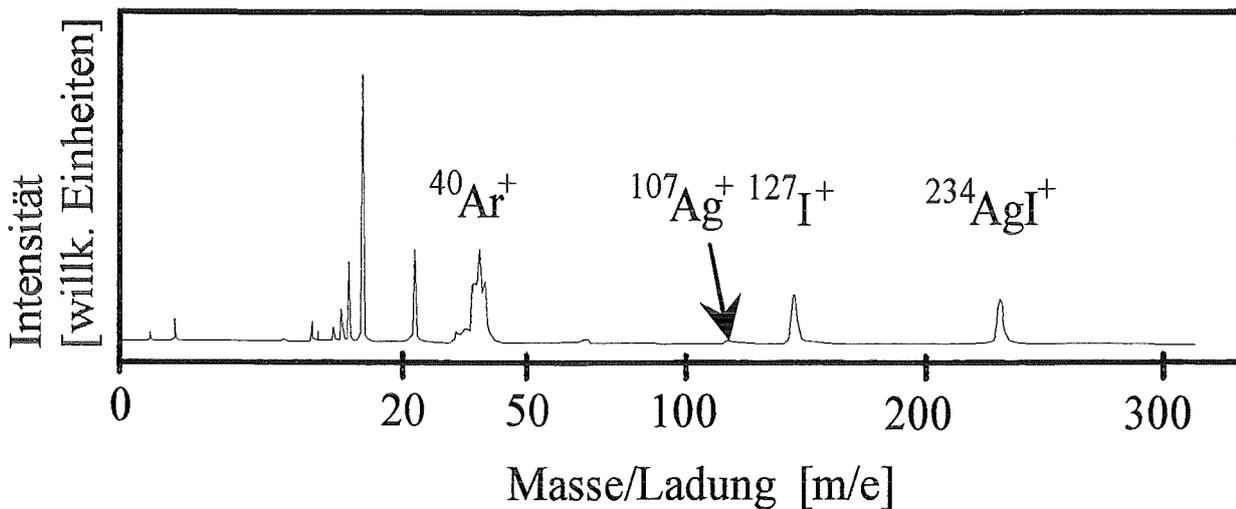


Abb. 4.17: Ionenspektrum beim Betrieb der Ionenquelle mit AgI-Dampf (nichtlineare Skala m/e)

Bei den gewählten Betriebsbedingungen werden Silberiodidmolekülonen mit ausreichender Ausbeute erzeugt. Durch thermische Zersetzung werden neben diesen auch Silber- und Iodionen erhalten, wobei aufgrund der relativ niedrigen Quelltemperatur nur wenig Silberionen neben Iod- und Silberiodidionen emittiert werden. Zur selektiven Implantation mit Silberiodidmolekülonen werden alle anderen Ionen des Ionenspektrums am Ablenkmagneten ausgeblendet [91].

4.2.3.2 Implantation mit Silberiodidmolekülonen

Während der Implantation erfolgt an der Substratoberfläche durch den Aufprall ein Aufbrechen der Molekülbindung. Die entstandenen Komponenten Silber und Iod dringen in die SiO_2 -Matrix ein und werden dort aufgrund der geringen Implantationsenergie hauptsächlich durch Kernstöße gebremst. Wegen der vergleichbaren Massen von Silber und Iod wird hierbei eine ähnliche Reichweite und Reichweitenverteilung erreicht [56]. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Ausbildung von Silberiodidzentren in der Matrix.

Bei der Molekülionenimplantation von N_2^+ -Molekülionen in Silicium konnte nach dem Ionenbeschuß die Ausbildung von Si_3N_4 -Bindungen nachgewiesen werden. Die Menge an gebildetem Siliciumnitrid konnte dort durch eine thermische Nachbehandlung erheblich gesteigert werden [93]. Diese Befunde legen nahe, daß bei der AgI^+ -Molekülionenimplantation und dem sich anschließenden thermischen Nachbehandlungsschritt Silberiodidzentren in der Isolatorschicht ausgebildet werden könnten.

Während der Implantation von Silberiodidmolekülionen in die Isolatorsubstrate wurden Aufladungserscheinungen an der Oberfläche des Substrates beobachtet, die sich in erheblichen Schwankungen des Ionenstroms ($I_0 = 1 \mu A$) äußerten. In diesem Experiment konnte das stöchiometrische Verhältnis nicht erreicht werden. Stattdessen wurde ein Iodüberschuß zwischen $I/Ag = 1.25$ und $I/Ag = 1.8$ gefunden.

Bei der Implantation in leitende Materialien (Si, Glaskohlenstoff) wurden diese Aufladungserscheinungen nicht beobachtet. Durch rückstreuanalytische Untersuchungen an diesen Proben konnte das Ag/I -Verhältnis zu 1 bestimmt werden. Die Aufladung der Isolatorsubstrate konnte durch die Absenkung des während der Implantation fließenden Ionenstroms auf $0.6 \mu A$ weitgehend verhindert werden.

Zur Untersuchung des Ag/I -Verhältnisses bei einem Implantationsstrom von $0.6 \mu A$ und um die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Fluenz und Beschleunigungsenergie zu studieren, wurde die Implantation von Silberiodid-Molekülionen bei Implantationsenergien von 20 und 26 keV in einem Fluenzbereich von $1 \cdot 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ durchgeführt. Die hierbei erreichbaren Konzentrationsverhältnisse von Silber und Iod kommen dem stöchiometrischen 1:1-Verhältnis nahe. Die aus den Rückstreuanalysen ermittelten Werte der Ag/I -Verhältnisse und Fehlergrenzen sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

Neben einer Unabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von der Implantationsenergie ist aus Abbildung 4.18 zu entnehmen, daß das Verhältnis der implantierten Komponenten Silber und Iod im untersuchten Fluenzbereich unabhängig von der Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden Projektile ist. Abweichungen von der Stöchiometrie wurden bei einem Versuch mit hoher Fluenz ($8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ermittelt. Das Ag/I -Verhältnis ändert sich dann zu einem Wert von 1.6. Offensichtlich wird bei dieser Fluenz SiO_2 und implantiertes Silber und Iod abgetragen, wobei Iod präferentiell gesputtert wird und somit ein Silberüberschuß entsteht. Um ein Ag/I -Verhältnis von $Ag/I = 1$ zu erhalten, müssen daher Fluenzen von $1 \cdot 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ eingehalten werden.

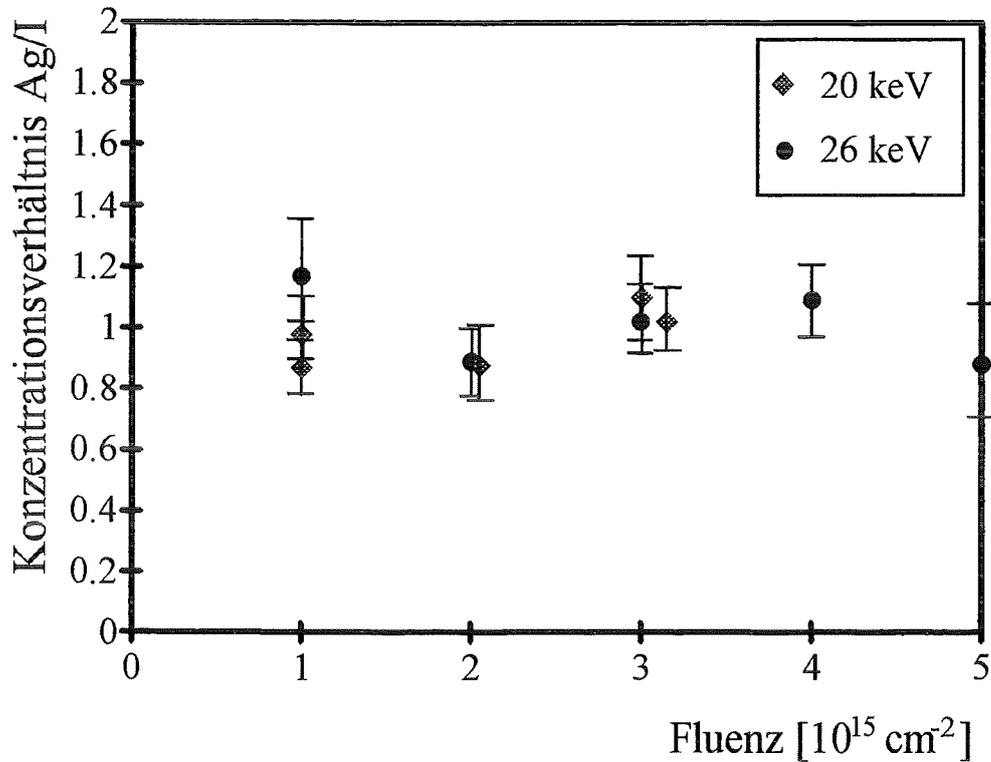


Abb. 4.18: Konzentrationsverhältnis von Silber und Iod bei der Molekülionenimplantation in Abhängigkeit von der Fluenz für zwei verschiedene Implantationsenergien ($I = 0.6 \mu\text{A}$)

Anschließend an die Präparation wurden diese Proben ebenfalls einer thermische Nachbehandlung unterworfen, um strahlungsinduzierte Defekte auszuheilen.

Bei $C(V)$ -Messungen einer molekülionimplantierten Probe (Fluenz: $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) wurde eine der Rückstoßimplantation in Silber ähnliche Kurvengestalt beobachtet (Abb. 4.19). Die Verschiebung der Kurvenlage zu negativen Spannungen deutet auf einen positiven Ladungsüberschuß hin, der durch den Ionenbeschuß in der Isolatorschicht induziert wurde.

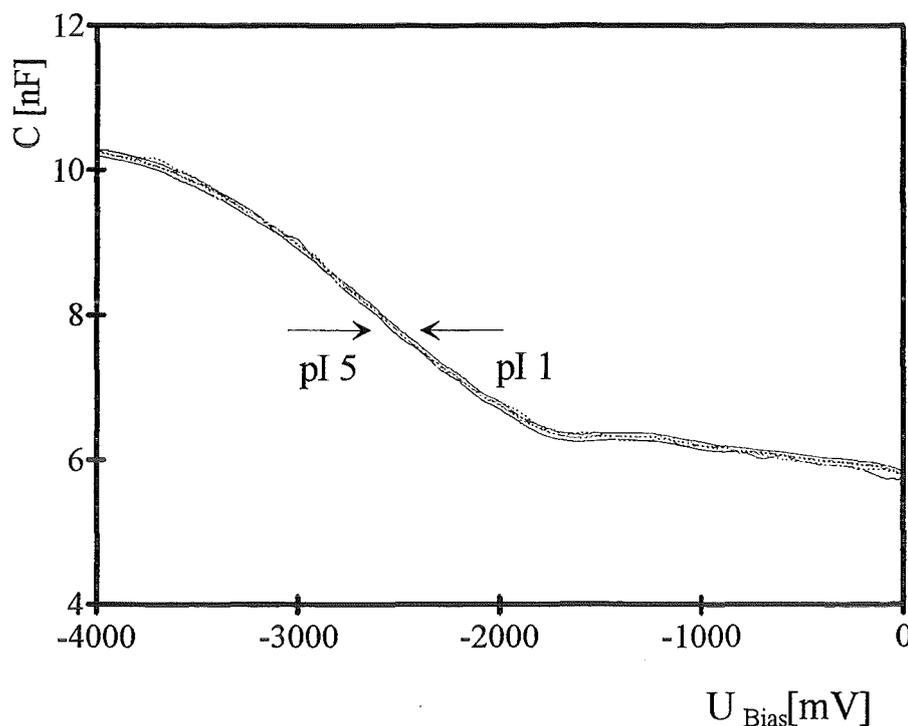


Abb. 4.19: C(V)-Kurven einer molekülionimplantierten Probe (26 keV ; $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) im Konzentrationsbereich zwischen pI 5 und pI 1

In C(V)-Messungen im Konzentrationsbereich von pI 5-pI 1 konnte eine Sensitivität bezüglich Iodidionen nicht nachgewiesen werden (Abb. 4.19), obwohl aus der Rückstreuanalyse nach der Implantation eine Flächenbelegung von je ca. $1 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm² Silber bzw. Iod ermittelt werden konnte, die zur Ausbildung einer Nernstschen Sensitivität ausreichen sollte. Für das Fehlen der Sensitivität können zwei Ursachen in Betracht kommen:

Es hat sich während der Molekülionenimplantation kein elektrochemisch aktives Silberiodid gebildet. Stattdessen liegen Silber und Iod als Elemente im SiO₂-Gitter des Substrats vor. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Iod (185°C) hätte dies zur Folge, daß das Iod nahezu quantitativ aus dem Substrat verdampfen würde. Der niedrige Dampfdruck von Silber hingegen würde ein Entweichen des Metalls aus der Matrix verhindern. Im diesem Falle müsste Silber auch nach der thermischen Behandlung bei 500°C noch quantitativ im Substrat vorhanden sein. Dieses Phänomen konnte im vorliegenden Experiment mittels RBS-Analysen nicht beobachtet werden. Daher ist anzunehmen, daß sich während der Molekülionenimplantation Silberiodid gebildet hat.

Wegen des hohen Dampfdrucks von Silberiodid ist schon bei Temperaturen um 500°C Verdampfen von fein verteiltem AgI möglich. Dabei nimmt sowohl die Silber- als auch die Iodkonzentration in der SiO₂-Matrix ab. Dies steht im Einklang mit den in diesem Experiment gefundenen Ergebnissen und weist auf die Bildung von Silberiodid hin. Die lange Prozeßdauer der thermischen Nachbehandlung könnte jedoch das Abdampfen von vielen AgI-Zentren von der Oberfläche ermöglichen, sodaß die fehlende Sensitivität durch das Fehlen von Silberiodid an der Oberfläche erklärt werden könnte. Versuche, dieses Defizit an Silberiodid durch Implantationen mit höherer Fluenz zu beseitigen, erscheinen als nicht praktikabel, da dann durch präferentielles Sputtern von Iod ein Silberüberschuß erhalten wird. Ein Verkürzen der Ausheilprozedur hingegen könnte dazu beitragen, das Verdampfen von Silberiodid zu begrenzen und eventuell Sensitivität zu erreichen.

Generell ist zu den elektrochemischen Messungen aller durch Ionenimplantation präparierten und thermisch nachbehandelten (500°C, 20 min, N₂) Systeme zu bemerken, daß die Meßkurven über einen Bereich von mehreren Volt gedehnt sind und Unstetigkeiten in ihrem Verlauf zeigen. Diese Anzeichen deuten auf unter den vorliegenden Bedingungen nicht ausgeheilte Strahlenschäden hin, die die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Systeme prinzipiell einschränken. In den nachfolgenden Untersuchungen wurden daher Verfahren zum Ausheilen der noch nicht beseitigten Strahlenschäden erkundet.

4.2.4 Strahlenschäden

In diesem Kapitel soll die thermische Behandlung von Strahlenschäden untersucht werden. Aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur des AgI von 558°C wird dessen Stabilität in der Schicht begrenzt, so daß bei Überschreiten dieser Temperatur die Sensitivität durch Verdampfen von AgI verloren geht. Daher wurden weitere Möglichkeiten wie z.B. die in situ-Ausheilung der Strahlenschäden sowie die Elektronenstrahlausheilung mit nur kurzfristiger thermischer Belastung untersucht.

4.2.4.1 Thermisches Ausheilen

In diesem Kapitel werden zunächst Untersuchungen geschildert, die dazu dienen, die Strahlenschäden im Isolator zu lokalisieren. Da auch Defekte in der Nitridschicht negative

Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften des kapazitiven Systems haben könnten, wurde geprüft, ob die Strahlenschäden auch im unter der SiO_2 -Schicht liegenden Si_3N_4 wirksam sind. Zu diesem Zweck wurde die obere 100 nm dicke SiO_2 -Schicht eines durch eine Silberdeckschicht rückstoßimplantierten (vgl. Abb. 4.11) und thermisch nachbehandelten Systems (500°C , 20 min, N_2) durch Ätzen mit $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ entfernt. Hierbei konnte durch Bestimmen der Ätzrate (6 nm/min) die zum Auflösen der SiO_2 -Schicht notwendige Einwirkdauer errechnet werden. Da Si_3N_4 von der Ätzlösung nicht angegriffen wird, konnte durch eine verlängerte Einwirkdauer die Vollständigkeit und Reproduzierbarkeit der Präparation sichergestellt werden. Die auf diese Weise freigelegte Siliciumnitridschicht sollte pH-Sensitivität aufweisen [85-87]. In einem Parallelversuch an einem nicht implantierten System $\text{p-Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ wird dies gezeigt (Abb. 4.20 a). Es ergibt sich hierbei eine pH-Empfindlichkeit von 28 mV/pH.

Das gleiche Experiment wurde an einer implantierten, abgeätzten und thermisch nachbehandelten (500°C , 20 min, N_2) Probe durchgeführt. Aufgrund von Unstetigkeiten der $\text{C}(\text{V})$ -Kurven waren diese bei wiederholten Messungen nicht reproduzierbar. Diese Unstetigkeiten sind Hinweise auf dynamische Prozesse im Isolator (z.B. Ladungswanderung), die durch strahleninduzierte Defekte hervorgerufen werden.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß Defekte nicht nur in der oberen SiO_2 -Schicht lokalisiert sind, sondern auch tiefere Isolatorschichten durch Strahlungseinflüsse geschädigt werden. Das verbleibende Schichtsystem wurde bei verschiedenen Temperaturen nachbehandelt, um die strahleninduzierten Gitterdefekte schrittweise zu entfernen (Abb. 4.20 b). Dabei kann die Annäherung der Gestalt der Meßkurve an die Kurvenform der nicht implantierten Kurve als Maß für die Ausheilung der Strahlenschäden betrachtet werden.

Durch thermische Behandlung bei einer Temperatur von 600°C können wesentliche Anteile dieser Strahlenschäden ausgeheilt werden. Die gemessene $\text{C}(\text{V})$ -Kurve weist durch ihre entlang der Spannungsachse gedehnte Form zwar immer noch auf Strahlenschäden hin, jedoch konnten bei mehreren Messungen nahezu identische Meßkurven erhalten werden. Eine weitere Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 700°C bewirkt weiteres Ausheilen der Strahlenschäden, was sich in einem steileren Kurvenverlauf äußert. Bei einer Ausheiltemperatur von 800°C wird dann die Kurvenform des nichtimplantierten Systems erreicht. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts von Silberiodid sind jedoch diese Temperaturen in diesem Verfahren nicht anwendbar.

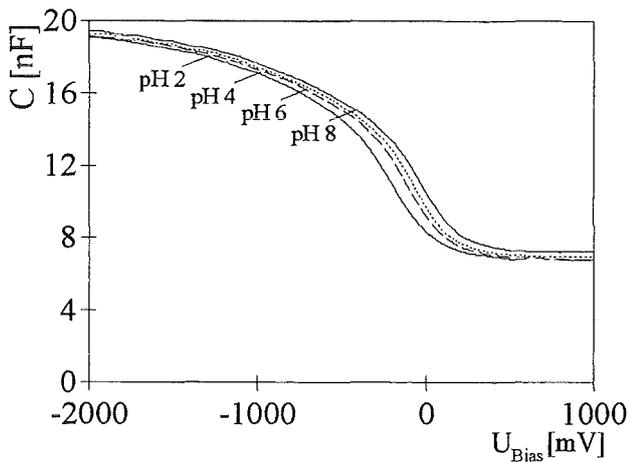
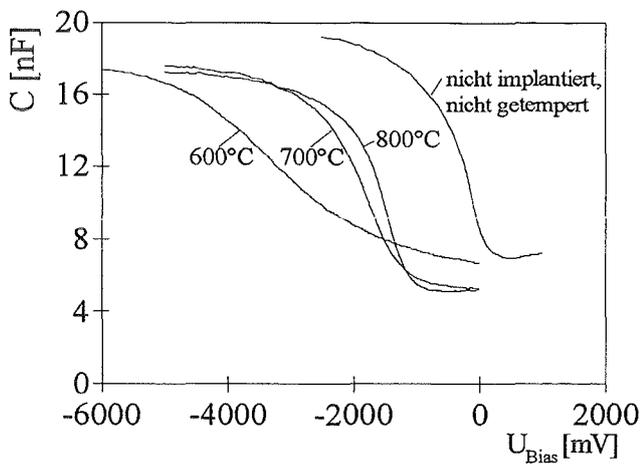


Abb. 4.20:

a) C(V)-Kurven einer nicht implantierten Probe nach Abätzen der SiO_2 -Schicht



b) C(V)-Kurven nach Abätzen der SiO_2 -Schicht, gemessen in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur; Rückstoßimplantation durch Silber; Gesamtfluenz: $1.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

4.2.4.2 In situ-Ausheilen

Um die hohen Ausheiltemperaturen zu umgehen, wurde ein Versuch unternommen, bereits während der Implantation Strahlenschäden durch Tempern des Substrats in situ auszuheilen. Die bei 300°C und 500°C durchgeführten Präparationen (vgl. Tab. 3.1) zeigten, daß ein charakteristischer C(V)-Kurvenverlauf nicht erhalten werden konnte. Die in situ-Ausheilung dieser Proben konnte unter diesen Bedingungen somit nicht erreicht werden (Abb. 4.21). Die Aufnahme von C(V)-Kurven ist erst durch weitere thermische Nachbehandlung (500°C, 20 min, N_2) ermöglicht.

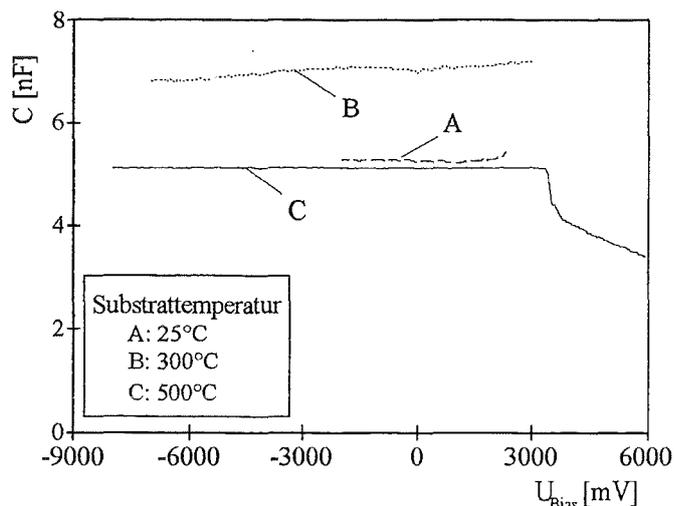


Abb. 4.21: C(V)-Kurven silberimplantierter SiO₂-Proben (100 keV, 5·10¹⁵ cm⁻²) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Implantation

Die in Abbildung 4.21 dargestellten Meßkurven ähneln denen implantierter, ungetemperter Proben. Offensichtlich ist dieses Verfahren nicht geeignet, die durch Ionenimplantation entstehenden Strahlenschäden direkt auszuheilen. Daher ist ein an die Präparation anschließender Nachbehandlungsschritt unabdingbar.

4.2.4.3 Elektronenstrahlausheilen

Die thermische Ausheilung implantierter Proben zeigte, daß unter den eingesetzten Temperbedingungen (20 min, N₂) bei 500°C die Ausheilung der Strahlenschäden so weit fortgeschritten ist, daß die Messung einer C(V)-Kurve ermöglicht wurde (Abb. 4.22 a). Bei höheren Ausheiltemperaturen war eine geringere Verschiebung entlang der Spannungsachse zu beobachten. In allen Fällen konnte jedoch keine Iodidsensitivität festgestellt werden. Als Alternative zu diesem Verfahren wurde die Kurzzausheilung mittels Elektronenstrahltemperung untersucht, wobei die Probenrückseite mit dem Elektronenstrahl erwärmt werden kann. Von einer Erwärmung der Probenvorderseite wurde abgesehen, um keine zusätzlichen elektronenstrahlinduzierten Defekte im Isolator zu erzeugen. Dieses Verfahren der Elektronenstrahltemperung zeichnet sich durch ein sehr rasches Erreichen der Endtemperatur aus. Hierdurch kann die Prozessdauer der Ausheilung erheblich verkürzt werden, wobei die Diffusion von AgI im Substrat eingeschränkt und das Verdampfen von der Oberfläche verringert werden sollte.

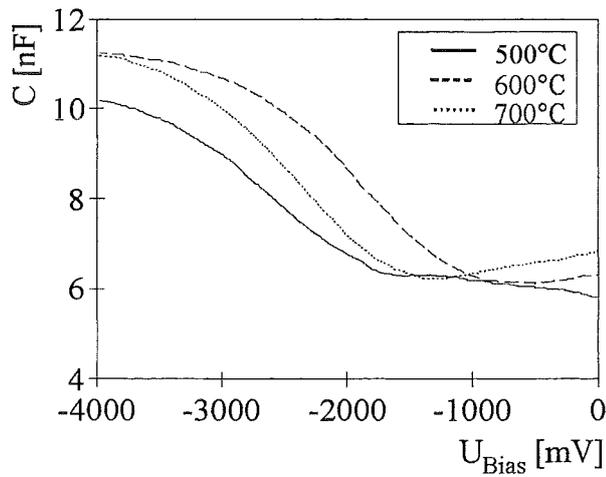
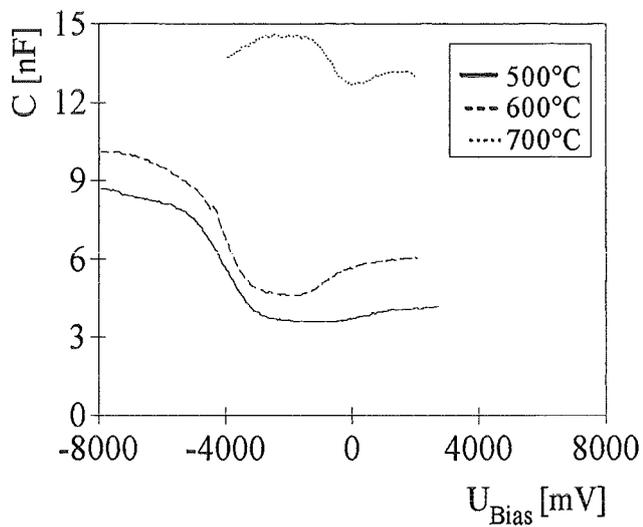
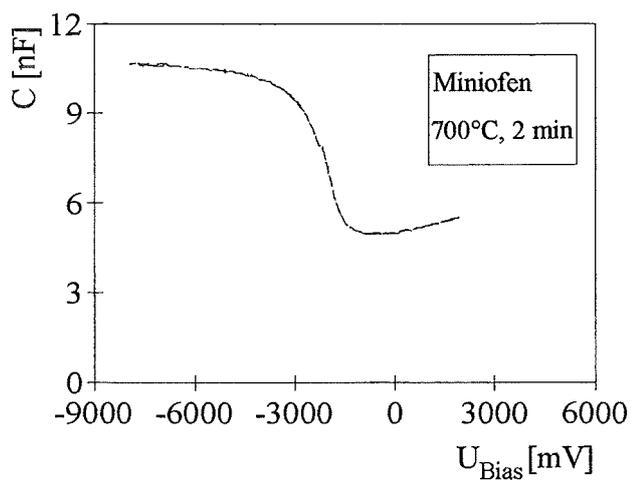


Abb. 4.22:

a) C(V)-Kurven nach thermischer
Behandlung im Quarzrohrfurn
(20 min, N_2);
Molekülionenimplantation:
26 keV, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$



b) C(V)-Kurven nach Elektronenstrahl-
temperung, Vakuum, 1 min;
Molekülionenimplantation:
26 keV, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$



c) C(V)-Kurven nach Elektronenstrahl-
temperung im Mini-ofen, Vakuum;
Molekülionenimplantation:
26 keV, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Bei den mittels Elektronenstrahl ausgeheilten Proben (Abb. 4.22 b) erwiesen sich Temperaturen von 500°C-600°C als ausreichend für das Ausheilen der Strahlenschäden. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 700°C konnte der angestrebte C(V)-Kurvenverlauf nicht mehr beobachtet werden. Offensichtlich wurden durch den Elektronenstrahl unter diesen Bedingungen weitere Defekte im Substrat induziert, die die Aufnahme einer charakteristischen C(V)-Kurve verhinderten. Im Vergleich zu den konventionell ausgeheilten Proben zeigten die mit dem Elektronenstrahl bei 500°C - 600°C behandelten Substrate eine Verschiebung der gesamten C(V)-Kurve zu negativeren Spannungswerten. Dies deutet auf Defekte hin, die auch bereits bei diesen Temperaturen durch den direkten Beschuß mit Elektronen im Substrat induziert wurden. Daher wurde abschließend die thermische Kurzzeitausheilung dahingehend modifiziert, daß ein Miniofen aus Glaskohlenstoff die Probe vor der direkten Einwirkung des Elektronenstrahls schützte, wobei der Elektronenstrahl wiederum als Heizquelle diente. Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurde eine Haltezeit von 2 Minuten eingehalten. Bei einer Ofentemperatur von 700°C konnten C(V)-Kurven von charakteristischem Kurvenverlauf gemessen werden (Abb. 4.22 c), wobei bei mehrfacher Messung deckungsgleiche Kurven erhalten wurden. Bei der Variation der Iodidkonzentration konnte allerdings wiederum keine Sensitivität festgestellt werden.

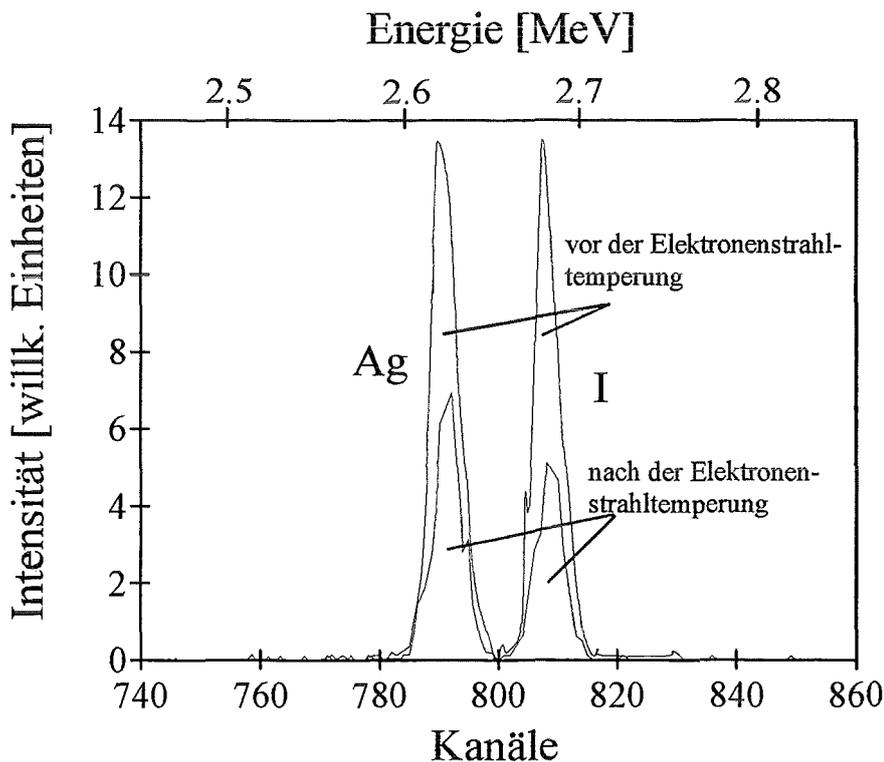


Abb. 4.23: Rückstreuenspektren molekülionenimplantierter Proben vor und nach der Elektronenstrahltemperung im Miniofen (26 keV, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

Eine Analyse der Rückstreupektren direkt nach der Probenpräparation ergab, daß die Menge an implantiertem Silber und Iod zur Ausbildung einer nach Nernst sensitiven Membran ausreichen würde. Aus den Signalen des Rückstreupektrums läßt sich für Silber eine gemittelte Flächenkonzentration von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ berechnen. Für Iod beträgt dieser Wert $9,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Nach der Elektronenstrahlbehandlung reduziert sich die über die gesamte Reichweitenverteilung gemittelte Flächenkonzentration für Silber auf ca. $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Iod: $4,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Diese Werte sollten dennoch eine verminderte Sensitivität ermöglichen. Unter der Annahme eines elementaren Vorliegens von Silber und Iod würde die Iodkonzentration während der thermischen Behandlung aufgrund des niedrigen Siedepunkts nahezu vollständig aus dem Substrat verdampfen. Im Gegensatz dazu ist zu erwarten, daß Silber wegen seines weit niedrigeren Dampfdruckes im Substrat zurückbleibt. Die Tatsache, daß im vorliegenden Experiment die Konzentrationen beider Komponenten vermindert wurden, deutet das Vorliegen von Silberiodid in der Isolatormatrix an. Der etwas größere Verlust an Iod während des Tempervorganges läßt sich durch teilweise thermische Zersetzung von AgI erklären [26]. Unter dieser Voraussetzung ist davon auszugehen, daß das in das Substrat implantierte Material nach der thermischen Behandlung als Silberiodid bzw. überschüssiges Silber vorliegt.

Die fehlende Sensitivität ist vermutlich auf thermisches Verdampfen von Silberiodidzentren an der Oberfläche zurückzuführen. Diese Vermutung wird durch den in Abbildung 4.23 dargestellten Ausschnitt des Rückstreupektrums bestätigt. Die höherenergetische Flanke des Iodpeaks weist auf eine sehr geringe Silberiodidkonzentration an der Oberfläche der Probe hin. Unter der Voraussetzung, daß an der Oberfläche der Einfluß der Matrix, der in tieferen Schichten das Silberiodid am Verdampfen hindert, vernachlässigbar ist, erscheint sogar ein quantitatives Verflüchtigen von AgI an der Oberfläche möglich. Dies würde die vollständig fehlende Sensitivität der Proben erklären.

Prinzipiell könnte eine höhere AgI-Konzentration an der SiO_2 -Oberfläche durch Abätzen der an Silberiodid verarmten Schicht nach dem Tempern bzw. durch Aufbringen von Deckschichten (z.B. Ag, Au, Pd, Pt, Ta) vor dem Tempern, die das implantierte Silberiodid am Verdampfen hindern, erreicht werden. In beiden Fällen ist jedoch zu erwarten, daß bei Abätzen der Deckschichten (z.B. mit HF, HF/ NH_4F , Königswasser) die AgI-Partikel an der SiO_2 -Oberfläche gelöst werden und danach eine Sensitivität ebenfalls nicht gefunden werden kann.

Bei weiterreichenden Untersuchungen könnte daher versucht werden, die Menge des verdampfenden Silberiodid weiter zu verringern. Dies könnte beispielsweise durch eine weitere Verkürzung der Ausheildauer erfolgen, wobei die durch Elektronenstrahltempere erreichte Qualität der Ausheilung beibehalten werden sollte. Dies könnte mittels Laserausheilung [89, 51]

geschehen, wobei mit Ausheilzeiten im Nanosekundenbereich die Verflüchtigung von Silberiodid eventuell wirksam begrenzt werden könnte.

In diesem Kapitel konnte die Herstellung von Schichten mit hoher mechanischer Stabilität in einem stöchiometrischen Ag:I-Verhältnis von 1:1 gezeigt werden. Die mechanische Stabilität wird ermöglicht durch die Einbettung der sensitiven Membran in eine Siliciumdioxidmatrix von EIS-Feldeffektstrukturen.

Kapazitive Messungen implantierter EIS-Strukturen zeigten, daß die verfügbaren unterschiedlichen thermischen Verfahren nicht in der Lage sind, die durch Ionenimplantation induzierten Strahlenschäden ausreichend auszuheilen, ohne daß die Schmelztemperatur von Silberiodid überschritten werden muß. Durch Elektronenstrahlausheilen konnten die Strahlenschäden zwar beseitigt werden, jedoch reicht die an der Oberfläche vorhandene AgI-Konzentration zur Ausbildung von Sensitivität nicht mehr aus. In der vorliegenden Form sind die Schichten daher als Feldeffektsensoren nicht einsetzbar.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung einer iodidsensitiven Membran auf der Basis von Silberiodid. Für die Membranpräparation wurde als halbleitertechnologie-kompatibler Prozeß die Ionenstrahlsynthese gewählt. Es wurden sowohl die Ausbildung der iodidsensitiven Membran auf Silbersubstraten durch Iodimplantation (Struktur: ionenselektive Elektrode-ISE) als auch die Einbettung von Silber und Iod in die SiO_2 -Matrix (Struktur: Elektrolyt/Isolator/Semiconductor-EIS) durch verschiedene Implantationstechniken untersucht. Durch Anwendung spezieller Implantationstechniken können die Implantationsprofile sowie die Stöchiometrie reproduzierbar eingestellt werden. Allerdings wird die Anwendbarkeit der Ionenimplantation als Präparationsverfahren wesentlich durch Sputtereffekte und strahleninduzierte Defekte im Substrat begrenzt, die deshalb besonders zu berücksichtigen waren.

Die Einstellung der *Profile* ist bei der Implantation von Halogenen in Silber über die Implantationsparameter möglich. Bei der Implantation von Chlor konnte gezeigt werden, daß das Maximum der Verteilung implantierter Ionen etwa 4 nm unterhalb der Oberfläche liegt. Dies erfordert zum Erreichen elektrochemischer Sensitivität ein Überätzen der Probe mit HNO_3 . Aufgrund der geringeren Reichweite von Iod sowie des im Vergleich zu Chlor erheblich größeren Sputterkoeffizienten liegt das Maximum der Iodverteilung nach der Membranpräparation direkt an der Probenoberfläche. Daher ist im Gegensatz zur Chlorimplantation kein Ätzschritt mit HNO_3 notwendig.

Im Falle von SiO_2 -Substraten kann die *Stöchiometrie* neben der Wahl der Implantationsparameter bei Rückstoßimplantation durch Material und Dicke der Deckschicht beeinflußt werden. Nach Rückstoßimplantation durch eine Silberdeckschicht wurde durch RBS-Analysen ein 10-facher Silberüberschuß in der Membran nachgewiesen. Nachdem die Silberschicht durch eine AgI-Schicht ersetzt worden war, konnte ein Ag:I-Verhältnis von 0.92 eingestellt werden. Eine ideale Stöchiometrie von Ag:I = 1:1 wurde schließlich bei der direkten Implantation von AgI-Molekülonen in die SiO_2 -Matrix erhalten. Die bei einem Ionenstrom von 1 μA beobachteten Aufladungserscheinungen der Substrate, die erheblichen Einfluß auf die stöchiometrischen Verhältnisse haben, konnten durch Absenken des Ionenstromes auf 0.6 μA vermieden werden.

Sputtereffekte führen während der Membranpräparation zu Schichtabtrag und bewirken im Falle höherer Fluenzen eine vollständige Zerstörung der Dünnschichtsysteme. Ferner wird die Konzentration implantierter Ionen durch Sputtern begrenzt.

Die aus der Literatur [47] bekannten Implantationsparameter zur Ausbildung einer chloridsensitiven Membran auf massiven Silbersubstraten führten beim System Iod/Silber zu einem Schichtabtrag von ca. 1 μm (System I). Erst die Veränderung der Prozeßparameter, wobei die Gesamtfluenz auf 5% des Literaturwertes gesenkt wurde, verringerte den Schichtabtrag auf 34 nm und ließ somit die Präparation von sensitiven Membranen auf Dünnschichtsystemen zu (System II).

Ein bezüglich des Schichtabtrags ähnliches Verhalten wurde auch bei der Implantation von Silber bzw. Iod in SiO_2 festgestellt. Bei einer Fluenz von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ist der Schichtabtrag so hoch, daß die SiO_2 -Schicht der Substrate vollständig entfernt und die darunter befindliche Si_3N_4 -Schicht ebenfalls teilweise abgetragen wurde. Die Ausbildung einer ionenselektiven Membran durch sequentielle Implantation scheint daher nicht praktikabel.

Der Schichtabtrag läßt sich senken, wenn beide Komponenten in einem Prozeßschritt implantiert werden (ion-beam-mixing). Eine dünne Silberdeckschicht, der die Funktion sowohl eines Reservoirs für die eine Membrankomponente als auch einer Schutzschicht gegen das Absputtern der SiO_2 -Schicht zukommt, wurde mit Iodionen durchschossen. Eine nur geringfügige Erhöhung der Maximalkapazität dieser durch Rückstoßimplantation hergestellten Proben deutet auf einen geringen Schichtabtrag der Isolatorschicht hin und bestätigt somit die Schutzfunktion der aufgetragenen Deckschichten.

Während der Präparation der sensitiven Membran durch Ionenimplantation werden *Strahlenschäden* im Substrat erzeugt, die im Falle der EIS-Strukturen ausgeheilt werden müssen. Hierzu wurden thermische Verfahren herangezogen, wobei die Obergrenze der Ausheiltemperatur durch die Schmelztemperatur von Silberiodid (558 °C) vorgegeben ist. Thermische Behandlung unterhalb dieser Temperatur (500 °C, 20 min, N_2) führten nicht zu vollständiger Ausheilung der Strahlenschäden. Daher wurden als Alternativen zur thermischen Ausheilung auch in situ-Verfahren und Elektronenstrahltemperung untersucht. Durch thermisches Ausheilen bei höheren Temperaturen (bis 800°C) sowie durch Elektronenstrahlausheilung gelingt es zwar, die Strahlenschäden auszuheilen, die Menge der an der SiO_2 -Oberfläche verfügbaren elektrochemisch aktiven AgI-Zentren ist dann aber offenbar für eine Iodidsensitivität nicht mehr ausreichend.

Die sich an die thermische Behandlung anschließenden *elektrochemischen Messungen* der EIS-Strukturen zeigten im Falle der Rückstoßimplantation durch eine Silberschicht eine pI-Sensitivität von $(35 \pm 5) \text{ mV/pI}$ und eine pH-Sensitivität von $(15 \pm 5) \text{ mV/pH}$ bei geringer Signalstabilität. Bei

den mittels Rückstoßimplantation durch eine Ag-Schicht bei 77 K sowie durch eine AgI-Schicht präparierten Proben konnte aufgrund der durch Inselbildung verringerten Menge an elektrochemisch aktivem AgI lediglich eine geringe Iodidsensitivität von 5-8 mV/Dek. gemessen werden. Molekülonenimplantierte Proben zeigten nach Elektronenstrahltemperung vermutlich aufgrund der Verringerung an elektrochemisch aktiven Zentren keine Iodidsensitivität. Wegen der unzureichenden Ausheilung der Strahlenschäden sowie geringen Sensitivität konnte ein iodidsensitiver Feldeffektsensor im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden.

Aufgrund der untergeordneten Bedeutung der Strahlenschäden bei der Implantation in Metalle gelang es im Rahmen dieser Arbeit ISE-Strukturen herzustellen. Durch Übernahme der experimentellen Parameter des Systems Chlor/Silber [47] auf das System Iod/Silber konnte eine ionenselektive Bulkelektrode realisiert werden. Durch Verringerung der Fluenz wurde der Schichtabtrag erheblich verringert, wodurch die sensitiven Membranen auch in Form von Dünnschichtsystemen hergestellt werden konnten. Die so präparierten Dünnschichtelektroden zeichneten sich durch gute mechanische Eigenschaften bezüglich der Haftung auf dem Substrat aus. Die elektrochemischen Eigenschaften sind in Tabelle 5.1 denen der kommerziellen Makroelektrode gegenübergestellt. Hierbei ist eine weitgehende Übereinstimmung zu erkennen. Abweichungen existieren lediglich bei der Redox-Empfindlichkeit, der Sensitivität bezüglich Bromidionen sowie der unteren Nachweisgrenze.

Tab. 5.1: Gegenüberstellung der elektrochemischen Eigenschaften von ISE und Dünnschichtelektrode

	Makro-ISE	Dünnschicht
Material:	AgI/Ag ₂ S	AgI
Membranstärke:	1-2 mm	ca. 40 nm
pI-Meßbereich:	pI 5-pI 1	pI 5-pI 1
Empfindlichkeit:	(57±1) mV/pI	(57±1) mV/pI
Selektivität Cl ⁻	4·10 ⁻⁶	2-4·10 ⁻⁶
Selektivität Br ⁻	2.6-4·10 ⁻⁴	7-9·10 ⁻⁴
pH-Querempfindlichkeit	< 1 mV/pH	1-3 mV/pH
Redox-Einfluß	nicht nachweisbar	vorhanden
Untere Nachweisgrenze:	2·10 ⁻⁷ mol/l	(8·10 ⁻⁷ -1·10 ⁻⁶) mol/l

Die Vorteile der Dünnschichtelektrode liegen in der Halbleitertechnologie-kompatiblen Methode ihrer Herstellung. Hierdurch besteht die Möglichkeit, die sensitive Membran zu miniaturisieren und als Mikrosensor in Mikroanalyse-Systeme zu integrieren. Aufgrund der Potentialstabilität sowie der geringen Querempfindlichkeiten der Dünnschichtelektrode ist auch ein Einsatz als planare Referenzelektrode in Mikrosystemen oder in Multisensorarrays denkbar. Ferner besteht durch diese Herstellungsmethode die Möglichkeit, diese Membran im Batch-Betrieb in größeren Stückzahlen zu produzieren, wobei ein Kostenvorteil gegenüber der Makro-ISE zu erwarten ist.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Bergveld, P., *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **17** (1970) 70
- [2] Buck, R.P., Hackleman, D.E., Vlasov, Y.G., *Anal. Chem.* **51** (1979) 1570
- [3] Bruns, M., Schlesinger, R., Klewe-Nebenius, H., Becht, R., Ache, H. J., *Microchimica Acta*, im Druck
- [4] Bychkov, E., Bruns, M., Geckle, U. Hoffmann, W., Schlesinger, R., Ache, H. J., *Solid State Ionics* **74** (1994) 165
- [5] Fabry, P., Laurant-Yvonneau, L., *J. Elektroanal. Chem.* **286** (1990) 23
- [6] Pham, M.T., Hoffmann, W., *Sensors & Actuators*, **5** (1984) 217
- [7] Pham, M.T., Hoffmann, W., 4th Symposium on Ion-selective Electrodes, Matrafüred (1984) 613
- [8] Hoffmann, W., Hüller, J., Pham, M.T., 5th Symposium on Ion-selective Electrodes, Matrafüred (1988) 387
- [9] Hoffmann, W., Hüller, J., Küster, G., Pham, M.T., Schöneich, J., *ZfK-KFE* (1988) 250
- [10] Janata, J., *Anal. Chem.* **62** (1990) 33R
- [11] Erbach, R., Hoffmann, B., Schaub, M., Wegner, G., *Sensors & Actuators*, **B6** (1992) 211
- [12] Klein, M., *NTG-Fachbericht* **93** (1986) 66
- [13] Moss S. D., Johnson, C. C., Janata, J., *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **25** (1978) 49
- [14] Bezegh, K., Bezegh, A., Janata, J., Oesch, U., Xu, A., Simon, W., *Anal. Chem.* **59** (1987) 2846
- [15] Sudhöldter, E.J.R., Van der Waal, P.D., Skowrnska-Ptasinska, M., Reinhoudt, D.N., Van den Berg, A., *Sensors & Actuators*, **17** (1989) 189
- [16] Moritz, W., Szeponik, J., Lisdat, F., Friebe, A., Krause, S., Hintsche, R., Scheller, R., *Sensors & Actuators*, **B2** (1992) 497
- [17] Vlasov, Yu. G., *Fres. Z. Anal. Chem.* **335** (1989) 92
- [18] Matsuo, T., Esheshi, M., *Sensors & Actuators* **1** (1981) 77
- [19] Akiyama, T., Kjihira, Y., Okabe, Y., Sergamo, T., Niki, E., *IEEE Trans. Electron. Dev.* **29** (1982) 1936
- [20] Klein, M., Kuisl, M., *VDI-Berichte* **509** (1984) 275
- [21] Kolthoff, J. M., Sanders, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **59** (1937) 416
- [22] Ross, J. W., Frant, M. S., Rieseman, J. H., Halide sensitive electrochemical electrodes and method of making them; United States Patent Office 3.563.874 (1971)

- [23] Gottardi, W., *Lab. med.* **16** (1992) 283-291
- [24] Shiramizu, B., Janata, J., Moss, S., *Anal. Chim. Acta* **108** (1979) 161
- [25] Chiba, K., Tsunoda, K., Umezawa, Y., Haraguchi, H., Fujiwara, S., Fuwa, K., *Anal. Chem.* **52** (1980) 596
- [26] Schöning, M., *Diss. Universität Karlsruhe* 1993, KfK-Bericht 5195
- [27] Eisenmann, G., *Theory of Membran Electrode Potentials*. In: *Ion-selective Electrodes*, ed. R. A. Durst. Washington: NBS, Spec. Publ. 314, 1969
- [28] Covington A. E., *Ion-selective Electrode Methodology Vol.1*; CRC Press (1980) 175
- [29] Horovitz, K., *Z. Physik* **15**, 369 (1923)
- [30] Nicollian, E. H., Brews, J. R., *MOS Physics and Technology*; John Wiley & Sons New York (1982)
- [31] Bousse, L., Bergveld, P., *Sensors & Actuators* **6** (1984) 65
- [32] Vlasov, Yu. G., Bratov, A. V., Tarantov, Y. A., *Electrochem. Soc. 37th Int. Meeting* **2** (1986) 406
- [33] Grattarola, M., Cambiaso, A., Cenderelli, S., Tedesco, M., *Sensors & Actuators* **17** (1989) 451
- [34] Vlasov, Y. G., Bratov, A. V., *Elektrokhimiya* **17** (1981) 601
- [35] Erbach, R., *Fortschritts- Berichte VDI, Reihe 8, Nr. 340*, Düsseldorf (1993)
- [36] Paul, R., Reimer, H., *Probleme der Festkörperelektronik* 3; Berlin (1970)
- [37] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Silber Teil B2, Bd. 61*, Verlag Chemie, Weinheim Bergstraße (1972)
- [38] Bottger, G. L., Geddes, H. L., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3000
- [39] Cochrane, G., *British J. Appl. Phys.* **18** (1967) 687
- [40] Vlasov, Yu. G., Bychkov, E. A., Legin A. V., *Influence of Oxidizing Agents on Lead-Ion-Selective Chalcogenide Glass Electrodes*; Plenum Publishing Corporation (1989)
- [41] Pungor E., Toth, K., *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* **41** (1964) 239
- [42] Pungor E., Havas, J., Toth, K., *Z. Chem.* **5** (1965) 9
- [43] Pungor E., Havas, J., Toth, K., *Inst. Control System* **38** (1965) 105
- [44] Bruns, M., *Private Mitteilung*
- [45] Buck, R. P., Hackleman, D. E., Vlasov, Yu. G., *Anal. Chem.* **51** (1979) 1570
- [46] Bousse, L.J., Bergveld, P., Geeraedts, H. J. M., *Sensors & Actuators* **9** (1986) 179
- [47] Glass, R.S., Musket, R.G., Hong, K.C., *Anal. Chem.* **63** (1991) 2203
- [48] Brenner, W., *VDI-Berichte* **852** (1991) 811
- [49] Kehrwald, B., Gervé, A., *VDI-Berichte* **852** (1991) 255
- [50] Linker, G., *KfK-Bericht* 3146 (1981)
- [51] Ruge, I., *Halbleitertechnologie*; 2. Auflage, Springer Verlag Heidelberg, (1984)

- [52] Rutherford, E., *Phil. Mag.* **21** (1911) 699
- [53] Behrisch, R. (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardement I. Top. Appl. Phys.* **47**, Springer-Verlag, Berlin (1981)
- [54] Mayer, J. W., Lennard, E., Davies, J. A., *Ion Implantation in Semiconductors*, Academic Press New York, 1970
- [55] Ryssel, H., Ruge, I., *Ionenimplantation*, B. G. Teubner, Stuttgart (1978)
- [56] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark, V., *The Stopping and Range of Ions in Solids*; Pergamon Press, New York (1985)
- [57] Matsunami et al., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **31** No1 (1984) 2
- [58] Sigmund P.in: Behrisch, R. (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardement I. Top. Appl. Phys.* **47** 9-67, Springer-Verlag, Berlin (1981)
- [59] Wang et al., *Radiation Effects Letters* **85** (1985) 177
- [60] Kim, K. S., Choi, I. S., Lee, Y. S., Kim, S. S., Kim, H. K., Moon, D. W., Wang, C. N., *Nucl. Instrum. Methods, Sect. B* **80/81** (1993) 1300
- [61] Häussler, L., *MOS-Technologie*, Siemens München (1980)
- [62] Langguth, K. G., *Dissertation Universität Karlsruhe*, (1977) und *KfK-Bericht* 2476 (1977)
- [63] Ziemann, P., *Dissertation Universität Karlsruhe*, (1978) und *KfK-Bericht* 2562 (1978)
- [64] Baumann, H., Bethge, K., Möschter, I., Münzer, R., *Jahresbericht des Instituts für Kernphysik Frankfurt a. M.* **41** (1981) 74
- [65] Baumann, H., Bethge, K., *Nucl. Inst. Meth.* **189** (1981) 107
- [66] Rohwer, P., Baumann, H., Bethge, K., Schütze, W., *Nucl. Inst. Meth.* **204** (1982) 245
- [67] Marechal, N., Quesnel, E., Pouleau, Y., *Thin Solid Films* **241** (1994) 34
- [68] Severin, H.-G., *Physik in unserer Zeit* **17** (1986) 71
- [69] Kienel, G., *Oberflächenveredelung durch Beschichten im Vakuum, Teil 1; Der Betriebsleiter* **6** (1987) 28
- [70] Briggs, D. in Briggs, D., Seah, M. P. (Hrsg.), *Practical Surface Analysis, Volume 1- Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1983)
- [71] Holm, R., *Angew. Chem.* **83** (1971) 632
- [72] Niederauer, K., Schäfer, W., *Physik in unserer Zeit* **16** (1985) 180
- [73] Hantsche, H., *Einsatzmöglichkeiten und Anwendungsgrenzen der Röntgenmikroanalyse; Vortrag SURTECH 81*, Berlin (1981)
- [74] van den Berg, A., Bergveld, P., *Micro Total Analysis Systems, Proceedings of the μ -TAS '94 Workshop*, University of Twente, Netherlands, 21-22. Nov. 1994
- [75] Schlesinger, R., unveröffentlichte Ergebnisse
- [76] *IUPAC Information Bulletin*; **1** (1978) 70
- [77] Jegle, U., *KfK-Bericht* 4521 (1989)

- [78] Morf, W. E., *Anal. Chem.* **55** (1983) 1165
- [79] Koryta, J., Stulik, K., *Ion-selective electrodes*; Cambridge Univ. Press (1983) 56
- [80] Burbaum, C., Mohr, J., *KfK-Bericht* 4859 (1991)
- [81] Weiß, H., Horninger, K., *Integrierte MOS-Schaltungen*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1982
- [82] Bychkov, E. A., *Private Mitteilung*
- [83] Cui, C., Cheng, P. W., Yee, S., Müller, R., *Sensors & Actuators* **B1** (1990) 421
- [84] Bousse, L., Bergveld, P., *J. Electroanal. Chem.* **152** (1983) 25
- [85] Yates, D.E., Levine, S., Healy, T. W., *J. Phys. Chem.* **7** (1974) 1807
- [86] Harame, D. L., Shott, J. D., Meindl, J. D., *Two sites models for pH sensing ISFET's*; *Electron. Soc. Ext. Abstr. New Orleans* 2 (1984)
- [87] de Rooij, N. F., *The ISFET electrochemistry: The influence of solutions on the response of the Ion-Sensitive-Field-Effect-Transistor*; Ph. Thesis (1978), University of Twente, Netherlands
- [88] Stern, G., *Private Mitteilung*
- [89] Golovchenko, J. A., Venkatesan, T. N. C., *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 147
- [90] Moers, H., *KfK-Bericht* 4073 (1986)
- [91] Baumann, H., *Private Mitteilung*
- [92] Madakson, P., Ganin, E., Karasinski, J., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 4053
- [93] Markwitz, A., *Ionenstrahlsynthese und Analyse von oberflächennahen und vergrabenen Si₃N₄-Schichten*, Dissertation Universität Frankfurt a. M., (1994)
- [94] Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M. A., *Backscattering Spectroscopy*, Academic Press, New York (1978)

7 Anhang

Anhang 1

Berechnung der Implantationsparameter zur Erzeugung einer hohen Oberflächenkonzentration an Iod unter geringem Schichtabtrag

Zu dieser Berechnung wurden zunächst die Sputterkoeffizienten nach Matsunami [57] und die mittleren projizierten Reichweiten mittels des Rechenprogramms Trim '89 [56] berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Tab. 7.1: Mittlere projizierte Reichweiten und Sputterkoeffizienten für die Iodimplantation in Abhängigkeit von der Energie

	Energie	mittlere projizierte Reichweite (R_p)	Sputterkoeffizient Y
A	300 keV	48.1 nm	33.72
B	150 keV	26.2 nm	33.69
C	70 keV	15.4 nm	30.00

Für eine Monolage Silber gilt:

Schichtdicke:

$$d_{Ag} = 2.04 \text{ \AA}$$

Flächendichte:

$$\rho_{Ag} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$$

Bei der Erzeugung eines Implantationsprofils wird durch die Implantation bei jeder Energie soviel Material abgetragen, daß die Maximalkonzentrationen aller Einzelimplantationen aufeinander abgebildet werden. Somit gilt für die erste Implantationsstufe (300 keV):

$$\frac{R_P^A - R_P^B}{d_{Ag} \cdot Y_A} \cdot \rho_{Ag} = \text{Fluenz}_{(A)} \quad (7.1)$$

Für die zweite Implantationsstufe (150 keV) gilt:

$$\frac{R_P^B - R_P^C}{d_{Ag} \cdot Y_B} \cdot \rho_{Ag} = \text{Fluenz}_{(B)} \quad (7.2)$$

Für die dritte Implantationsstufe (70 keV) gilt:

$$\frac{R_P^C}{d_{Ag} \cdot Y_C} \cdot \rho_{Ag} = \text{Fluenz}_{(C)} \quad (7.3)$$

Durch Einsetzen der Daten aus Tabelle 7.1 in obige Formeln ergeben sich folgende Implantationsparameter:

1. Implantation (A): 300 keV; $4.8 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm²
2. Implantation (B): 150 keV; $2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm²
3. Implantation (C): 70 keV; $3.8 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm²

Anhang 2

Berechnung der Teilchenbelegung von Iod (N·t) nach der Implantation in Silber

Für die Teilchenbelegung an Iod N·t [Teilchen/cm²] gilt folgende Beziehung [94]:

$$N \cdot t = \frac{A_I}{\Omega \cdot Q \cdot \sigma_I} \quad [\text{Teilchen/cm}^2] \quad (7.4)$$

und

$$Q = \frac{q}{2 \cdot e} \quad (7.5)$$

mit

A_I : Anzahl der an Iod rückgestreuten He^+ -Teilchen

Q : Anzahl der Projektile (He^+ -Teilchen) bei der Rückstreuanalyse

q : insgesamt geflossene Ladung

Ω : vom Detektor erfasster Raumwinkel

σ_I : Wirkungsquerschnitt für Iod bei 7.6 MeV He^+

$2e$: Ladung des Projektilions (He^{++})

Aus den Integralen A_I der Iodpeaks erhält man anhand der Gleichungen 7.4 und 7.5 die Teilchenbelegung $N \cdot t$, wobei N die Atomdichte [Atome/cm³] und t eine Schichtdicke [cm] darstellt. Die Werte für die Teilchenbelegung betragen

$$\text{System I:} \quad N \cdot t = (7.3 \cdot 10^{15} \pm 3.6 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-2}$$

$$\text{System II:} \quad N \cdot t = (8.5 \cdot 10^{15} \pm 3.9 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-2}$$

wobei

$$A_I = 403 \pm 20 \text{ (System I)}$$

$$A_I = 475 \pm 21.8 \text{ (System II)}$$

$$q = 2340 \cdot 10^{-7} \text{ As}$$

$$\Omega = 3 \cdot 10^{-4} \text{ sr [91]}$$

$$\sigma_I = 2.55 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{sr [94]}$$

$$\text{He}^{++} = 3.204 \cdot 10^{-25} \text{ As (= 2 e)}.$$

Bestimmung der Tiefenauflösung ∂x der Rückstreuenspektren

Für die Tiefenauflösung ∂x gilt [94]:

$$\partial x = \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{sys}}}{[S_0]} \quad (7.6)$$

und

$$[S_0] = K \cdot \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos \varphi} \cdot \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{K \cdot E_0} \quad (7.7)$$

mit

$[S_0]$: Energieverlustfaktor [keV/ μm] in der Oberflächennäherung für dünne, oberflächennahe Schichten [94]

K: Kinematischer Faktor [94]

Mittels des Rechenprogramms Trim '89 [56] und dem Wert für den kinematischen Faktor K (0.8630) [94] für die Streuung der Heliumionen an Iod können die Werte für die Energieverlustdaten dE/dx vor und nach der Streuung bei einer Primärenergie von 7.6 MeV ermittelt werden:

Energieverlust vor der Streuung: $\left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{E_0} = 282.8 \text{ keV}/\mu\text{m}$

Energieverlust nach der Streuung: $\left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{K \cdot E_0} = 307 \text{ keV}/\mu\text{m}$

Bei einem Steuwinkel von $\varphi = 9^\circ$ [91] errechnet sich S_0 gemäß Gleichung 7.7 zu 554 keV/ μm . Unter Berücksichtigung einer Energieunschärfe des Meßsystems $E_{\text{Sys}} = 20 \text{ keV}$ [91] wird durch Einsetzen von E_{Sys} und S_0 in Gleichung 7.6 eine Tiefenauflösung der Rückstreupektren von 36 nm erhalten.

Bestimmung der Dicke der implantierten Iodschicht aus der Halbwertsbreite der Iodpeaks

Für die Schichtdicke Δx gilt [94]:

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{[S_0]} \quad (7.8)$$

wobei

ΔE : Halbwertsbreite des Iodsignals im Rückstreupektrum

$[S_0]$: Energieverlustfaktor [$\text{keV}/\mu\text{m}$] in der Oberflächennäherung für dünne, oberflächennahe Schichten [94]

Aus den Spektren der beiden Systeme kann die Halbwertsbreite [in Kanäle] ermittelt werden. Unter Zuhilfenahme der Energiekalibrierung von 6.222 keV/Kanal können hieraus Energiedifferenzen berechnet werden. Die Werte der Halbwertsbreite für System I und II lauten:

$$\Delta E_{\text{Sys I}} = 4.1 \text{ Kanäle} = 25.5 \text{ keV}$$

$$\Delta E_{\text{Sys II}} = 5.7 \text{ Kanäle} = 35.5 \text{ keV}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 7.8 kann unter Verwendung des Energieverlustfaktors $[S_0]$ aus Gleichung 7.7 die Schichtdicke der implantierten Membranen bestimmt werden. Diese beträgt für System I 46 nm und für System II 64 nm .

Bestimmung der gemittelten Volumenkonzentration und Oberflächendichte von Iod

Es gilt:

$$\text{gemittelte Volumenkonzentration} = \frac{N \cdot t}{\Delta x} \quad (7.9)$$

$$\text{Oberflächendichte} = (\text{gemittelte Volumenkonzentration})^{2/3} \quad (7.10)$$

Die Ergebnisse der Rückstreuanalysen sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt. Hierbei bezeichnen die Werte in Klammern die maximale Abweichung.

Tab. 7.2: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse aus Anhang 2

	Fluenz	Teilchenbeleg. N·t	HWB	gemittelte Volumenkonz.	Oberflächen- Dichte
System I	$2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\pm 3.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	46 nm	$1.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\pm 7.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	$1.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($\pm 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)
System II	$1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$8.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\pm 3.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	64 nm	$1.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\pm 6.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	$1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($\pm 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)

Anhang 3

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

AES	Augerelektronenspektroskopie
EDX	Energiedisperse Röntgenmikroanalyse
EIS	Electrolyte-Insulator-Semiconductor
HWB	Halbwertsbreite
ISA	Ionic Strength Adjuster
ISE	Ionenselektive Elektrode
ISFET	Ionenselektiver Feldeffekttransistor
ISM	Ionenselektive Membran
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
MIS	Metal-Insulator-Semiconductor
p.a.	pro analysi
PMMA	Polymethoxymethylacrylat
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapour Deposition
RBS	Rutherford-Backscattering-Spectroscopy
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer
UNWG	Untere Nachweisgrenze
XPS	Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie

A	Fläche
a	Ionenaktivität
C	Kapazität
C_{IS}	Isolatorkapazität
C_{MAX}	Maximalkapazität
C_{MIN}	Minimalkapazität
$C(V)$	spannungsabhängige Kapazität
d	Dicke
Dek.	Konzentrationsdekade
e	Elementarladung
E	Elektrodenpotential
E_0	Standardelektrodenpotential, Primärenergie
E_B	Bindungsenergie
E_k	Energieeichung des RBS-Spektrums (Energie pro Kanal)
$E_{kin,PE}$	Kinetische Energie eines Photoelektrons
E_{max}	Maximalenergie
F	Faradaykonstante
$H_{Ag,I}$	Peakhöhe für Ag bzw. I bei der RBS
I	Strom
I_D	Drainstrom
K_{m-s}	Selektivitätskonstante
L_P	Löslichkeitsprodukt
m	Meßion
N	Atomdichte [Atome/cm ³]
N_D	Fluenz der Ionen [cm ⁻²]
p	Druck
pX	negativer dekadischer Logarithmus der Ionenaktivität von X
R	universelle Gaskonstante, Widerstand
R_P	Mittlere projizierte Reichweite
R_{max}	Maximale Eindringtiefe
S	Sensitivität
S_e	Elektronischer Bremsquerschnitt
S_{max}	Maximale Defektkonzentration
S_n	Kernbremsquerschnitt
s	Störion

T	Temperatur
t	Zeit
U	elektrische Spannung
U_{Bias}	angelegte Spannung
U_{DS}	Drain-Source-Spannung
U_{G}	Gatespannung
U_{IS}	Spannungsabfall über die Isolatorschicht
U_{Ref}	konstantes Potential der Referenzelektrode
Y	Sputterkoeffizient
z	Ionenladung
ΔU	Spannungsverschiebung
ε	Dielektrizitätskonstante
σ	Streuquerschnitt bei der RBS