

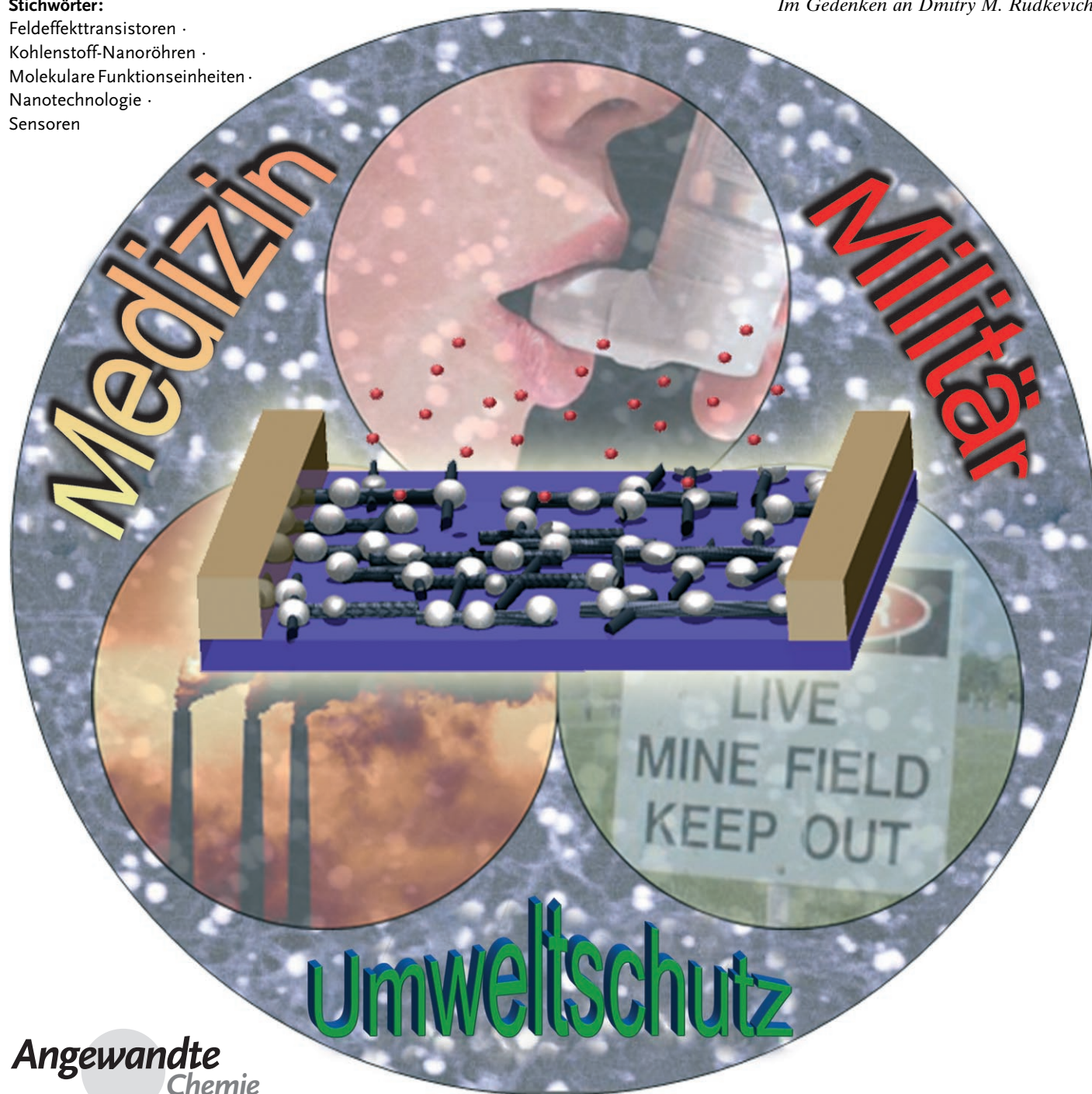
Gas- und Dampfsensoren auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren

*Douglas R. Kauffman und Alexander Star**

Stichwörter:

Feldeffekttransistoren ·
Kohlenstoff-Nanoröhren ·
Molekulare Funktionseinheiten ·
Nanotechnologie ·
Sensoren

Im Gedenken an Dmitry M. Rudkevich



Angewandte
Chemie

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1991 haben Kohlenstoff-Nanoröhren ein riesiges Interesse erfahren. Grund ist ihr enormes Anwendungspotenzial, und Forscher unterschiedlicher Fachrichtungen arbeiten heute gemeinsam daran, die elektronische Struktur und das Reaktionsverhalten von Kohlenstoff-Nanoröhren aufzuklären. Da ihre elektronische Struktur leicht von wechselwirkenden Molekülen beeinflusst wird, reagieren Kohlenstoff-Nanoröhren extrem empfindlich auf Änderungen in der lokalen chemischen Umgebung. Dies macht sie zu idealen Kandidaten für den Einsatz in chemischen Sensoren, und es wurden bemerkenswerte Fortschritte bezüglich der Empfindlichkeit und chemischen Selektivität gegenüber einer Vielzahl chemischer Spezies erzielt. Trotz der zahlreichen Verbesserungen sind aber noch einige wichtige Probleme zu lösen, bevor Kohlenstoff-Nanoröhren mit den modernsten Feststoff-Sensormaterialien konkurrieren können. Die Entwicklung von Sensoren auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren befindet sich zwar noch im Anfangsstadium, aber bei weiteren Fortschritten erscheint ihre Integration in kommerziell tragfähige Sensoren, die sich dann durch eine konkurrenzlose Empfindlichkeit und außerordentlich kleine Abmessungen auszeichnen werden, möglich.

1. Einleitung

Chemische Sensoren können allgemein als ein System beschrieben werden, das auf Veränderungen in der lokalen chemischen Umgebung reagiert. Ein brauchbarer chemischer Sensor muss so beschaffen sein, dass sein Ansprechverhalten vorhersagbar ist und die in der lokalen chemischen Umgebung stattfindende Veränderung skaliert wiedergegeben wird. Weitere maßgebliche Eigenschaften eines chemischen Sensors sind Empfindlichkeit und Selektivität. Die Entwicklung chemischer Sensoren ist ein etabliertes Forschungsgebiet, das in der Literatur umfassend behandelt wurde.^[1] Mit dem Aufkommen der Nanotechnologie ging die Tendenz auf dem Gebiet der Sensortechnik in den letzten Jahren hin zu empfindlicheren Erkennungsschichten, komplexeren Architekturen und kleineren Abmessungen. Rasche Fortschritte bei der Synthese von Nanostrukturen und beim Verständnis von Oberflächenphänomenen haben zu zahlreichen Beispielen für die Integration von Nanomaterialien in Sensorarchitekturen geführt.^[2] Die geringe Größe der Nanomaterialien ist mit einer erhöhten Umgebungsempfindlichkeit verbunden, was solche Systeme zu exzellenten Kandidaten für die Detektion von Analyten macht. Werden die Abmessungen eines Materials auf die Größenordnung einiger Nanometer reduziert, so erhalten oberflächenchemische Ereignisse eine sehr viel größere Bedeutung als beim Volumenmaterial.^[3] Die reduzierte Größe führt zwangsläufig zu Strukturen mit einer außerordentlich großen spezifischen Oberfläche, und manche Materialien, z.B. auch bestimmte Arten von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs), bestehen fast gänzlich aus Oberflächenatomen. Beide mit der Größenreduktion verbundenen Effekte führen dazu, dass Nanomaterialien das Potenzial

Aus dem Inhalt

| | |
|---|------|
| 1. Einleitung | 6653 |
| 2. Umweltsensoren | 6655 |
| 3. Medizinische Sensoren | 6663 |
| 4. Sensoren für Militär- und Sicherheitstechnik | 6667 |
| 5. Schlussfolgerungen und Ausblick | 6669 |

haben, mit extremer Empfindlichkeit auf Veränderungen ihrer chemischen Umgebung zu reagieren. Es wurde bereits spekuliert, dass die Miniaturisierung von Metalloxidhalbleitertechnologien bald an ihre Grenzen stoßen wird,^[4] wodurch die Erforschung neu-

artiger Materialien für den Entwurf von Sensoren nötig wird.

Im Zeitraum von der Entdeckung im Jahr 1991^[5] bis Ende 2007 erschienen etwa 30 000 Veröffentlichungen über Kohlenstoff-Nanoröhren. Das Histogramm in Abbildung 1 illustriert den starken Anstieg der Veröffentlichungen zum

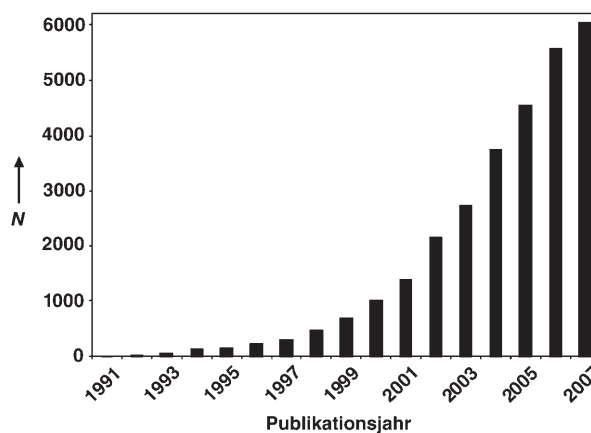


Abbildung 1. Histogramm mit der Zahl der zwischen 1991 und 2007 jährlich veröffentlichten Artikel über Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) (Quelle: ISI Web of Knowledge).

[*] D. R. Kauffman, Prof. A. Star
Department of Chemistry, University of Pittsburgh and
The National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (USA)
Fax: (+1) 412-624-4027
E-Mail: astar@pitt.edu
Homepage: <http://www.pitt.edu/~astar>

Thema CNTs, wobei sich mehr als 1200 dieser Arbeiten speziell mit Sensoranwendungen befassen. Die Entwicklung chemischer und biologischer CNT-Sensoren ist ein reiches Betätigungsfeld, das bereits in einigen ausgezeichneten Übersichtsartikeln abgehandelt wurde.^[6] Wir haben kürzlich eine weitere Übersicht über NTFET-Biosensoren veröffentlicht (NTFET = Nanoröhren-Feldeffekttransistor)^[7] und werden unsere Diskussion hier auf CNT-Sensoren für gas- und dampfförmige Analyte beschränken. Ziel dieses Aufsatzes ist es, eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der CNT-Sensortechnik mit Ausblick auf künftige Entwicklungen zu geben und einen Vergleich mit den zurzeit modernsten Sensortechniken anzustellen.

1.1. Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren und CNT-Baueinheiten

Seit der Entdeckung der CNTs durch Iijima^[5] im Jahr 1991 wurden große Anstrengungen unternommen, um Anwendungen dieser Materialklasse zu entwickeln. Eine Vielzahl von Beiträgen über die Chemie und die elektronischen und physikalischen Eigenschaften von CNTs wurde veröffentlicht,^[8,9] sodass wir hier nur eine kurze Übersicht über die elektronische Struktur und die Integration von CNTs in elektronische Bauelemente geben.

CNTs sind chirale Strukturen, die entweder aus einer einzelnen äußeren Wand (einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, single-walled nanotubes, SWNTs)^[10] oder aus mehreren konzentrisch angeordneten Wänden (mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, multi-walled nanotubes, MWNTs) bestehen (Abbildung 2A). Der Aufbau einer CNT lässt sich so vorstellen, dass eine perfekte Graphenschicht zu einem Zylinder aufgerollt wird. Die elektronische Struktur der CNT wird mithilfe von Aufrollvektoren (n,m) beschrieben,^[11] die bei metallischen und halbleitenden CNTs die Bedingung $n-m=3q$ (wobei q eine ganze Zahl oder 0 ist) und bei halbleitenden CNTs $n-m \neq 3q$, 0 erfüllen. Die Orientierung der Aufrollvektoren und die unterschiedlichen SWNT-Arten, die aus bestimmten (n,m) -Werten resultieren, sind in Abbildung 2B gezeigt.

Die Unterscheidung zwischen halbleitenden und metallischen CNTs ist wichtig für die Funktionsweise von NTFETs, deren Herstellung 1998 erstmals von Dekker et al.^[12] und

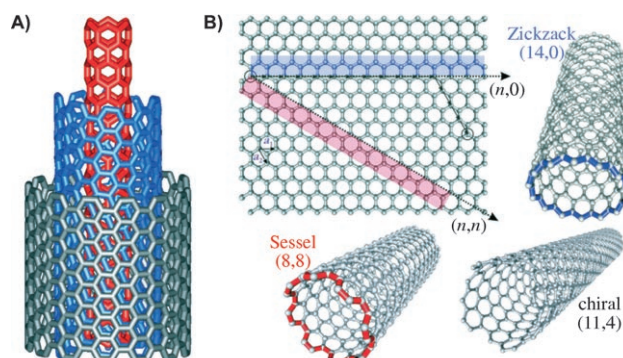


Abbildung 2. A) Aufbau einer mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre (MWNT) mit konzentrisch angeordneten, ineinander geschachtelten Wänden. Eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT) besteht nur aus einer Wand (z. B. der roten). B) Darstellung der Aufrollvektoren (n,m) einer CNT für Sessel- ($n=m$), chirale ($n \neq m$) und Zickzack-SWNTs ($n,0$). Wiedergabe nach Lit. [11b].

Avouris et al.^[13] beschrieben wurde. Wie Abbildung 3A zeigt, bestehen NTFETs aus einzelnen oder zufällig angeordneten Netzwerken^[14] von CNTs zwischen Source(S)- und Drain(D)-Elektroden, die durch eine SiO_2 -Isolatorschicht vom Silicium-Back-Gate abgetrennt ist. Abbildung 3B zeigt die AFM-Aufnahme eines NTFET mit einer einzelnen halbleitenden SWNT.^[7] Werden ein Halbleiter und ein Metall miteinander in Kontakt gebracht, so entsteht wegen der Differenz der Austrittsarbeit an der Grenzfläche eine Potentialbarriere,^[15] die gewöhnlich als Schottky-Barriere (SB) bezeichnet wird. Wie Abbildung 3C zeigt, hängt die Höhe der Schottky-Barriere an der CNT-Kontaktfläche in NTFETs von der Austrittsarbeit des Metalls ab,^[4] wobei eine größere Differenz bei der Austrittsarbeit zu einer höheren Schottky-Barriere führt. Bei einer konstanten S-D-Basisvorspannung (V_{SD}) lässt sich der Leitwert der halbleitenden CNTs durch das Anlegen eines Potentials an die Gate-Elektrode, hier als V_G bezeichnet, modulieren. V_G modifiziert die Schottky-Barriere und somit die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich ein Defektelektron (h^+) vom Metallkontakt in das CNT-Valenzband bewegt. Der Sweep von V_G zwischen positiven und negativen Spannungen bei konstanter Basisvorspannung erzeugt eine Transferkennlinie $I-V_G$. Wie aus Abbildung 3D hervorgeht, hängt der CNT-Leitwert von der Austrittsarbeit des Kontaktmetalls ab.



Alexander Star wurde 1971 in Almaty, Kasachstan, geboren. 1991 emigrierte er nach Israel, wo er Chemie an der Universität in Tel Aviv studierte (B.S. 1994) und im Jahr 2000 seine Promotion in supramolekularer Chemie bei Prof. Benzion Fuchs anfertigte. Nach einem zweijährigen Postdoc-Aufenthalt bei Prof. J. Fraser Stoddart am California NanoSystems Institute trat er eine Stelle als Senior Scientist bei Nanomix Inc. an (Entwicklung von Sensoranwendungen von Kohlenstoff-Nanoröhren). Seit 2005 ist er Assistant Professor für Chemie an der University of Pittsburgh. Seine Forschungsinteressen sind die molekulare Erkennung im Nanobereich und molekulare Sensoren.



Douglas R. Kauffman studierte Chemie an der University of Pittsburgh (B.S. 2004) und begann anschließend seine Promotion bei Prof. Alexander Star über den Entwurf chemischer Sensoren und elektronischer Bauelemente auf der Basis von Nanomaterialien. Schwerpunkte seiner Arbeit sind die optische Spektroskopie und elektronischen Eigenschaften einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren unter chemischer Wechselwirkung sowie die Entwicklung neuer Methoden, um Ereignisse auf der Oberfläche von Nanoröhren überwachen und steuern zu können.

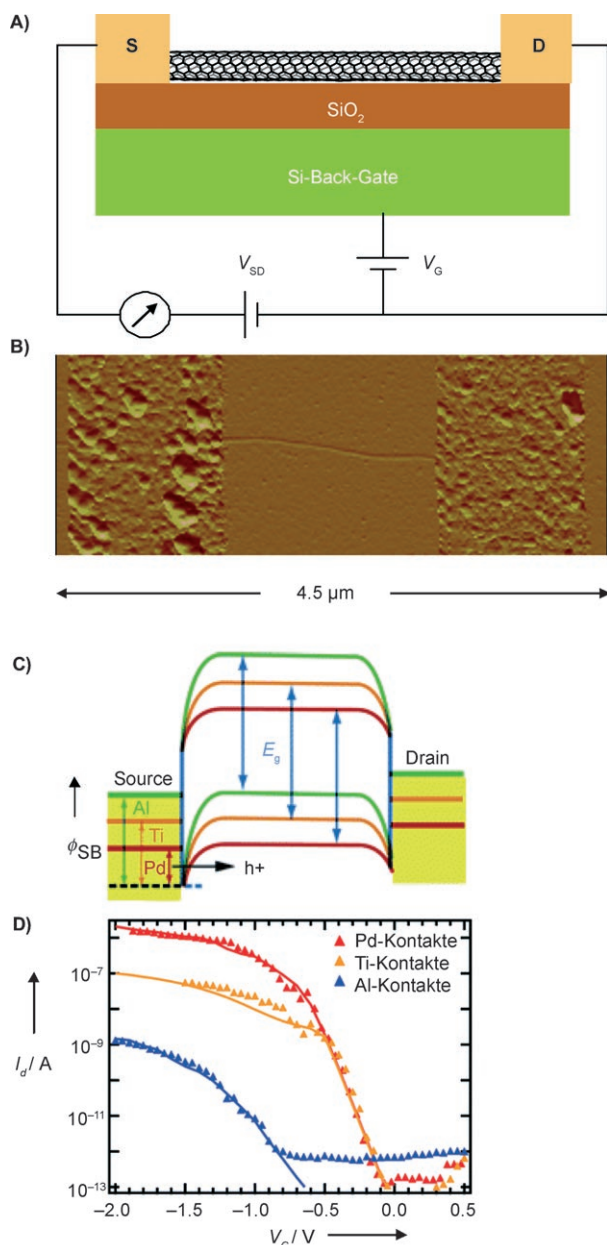


Abbildung 3. A) Aufbau eines NTFET in einem als Transistor konfigurierten Schaltkreis mit einer halbleitenden SWNT (schwarz), die mit zwei Ti/Au-Elektroden (hellbraun) als Source(S)- bzw. Drain(D)-Elektroden kontaktiert ist, und einem durch eine isolierende SiO₂-Schicht (dunkelbraun) abgetrennten Si-Back-Gate. B) AFM-Bild eines typischen NTFET mit einzelner SWNT zwischen S- und D-Elektrode. Wiedergabe nach Lit. [7]. C) Diagramm der Schottky-Barriere (SB) an der Kontaktfläche zwischen SWNT und Metall. Durch die Differenz der Austrittsarbeit zwischen einem halbleitenden SWNT und dem Metall ergibt sich eine von der Austrittsarbeit abhängige Schottky-Barriere. D) Transferkennlinie von NTFETs aus halbleitenden SWNTs bei einer Vorspannung V_{SD} von -0.5 V. Die Austrittsarbeit der als Kontakte verwendeten Metalle ist unterschiedlich. Wiedergabe nach Lit. [4].

NTFETs eignen sich zur Überwachung molekularer Umgebungen, da der CNT-Leitungskanal fast vollständig aus Oberflächenatomen besteht und selbst geringe Änderungen in der lokalen chemischen Umgebung einen messbaren Einfluss auf den Leitwert der Baueinheit haben. So sind halb-

leitende CNTs unter Umgebungsbedingungen vom p-Typ,^[12,13] und eine Elektronenabgabe in das Valenzband führt deshalb zur Ladungsträgerrekombination (mit h⁺), die mit einem Absinken des Leitwertes und einer Verschiebung in der Transferkennlinie $I-V_G$ hin zu negativeren Spannungen verbunden ist. Umgekehrt führt eine Elektronenabgabe zu einer höheren Konzentration von Defektelektronen in der CNT, verbunden mit einem Anstieg des Leitwertes und einer Verschiebung in der Transferkennlinie $I-V_G$ zu positiveren Spannungen. Ebenso können durch adsorbierte Spezies Streuprozesse begünstigt und so die Ladungsmobilität in der CNT herabgesetzt werden. In der Transferkennlinie macht sich dieses Phänomen als Änderung der Steigung dI/dV_G bemerkbar,^[16] die man als Transkonduktanz bezeichnet.^[13] Da sich die NTFETs als SB-Transistoren verhalten,^[17] sind sie gegenüber der Austrittsarbeit des Kontaktes der Baueinheit extrem empfindlich,^[4] und chemische Wechselwirkungen mit dem Kontakt können die Schottky-Barriere an der Grenzfläche CNT-Metall modifizieren. Solch eine Modifikation kann ein Antwortsignal erzeugen, das dem Ladungstransfer mit der CNT der Baueinheit ähnelt, was zu Unklarheiten bezüglich des Mechanismus der Signalweitergabe der NTFET-Baueinheit führen kann.

2. Umweltsensoren

Es ist gezeigt worden, dass CNTs auf Gase wie NH₃, NO₂, H₂, CH₄, CO₂, SO₂, H₂S und O₂ ansprechen, und man hat große Anstrengungen unternommen, dies für die Entwicklung neuer Sensortechniken zu nutzen.

2.1. Ammoniak (NH₃) und Stickstoffdioxid (NO₂)

Für den Umwelt- und Gesundheitsschutz ist eine genaue Bestimmung der in der Luft enthaltenen NH₃- und NO₂-Konzentrationen wichtig. Ammoniak aus Abprodukten der Tierhaltung ist hauptsächlich in Gebieten mit hoher landwirtschaftlicher Produktion ein Problem. Industrielle Emissionen stammen aus der Produktion von Grundchemikalien, Metallen, Textilien, der Papierherstellung sowie von Fahrzeugen.^[18] Hohe NH₃-Konzentrationen können bei Menschen zu Reizungen der Augen und der Atemwege führen, und sie sind eine Belastung für die Tierwelt, den Viehbestand und die menschliche Gesundheit.^[19] NO₂ ist gleichfalls ein potentiell toxisches Gas, das bei Menschen zu Atembeschwerden führen kann und sich negativ auf landwirtschaftliche Kulturen auswirkt.^[20] Konzentrationen dieser beiden Gase in der Luft können außerdem zum Entstehen von Bodensmog und saurem Regen führen. Der Schwellengrenzwert (threshold limit value, TLV) ist als der maximale Grad der Exposition definiert, bei dem ein durchschnittlicher Arbeiter keinem unzumutbaren Gesundheitsrisiko ausgesetzt ist. Er ist als zeitgewichtete Konzentration (10-Stunden-Tag) von 3 ppm NO₂ bzw. 25 ppm NH₃ festgelegt.^[21] Für die Detektion von NO₂- und NH₃-Gasen verwendet man heute Metalloxid-halbleiter(MOS)- und Festelektrolyt(SE)-Sensoren.^[22] Die typische Detektionsgrenze kommerzieller Feststoffsensoren

liegt im Bereich von 1–1000 ppm bei einer Betriebstemperatur von einigen hundert Grad Celsius.^[18,22] Diese Sensortypen sind billig und robust, d. h., sie benötigen wenig Wartung und haben eine relativ lange Lebensdauer. Allerdings ist ihre Selektivität ein Problem, da auch andere oxidierende oder reduzierende Gase Sensorreaktionen auslösen können.

Ein Bericht von Dai und Mitarbeitern aus dem Jahr 2000 über das Ansprechverhalten von NTFET-Baueinheiten auf NO_2 - und NH_3 -Gase gab ersten Aufschluss über das Anwendungspotenzial von CNT-Gassensoren.^[23] NTFET-Baueinheiten mit einer einzelnen halbleitenden SWNT als Leitungskanal zeigten eine spezifische Reaktion auf NH_3 und NO_2 durch chemisches Gating der SWNT. Abbildung 4A

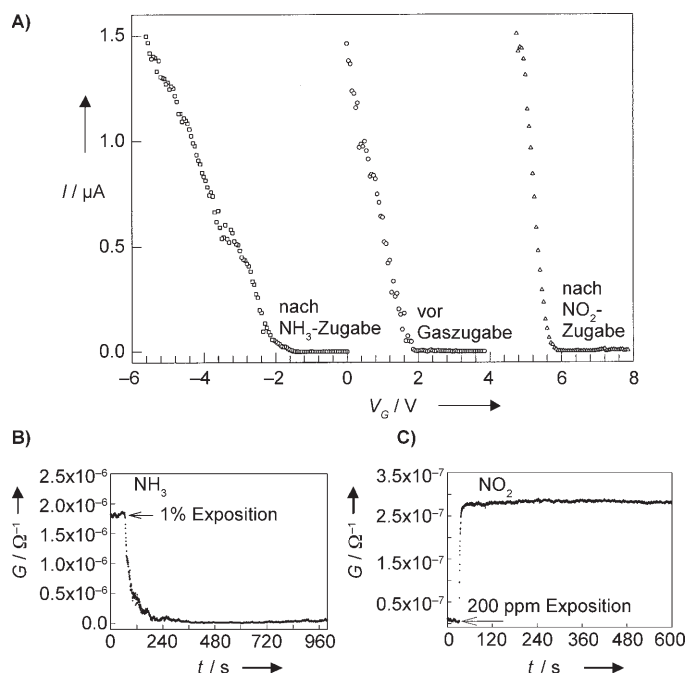


Abbildung 4. A) Ansprechverhalten einer NTFET-Baueinheit mit einer einzelnen halbleitenden SWNT als Leitungskanal auf NH_3 - und NO_2 -Gas. Ansprechverhalten der NTFET-Baueinheit auf B) 1% NH_3 ($V_G = 0$ V) und C) 200 ppm NO_2 ($V_G = +4$ V). Wiedergabe nach Lit. [23].

zeigt, dass die NH_3 -Exposition zu einer Verschiebung in der Gate-Spannung von etwa -4 V führt, während bei NO_2 -Exposition eine Verschiebung von etwa $+4$ V resultiert. Wird die NTFET-Baueinheit bei einer konstanten Gate-Spannung von $V_G = 0$ V dem NH_3 ausgesetzt, so nimmt die Stromstärke ab (Abbildung 4B), während sie bei NO_2 -Exposition ($V_G = +4$ V) ansteigt (Abbildung 4C). Die Reaktionszeit der NTFET-Bauelemente für 200 ppm NO_2 , definiert als die Zeit vom Eintritt des Probegases bis zur Stabilisierung des Signals, betrug einige Sekunden. Die Empfindlichkeit, definiert als der Widerstand nach der Exposition geteilt durch den Ausgangswiderstand, war 100–1000. Die Rückkehr zum Ausgangszustand verlief bei Raumtemperatur nur langsam (ca. 12 h), durch Aufheizen ließ sich dieser Vorgang jedoch auf ca. 1 h verkürzen. Die Reaktionszeit für 1% NH_3 betrug einige Minuten, und die Empfindlichkeit war 10–100.

Das Ansprechverhalten auf NO_2 wurden mit einem Entzug von Elektronendichte aus der SWNT mit einer Rate von ca. $0.1e^-$ pro adsorbiertem NO_2 -Molekül erklärt. Das Ansprechverhalten auf NH_3 konnte nicht geklärt werden, da Berechnungen keine Bindungsenergie zwischen dem Gasmolekül und der SWNT anzeigten. Die Autoren diskutierten deshalb einen indirekten Einfluss des NH_3 auf die elektronische Struktur der SWNT durch die Wechselwirkung mit Hydroxygruppen auf dem SiO_2 -Substrat (was zur teilweisen Neutralisierung negativer Ladungen führen würde) oder durch die Wechselwirkung mit anderen auf der SWNT adsorbierten Molekülen. Interessanterweise sprachen metallische SWNTs auf diese Gase viel weniger an, womöglich weil die Ladungsträgerdichte in metallischen SWNTs von kleinen Änderungen der Zustandsdichte nahe des Fermi-Niveaus nicht wesentlich beeinflusst wird.

Dieser erste Bericht führte zu einem enormen Interesse an der Entwicklung von CNT-Gassensoren, und viele Studien über die chemische Wechselwirkung von NO_2 und NH_3 mit CNTs folgten. Die beiden Gase sind nicht nur bedeutende Umweltverschmutzer, mit ihnen verbinden sich auch interessante grundlegende Fragen. Während NH_3 und NO_2 allgemein als prototypische elektronenabgebende bzw. elektronenziehende Spezies angesehen werden, besteht noch immer keine Einigkeit über die genauen Mechanismen der Wechselwirkung mit CNTs und das Ansprechverhalten von CNT-Sensoren.

2.1.1. Mechanismus der Wechselwirkung von NO_2 und NH_3 mit CNTs

Einige Forschungsgruppen führten theoretische Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen CNTs und NO_2 und NH_3 durch, ein allgemeiner Konsens über die Art dieser Wechselwirkung konnte aber noch nicht erzielt werden. Peng und Cho^[24] beschrieben z. B. die elektronische Struktur der SWNT, des NO_2 -Moleküls und des kombinierten SWNT- NO_2 -System, wie in Abbildung 5 gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse von Dai und Mitarbeitern^[23] wurden bestätigt,

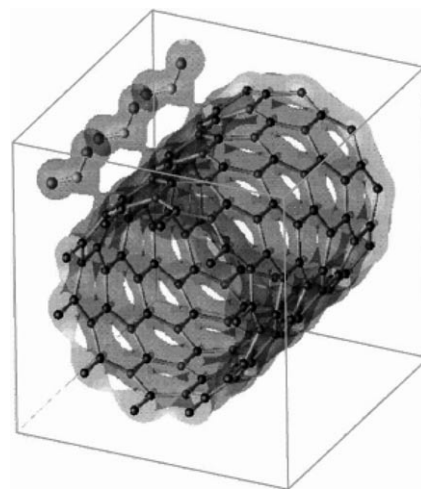


Abbildung 5. Valenzelektronendichte einer halbleitenden (10,0)-SWNT mit adsorbierten NO_2 -Molekülen.^[24]

da man zeigen konnte, dass die Bindungsaffinität im Falle von NH_3 null ist und dass das niedrigste besetzte Molekülorbital (LUMO) von NO_2 energetisch unterhalb der Valenzbandkante der SWNT liegt, wodurch ein Elektronentransfer von der SWNT auf das NO_2 -Molekül möglich ist.

Lee und Mitarbeiter berichteten auf der Grundlage von DFT-Rechnungen,^[25] dass die Gasadsorption auf SWNTs mit dem Entzug von ca. 0.1 Elektronen pro NO_2 -Molekül sowie mit der Abgabe von 0.04 Elektronen pro adsorbiertem NH_3 -Molekül aus dem Valenzband der SWNT verbunden ist. Der berechnete Ladungstransfer bei der NH_3 -Adsorption ist nicht mit den Schlussfolgerungen von Dai^[23] und Cho^[24] in Einklang, die das Ansprechverhalten auf NH_3 -Gas einem anderen Mechanismus als einem Ladungstransfer zuschreiben. Zhao et al.^[26] berechneten die elektronische Struktur mit der Methode des selbstkonsistenten Feldes (SCF), um zu bestimmen, ob sich Gasmoleküle durch SWNT-Bündel ausbreiten und auf Zwischenplätzen adsorbiert werden können, eine Behauptung, die durch Ergebnisse der Gruppe um Johnson gestützt wird.^[27] Es wurde weiterhin gefolgert, dass den SWNTs bei der NO_2 -Adsorption 0.061–0.089 Elektronen entzogen werden, während bei der Adsorption von NH_3 0.027–0.033 Elektronen in die SWNT abgegeben werden. Maiti und Mitarbeiter^[28] stellten DFT-Rechnungen der Bindungsaffinität von NH_3 an den Defektplätzen der SWNTs an und berichteten von einem Ladungstransfer vom NH_3 -Molekül zur SWNT, der im Bereich von 0.025–0.176 Elektronen pro adsorbiertem NH_3 -Molekül liegt. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der Ladungstransfer einen Hauptbeitrag zur Leitfähigkeitsänderung bei CNT-Sensoren leistet.

Lee und Mitarbeiter wendeten die ladungsselbstkonsistente Tight-Binding-Methode (SCC-DFTB) an und fanden, dass die NO_2 -Adsorption auf metallischen SWNTs günstiger ist.^[29] Dies widerspricht jedoch den theoretischen Befunden von Lin,^[30] Li,^[31] Baushlicher^[32] und Dai,^[33] die alle einen Ladungstransfer ungleich null zwischen halbleitenden SWNTs und NO_2 -Molekülen berechnet hatten. Zudem identifizierten diese Arbeitsgruppen Chemisorption (und nicht Physisorption) als die dominierende Wechselwirkung, was die langen Rückkehrzeiten nach einer NO_2 -Exposition erklären könnte. Es ist noch anzumerken, dass nach Baushlicher und Mitarbeitern^[32] eine Chemisorption von NO_2 aller Wahrscheinlichkeit nach nicht für die beobachteten Änderungen des CNT-Leitwertes maßgeblich ist und weitere Studien als notwendig erachtet werden.

Wie bei den theoretischen Studien gibt es auch bei den experimentellen Befunden Diskrepanzen in Bezug auf die Wechselwirkung von NO_2 und NH_3 mit CNTs. So berichteten Santucci et al.^[34] über eine kombinierte theoretische und experimentelle Studie mit CNT-Bauelementen. Es wurde gefolgert, dass die NO_2 -Adsorption an den Seitenwänden der SWNTs zur Bildung eines neuen Zustands nahe dem Fermi-Niveau der SWNT führt, und es wird vorgeschlagen, dass der Ansprechmechanismus auf der Bildung dieses neuen elektronischen Zustands beruht. Eine ähnliche Modifikation des Fermi-Niveaus wurde für die Adsorption von NO_2 ^[35] und NH_3 ^[36] gefunden. Goldoni et al.^[37] untersuchten das Ansprechverhalten von SWNTs auf NO_2 und NH_3 durch Rumpfniveau-Photoemissionsspektroskopie unter Ultra-

hochvakuumbedingungen. Nachfolgende Untersuchungen von Valentini et al.^[38,39] legten nahe, dass eine Chemisorption von NO_2 an den CNT-Defektstellen erfolgen könnte, was anderen Autoren zufolge die Bildung von NO ^[40] und/oder NO_3 nach sich ziehen könnte.^[41] Die Arbeitsgruppen um Borguet^[42a] und Snow^[42b] gelangten anhand IR-spektroskopischer Messungen bzw. eines kombinierten elektronischen und theoretischen Ansatzes zu der Ansicht, dass SWNT-Defekte eine Schlüsselrolle für das Ansprechverhalten von SWNTs spielen.

Lariciprete et al. berichteten, dass SWNTs, die mit Rh beschichtet sind^[43] oder Rh-Kontakte haben,^[44] die Zersetzung von NO_2 vermitteln, was nahelegt, dass das Ansprechverhalten des Bauelements daraus resultiert, dass die Wechselwirkung von NO_2 mit den Metallkontakten die Schottky-Barriere modifiziert. Barbara und Mitarbeiter untersuchten NTFETs mit polymerpassivierten Kontakten und fanden ebenfalls eine Modifikation der Schottky-Barriere bei NO_2 -Exposition.^[45] Das gleiche Ergebnis fanden Hara und Mitarbeiter,^[46] die Bauelemente mit Al-Kontakten untersuchten. Bradley et al.^[47] untersuchten das Ansprechverhalten eines NTFET mit SiO_2 -passivierten Kontakten auf NH_3 und berechneten aus den experimentellen Daten, dass die NH_3 -Adsorption mit einer Abgabe von 0.04 Elektronen pro Molekül verbunden war.^[48] Dies stimmt genau mit dem bereits von Lee und Mitarbeitern berechneten Wert überein.^[25] Jones et al.^[49] schlussfolgerten ebenfalls, dass die Reaktion des NTFET bei NH_3 -Exposition aus einem Ladungstransfer mit der CNT resultiert.

2.1.2. CNT-Sensoren für NH_3 und NO_2

Aufgrund der bestehenden Ungereimtheiten zwischen theoretischen und experimentellen Befunden ist leicht nachvollziehbar, dass die mechanistischen Details der CNT-Sensoren kontrovers diskutiert werden. Trotz dieser widersprüchlichen Schlussfolgerungen bezüglich Physisorption/Chemisorption und Ladungstransfer/SB-Modifikation konnten dennoch große Fortschritte bei der Empfindlichkeit und Selektivität von CNT-Sensoren erzielt werden.

Einige Forschungsgruppen haben den Ansatz verfolgt, das Ansprechverhalten von Sensoren aus CNT-Netzwerken zu verbessern, ohne eine chemische Funktionalisierung vorzunehmen. Zum Beispiel berichteten Li et al.^[50] über die Detektion von 44 ppb NO_2 mit SWNTs, die durch Drop-Casting auf Interdigitalelektroden aufgebracht worden waren. Santucci et al.^[34] beschrieben die Detektion von 10 ppb NO_2 bei 165 °C durch CNT-Filme, die auf Pt-Substraten aufgewachsen waren. Quang et al.^[51] schlossen, dass SWNTs in der Lage sind, 5 ppm NH_3 zu detektieren, dass oberhalb 40 ppm eine Sättigung eintritt und dass eine Mehrfachexposition Gedächtnis-Effekte hervorruft (elektronisches Signal infolge irreversibler Bindung des Analyten). Es gibt Berichte über die Verbesserung der Sensorleistungen bei erhöhter Betriebstemperatur^[52a–d] oder durch Einwirken zentrifugaler Kräfte auf das Bauelement.^[52e] Weiterhin berichteten Valentini et al.^[53] dass die Kreuzempfindlichkeit von CNT-Sensoren für NH_3 und NO_2 durch Oxidation an Luft verringert werden kann. Penza et al.^[54] fanden eine verbesserte Empfindlichkeit

für NO_2 und NH_3 , wenn Cobalt-Katalysatorinseln für das CNT-Wachstum in Sensorbaueinheiten eingesetzt wurden.

Verschiedene Forschungsgruppen nahmen Veränderungen in der Sensorarchitektur vor, um empfindlichere Bauelemente zu erhalten. So entwickelten Ong et al.^[55] einen drahtlosen passiven Sensor für die NH_3 -Detektion, dem ein planares Induktor-Kondensator-Design unter Verwendung von MWNTs zugrunde liegt. Chopra et al.^[56] berichteten von einem CNT-Schwingkreissensor, der gegenüber konventionellen CNT-Widerstandssensoren eine langsamere NH_3 -Antwort, dafür aber ein verbessertes Rückkehrverhalten zum Ausgangszustand aufwies. Jung et al.^[57] beschrieben einen CNT-Sensor für die Detektion von Gasen durch die Adsorption auf der Oberfläche der CNT-Innenwände. Dabei erfolgte das Wachstum der für NO_2 und NH_3 hochempfindlichen, wohlgeordneten und hochgradig ausgerichteten CNTs in einem Aluminiumoxidtemplat.

Durch Dekorieren mit metallischen oder halbleitenden Partikeln kann die Empfindlichkeit und Selektivität der CNTs erhöht werden. So haben wir darüber berichtet,^[58] dass mit Metall (Pd, Pt, Rh und Au) dekorierte SWNT-NTFET-Bauelemente als Sensorfeld für die Detektion von NO_2 , NH_3 und weiteren Gasen dienen können. Lu et al.^[59] berichteten über die Herstellung eines 32-kanaligen Sensors unter Verwendung von reinen, polymer- und metalldekorierten (Pd, Au) SWNTs, der zwischen NO_2 , HCN, HCl, Cl_2 , Aceton und Benzol unterscheiden konnte. Für Au- und Pt-dekorierte CNTs beschrieben Penza et al.^[60] ein Ansprechverhalten ($\Delta R/R_0$) auf NO_2 und NH_3 , das sechs- bis achtmal stärker war als bei reinen CNTs. Die erhöhte Empfindlichkeit wurde mit einem Spillover-Effekt auf den Metallnanopartikeln erklärt.

MOS-CNT-Komposite wurden ebenfalls in NO_2 - und NH_3 -Sensoren verwendet. Liang et al.^[61] beschrieben z.B. einen Niedrigwiderstandssensor bestehend aus SnO_2 -beschichteten CNTs, der NO_2 im ppm-Bereich detektieren kann. Bittencourt et al.^[62] berichteten, dass mit CNTs imprägnierte WO_3 -Filme bei Umgebungsbedingungen auf 500 ppb NO_2 und bei 150°C auf 10 ppm NH_3 ansprechen – weit unterhalb der für WO_3 -Sensoren üblichen Betriebstemperatur. Der Detektionsmechanismus wurde mit der Modifikation von Schottky-Barrieren an den Korngrenzen zwischen WO_3 -Partikeln erklärt. Auf ähnliche Weise demonstrierten Hoa et al.^[63] dass SnO_2 -SWNTs auf 10 ppm NH_3 bei Raumtemperatur ansprechen.

CNT-Polymer-Komposite zeigten die besten Empfindlichkeiten für NH_3 und NO_2 . Ein Beispiel sind die von Haddon und Mitarbeitern beschriebenen SWNT-NTFET-Bauelemente, die mit dem Polymer Poly(*m*-aminobenzolsulfonäure) (PABS) funktionalisiert wurden.^[64] Das SWNT-PABS-Komposit war vom n-Typ und zeigte ein empfindliches Ansprechverhalten auf 5 ppm NH_3 aufgrund der Deprotonierung von PABS durch NH_3 (Abbildung 6). Dies führte zu einem Abzug von Lochleiterstellen aus der SWNT, sodass der Gesamtleitwert des SWNT-PABS-Systems vermindert wurde. Auf dieser Arbeit aufbauend entwickelten Zhang et al.^[65] SWNT-PABS-Bauelemente, die Detektionsgrenzen von 100 ppb NH_3 und 20 ppb NO_2 bei kurzer Reaktionszeit und vollständiger Rückkehr zum Ausgangszustand erreichten.

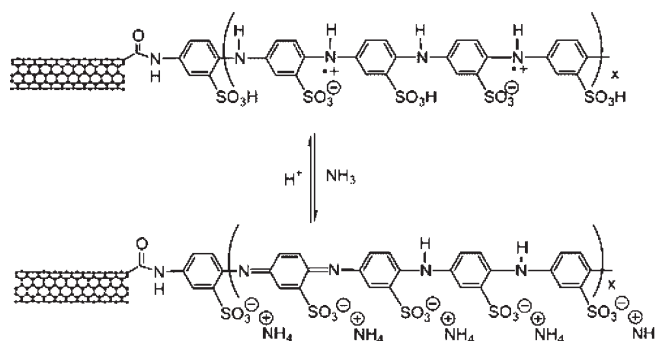


Abbildung 6. Vorgeschlagerener NH_3 -Sensormechanismus des SWNT-PABS-Komplexes.^[64]

Das Ansprechverhalten des SWNT-PABS-Sensors auf NO_2 wurde mit der Protonierung der PABS-Polymere erklärt – eine Umkehrung des für die Detektion von NH_3 beschriebenen Mechanismus. Außerdem berichteten Li et al.^[66] über die Herstellung eines mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA) funktionalisierten SWNT-Sensors für die Detektion von NH_3 , der keinem störenden Einfluss der Luftfeuchtigkeit unterlag.

Die niedrigste Detektionsgrenze für NO_2 – 100 ppt – erzielten Dai et al. mit den in Abbildung 7A dargestellten

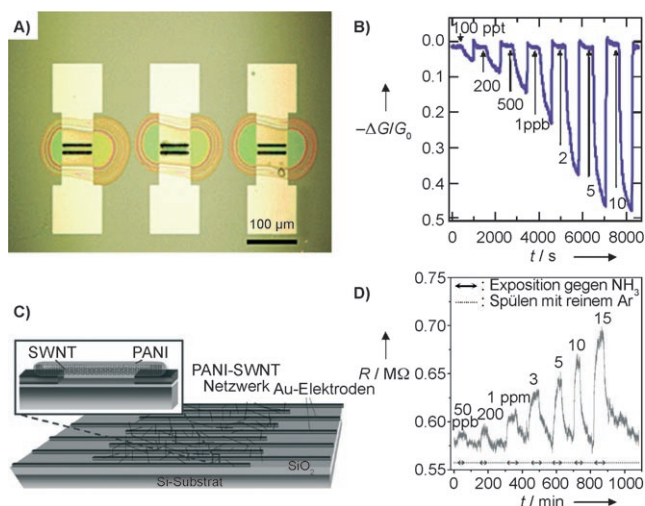


Abbildung 7. A) Fotografie von PEI-beschichteten SWNT-Bauelementen; B) Ansprechverhalten der Bauelemente auf veränderliche NO_2 -Konzentrationen, ausgedrückt als die relative Änderung des Leitwertes, $-\Delta G/G_0$ (Gate-Spannung 0 V). Wiedergabe nach Lit. [67]. C) Bauprinzip eines SWNT-PANI-Sensorelements; D) Ansprechverhalten auf veränderliche NH_3 -Konzentrationen. Wiedergabe nach Lit. [68].

SNWT-Bauelementen mit Poly(ethylenimin)(PEI)-Beschichtung.^[67] Durch eine Beschichtung mit Nafion (einem polymeren perfluorierten Sulfonsäure-Ionomer) wurde die Adsorption von NO_2 auf der SWNT-Oberfläche blockiert und damit die selektive Detektion von NH_3 in Anwesenheit von NO_2 erreicht. Schließlich beschrieben Zhang et al.^[68] die elektrochemische Funktionalisierung von SWNTs mit dem Polymer Polyanilin (PANI), dargestellt in Abbildung 7C. Die Detektionsgrenze dieses SWNT-PANI-Systems für NH_3 lag bei 50 ppb (Abbildung 7D). Bemerkenswerterweise war das

Erholungsverhalten der SWNT-PEI- und SWNT-PANI-Bauelemente sowohl schnell als auch vollständig, und beide stellen bislang die empfindlichsten CNT-Sensorsysteme zur NO_2 - und NH_3 -Detektion dar.

Theoretische Studien zeigten die Möglichkeit auf, atomar dotierte CNTs für Sensoranwendungen einzusetzen. Zum Beispiel könnten CNTs mit Bor oder Stickstoff dotiert werden, was effektiv einer Dotierung mit Defektelektronen bzw. Elektronen entspräche.^[69,70] Das Dotierungskonzept ist deshalb interessant, weil es die Möglichkeit eröffnet, ein maßgeschneidertes Ansprechverhalten von CNTs für eine ausgewählte Analytspezies herzustellen. Villalpando-Páez et al.^[71] nutzten diesen Ansatz zum Entwurf eines NH_3 -empfindlichen Bauelements mit Stickstoff-dotierten CNTs (N-CNTs). Die Reaktionszeiten dieser N-CNT-Sensoren lagen bei einigen Zehntel Sekunden, und nach 2–3 Sekunden wurde ein stationärer Wert erreicht. Als Erklärung für diese schnelle Reaktion wurde eine Wechselwirkung des Gases mit Stickstoffplätzen auf den CNT-Seitenwänden angeführt. Die Autoren spekulierten über die Möglichkeit, mithilfe höherer Dotierungskonzentrationen sehr viel empfindlichere Bauelemente herzustellen.

2.2. CNT-Sensoren für Wasserstoff (H_2) und Methan (CH_4)

Die Notwendigkeit genauer Messungen von H_2 - und CH_4 -Konzentrationen ergibt sich aus den möglichen Explosionsrisiken von Luftgemischen dieser Gase. Bereits Konzentrationen von 4% beider Gase in der Luft können explosiv sein.^[21] Zur Detektion von H_2 werden üblicherweise MOS-Sensoren mit Pd-Metall eingesetzt.^[22] Ein 1975 beschriebener erster MOS-Sensor für H_2 ^[72] bestand aus einem MOS-Feldeffekttransistor (MOSFET) mit einer Pd-Gate-Elektrode. Daneben hatten auch Festelektrolyt(SE)-Sensoren zur Detektion von H_2 -Gas kommerziellen Erfolg.^[22] CH_4 ist ein farb- und geruchloses Gas, das unter bestimmten Umständen O_2 verdrängen und Erstickung verursachen kann und explosiv ist. Eine Überwachung dieses Gases z.B. in Bergwerken ist deshalb wichtig. Außerdem ist CH_4 , das in großem Maßstab auf Mülldeponien, bei der Produktion fossiler Brennstoffe und in der Landwirtschaft freigesetzt wird, ein viel stärkeres Treibhausgas als CO_2 . Zur Detektion von CH_4 werden gewöhnlich MOS- und SE-Sensoren eingesetzt.^[22]

Da reine CNTs keine nennenswerte Empfindlichkeit für H_2 haben, bemühte man sich um ein geeignetes Funktionalisierungsschema, bei dem CNTs mit Materialien dekoriert werden, die ihrerseits auf H_2 ansprechen. Zuerst berichteten Dai und Mitarbeiter über Pd-dekorierte SWNTs, die ppm-Konzentrationen von H_2 -Gas detektierten.^[73] Durch Elektronenstrahlverdampfung erzeugte man auf den SWNT-Bauelementen eine dünne Pd-Schicht (ca. 5 Å), wobei sich Pd-Nanopartikel auf der SWNT-Seitenwand bildeten. Bei Exposition gegen Konzentrationen von 40 und 400 ppm H_2 nahm der Leitwert der Pd-dekorierten SWNTs ab, mit einer Ansprechzeit von einigen Sekunden. Nach etwa 400 Sekunden war eine vollständige Rückkehr zum Ausgangszustand zu beobachten. Die Mechanismen von Sensorfunktion und Rückkehr wurden so beschrieben: Bei Raumtemperatur dis-

soziiert H_2 auf der Pd-Oberfläche in atomaren Wasserstoff, was die Pd-Austrittsarbeit herabsetzt und zur Elektronenabgabe in die SWNT führt. Beim Entfernen des H_2 -Gases aus dem System reagieren O_2 -Moleküle mit dem atomaren H_2 zu H_2O , sodass das System einschließlich des SWNT-Leitwertes zum Ausgangszustand zurückkehrt.

Soh und Mitarbeiter^[74] beschrieben eine Halbleiterdiode mit einer Pd/CNT/Si-Dünnschichtstruktur, die auf eine 100-proz. H_2 -Umgebung ansprach. Sayago et al.^[75] beschrieben Sensoren, die durch Spray-Casting von SWNTs auf Al-Substrate und anschließende Funktionalisierung mit Pd-Nanopartikeln hergestellt wurden. Diese Sensoren ermöglichten eine vollständig reversible Detektion von 0.5–0.3% H_2 . Ab-

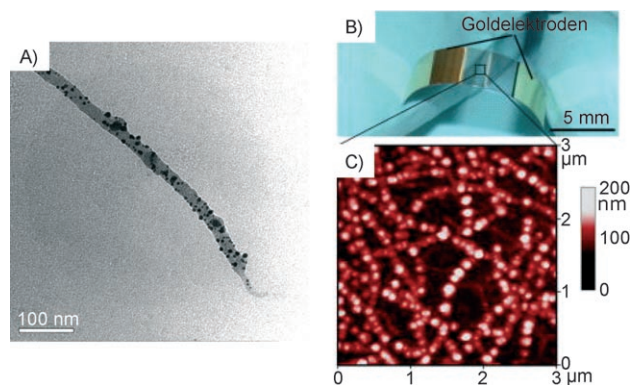


Abbildung 8. A) TEM-Aufnahme eines Pd-dekorierten SWNT-Bündels.^[75b] B) Fotografie eines flexiblen Pd-SWNT- H_2 -Sensors und C) Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Aufnahme des Pd-dekorierten SWNT-Netzwerks, das als H_2 -Sensorelement und Leitungskanal dient. Wiedergabe nach Lit. [80a].

bildung 8 A zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme eines mit Pd dekorierten SWNT-Bündels.^[75b] Die Autoren folgerten, dass reine SWNTs oberhalb 200°C auf H_2 ansprechen und dass das Ansprechverhalten von chemisch mit Pd-Nanopartikeln funktionalisierten SWNTs gegen H_2 (ΔR) ungefähr 43-mal stärker ist als das von SWNTs mit einer Pd-Sputterschicht.^[75b]

Rinzler und Mitarbeiter stellten einen H_2 -Sensor auf der Basis eines CNT-Films vor, dessen Detektionsgrenze bei Raumtemperatur bei 10 ppm lag, bei einer Leistungsaufnahme von nur 0.25 mW.^[76] Sie fanden, dass dünnere SWNT-Filme (7 nm anstatt 25 nm), die mit thermisch verdampftem Pd behandelt worden waren, ein (im Vergleich zur Sputterbeschichtung) besseres Ansprechverhalten auf H_2 zeigten. Die Gründe hierfür sind unklar – mögliche Ursachen könnten durch den Sputterprozess hervorgerufene Schäden sein oder die Tatsache, dass in den dünneren Filmen die SWNTs stärker mit Pd assoziiert sind. Dag et al.^[77] führten eine theoretische Studie zur Adsorption von H_2 auf reinen sowie auf Pt-dekorierten SWNTs durch, und später zeigten Kumar und Ramaprabhu,^[78] dass Pt-dekorierte MWNTs je nach Temperaturen auf H_2 -Konzentrationen bis 4% ansprechen. Über den Einfluss der elektrochemischen Abscheidungsparameter (Potential und Ladung) auf das Ansprechverhalten von Pd-SWNT-Sensoren auf ppm-Konzentrationen von H_2 berichte-

ten Mubeen et al.^[79] Wir fanden eine starkes Ansprechverhalten von elektrochemisch mit Pt, Pd und Rh dekorierten SWNTs auf H₂-Gas.^[58] Sun und Wang schließlich stellten mithilfe Pd-dekorierter SWNTs einen flexiblen Wasserstoffsensoren her (Abbildung 8B), dessen Empfindlichkeit im ppm-Bereich lag^[80] und der eine vollständige Rückkehr sowie eine exzellente Reproduzierbarkeit nach mehr als 1000 Zyklen aufwies. Abbildung 8C zeigt eine AFM-Aufnahme des Pd-dekorierten SWNT-Netzwerks, das als Sensorelement für H₂ sowie als Leitungs Kanal des Sensors dient.

Ding et al.^[81] präsentierten einen Sensor mit vertikal angeordneten CNTs, die in einem Al-Templat erzeugt wurden, und einer Top-Gate-Elektrode aus Pd (Abbildung 9), der zur

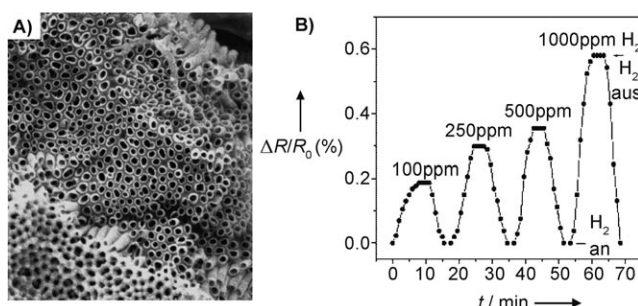


Abbildung 9. A) Ausgerichtetes CNT-Feld, das in einem Al-Templat synthetisiert wurde. B) Ansprechverhalten auf H₂, ausgedrückt als relative Änderung des Widerstands, $\Delta R/R_0$, bei einer Gate-Spannung von 0. Wiedergabe nach Lit. [81].

reversible Detektion von ppm-Konzentrationen von H₂ bei Raumtemperatur in der Lage ist. Einen völlig anderen Ansatz beschrieben Cusano et al.^[82] die einen Glasfasersensor zur H₂-Detektion bei kryogenen Temperaturen entwickelten. Ein solcher Sensor dient dazu, kryogen gekühltes H₂ in Raketentriebwerken zu überwachen. Ein Pd-dekorierter Sensor wäre hierzu ungeeignet, da Pd nicht in der Lage ist, H₂ bei sehr tiefen Temperaturen effektiv zu dissoziieren. Die Funktion des Glasfasersensors beruht darauf, dass eine H₂-Adsorption die Dicke, die dielektrische Konstante und den Reflexionsgrad des SWNT-Films modifiziert. Bei 113 K konnten H₂-Konzentrationen von 1–4 % detektiert werden.

CNT-Sensoren zur CH₄-Detektion sind weniger verbreitet, es existieren aber erwähnenswerte Studien zu diesem Thema. Zum Beispiel wurde berechnet, dass die Adsorption von CH₄ auf SWNTs mit einer Abgabe von etwa 0.025 Elektronen je adsorbiertem Molekül verbunden ist.^[26] Die experimentelle Bestätigung dieses Resultats hat sich jedoch als schwierig erwiesen.^[58] Lu et al.^[83] stellten einen CH₄-Sensor auf der Grundlage Pd-dekorierter SWNTs her, der 6–100 ppm CH₄ an Luft und bei Raumtemperatur detektieren konnte. Die Autoren diskutierten die Bildung eines schwach gebundenen Pd^{δ+}(CH₄)^{δ-}-Komplexes, der den Leitwert des Pd-SWNT-Netzwerks erhöhen würde. Das Fehlen von CNT-Sensoren zur Detektion von CH₄ ist ein Indiz dafür, dass weitere Untersuchungen zu den grundlegenden Wechselwirkungen zwischen CH₄ und funktionalisierten CNTs erforderlich sind.

2.3. CNT-Sensoren für Kohlenmonoxid (CO)

Eine genaue Messung der CO-Konzentration in der Umwelt ist wichtig, da CO als Gas bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht und fast alle Verbrennungsprozesse begleitet. Das farb- und geruchlose CO ist besonders gefährlich, weil es für den Menschen nicht wahrnehmbar und ab einer Konzentration über 12 % explosiv ist. Der TLV-Wert von CO liegt bei 25 ppm.^[21] Fahrzeugabgase sind eine Hauptquelle der CO-Emission, die zur Bildung von Smog beiträgt. Die führende Methode zur CO-Detektion sind Sensoren des MOS- und SE-Typs.^[22]

Theoretische^[24] und experimentelle^[34] Studien belegen, dass CO keine Ladungstransferprozesse mit reinen SWNTs eingeht. Matranga und Bockrath^[84] diskutierten allerdings, ob CO eine Wasserstoffbrücke zu Hydroxygruppen an der CNT-Oberfläche bildet, die infolge von Reinigungsschritten vorhanden sind, und so an die CNT adsorbiert. Weitere theoretische Studien ergaben, dass radial deformierte CNTs zur Entwicklung von CO-Sensoren genutzt werden könnten,^[85] ebenso wie CNTs, die mit Bor- und Stickstoffatomen^[86] oder Aluminiumatomen^[87] dotiert sind.

An Ladungstransfers mit reinen CNTs kann sich CO nicht beteiligen, es gibt aber Berichte über CNT-Sensoren, die auf anderen Detektionsmechanismen beruhen. So entwickelten Varghese et al.^[88] ein CNT-Bauelement, das CO über eine Kapazitätsänderung detektieren kann. Dieses Bauelement arbeitet zwar reversibel, allerdings berichten die Autoren nur über ein Ansprechverhalten in Gegenwart von 100 % CO. Chopra et al.^[89] beschrieben die Detektion von CO-Gas über Änderungen der Resonanzfrequenz eines CNT-Films. Das Arbeitsprinzip solcher Sensoren beruht auf der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Substrats infolge der Adsorption des Gases. Die theoretische CO-Detektionsgrenze liegt hier im ppb-Bereich.^[90] Wana et al.^[91] untersuchten einen mit PANI funktionalisierten CNT-Sensor, der ein reversibles Ansprechverhalten auf 100–500 ppm CO zeigte, und sie wiesen nach, dass funktionalisierte CNTs mit hoher Empfindlichkeit auf CO ansprechen können. Dies zeigten auch Bittencourt et al.,^[62] deren mit CNTs imprägnierte WO₃-Filme eine Detektion von 10 ppm CO ermöglichten. Weiterhin ergab sich mit Pt- und Rh-dekorierten SWNTs ein starkes Ansprechverhalten ($\Delta G/G_0 \geq 0.7$) auf 2500 ppm CO-Gas.^[58]

2.4. CNT-Sensoren für Schwefeldioxid (SO₂) und Schwefelwasserstoff (H₂S)

Die genaue Detektion von SO₂ und H₂S ist aus Umweltschutz- und Sicherheitsgründen von Bedeutung. SO₂ ist ein reaktives Gas, das hauptsächlich durch menschliche Tätigkeit, z. B. bei der Kohleverbrennung und Erdölraffination, freigesetzt wird. SO₂ ist mitverantwortlich für sauren Regen, deshalb umweltschädlich und kann Atemprobleme auslösen. Sein TLV-Wert liegt bei 2 ppm.^[21] H₂S ist wegen seiner Entflammbarkeit und Toxizität gefährlich. Die untere Explosionsgrenze (UEG) von H₂S ist 4 %, und der TLV-Wert beträgt 10 ppm.^[21] Die Anreicherung von H₂S-Emissionen ist ein ernstes Problem beim Betrieb von Erdölraffinerien und

Koksöfen. Für die Detektion dieser beiden Schwefelgase verwendet man heute hauptsächlich MOS- und SE-Sensoren.^[22]

Es wurde experimentell gezeigt, dass SO₂ auf reinen CNTs adsorbiert wird,^[92] mit einer ähnlichen Wirkung wie beim NO₂.^[37,41] In der Literatur gibt es aber nur wenige Berichte über CNT-Sensoren für dieses Gas. Über das interessante Ansprechverhalten eines CNT-Bauelements auf SO₂ berichteten Suehiro et al.^[93] Der SO₂-Analyt agierte wie ein Elektronendonator, die Ursache für dieses Verhalten konnte aber nicht geklärt werden. Mithilfe Pd-dekorierter SWNTs gelang es uns, H₂S in der Luft noch in einer Konzentration von 50 ppm zu detektieren.^[58] Das Fehlen von Berichten über die Entwicklung von CNT-Sensoren für die Detektion von SO₂ und H₂S ist ein Hinweis darauf, dass die Wechselwirkungen zwischen CNTs mit diesen Analytgasen noch einer tiefergehenden Untersuchung bedürfen.

2.5. CNT-Sensoren für Sauerstoff (O₂)

Festelektrolytsensoren sind als kommerzielle Sauerstoffsensoren sehr erfolgreich,^[22] insbesondere bei der Überwachung der Sauerstoffkonzentration in Fahrzeugabgasen. Diese Sensortypen zeichnen sich durch ihre hervorragende Langlebigkeit unter hohen Betriebstemperaturen aus, sie sprechen allerdings auch auf andere oxidierende Gase an. Ein Nachteil von CNT-Sensoren ist ihre zurzeit noch fehlende Eignung als Sauerstoffsensoren. Von Zettl und Mitarbeitern wurde gezeigt, dass der Sauerstoff die physikalischen Eigenschaften der CNTs drastisch beeinflusst.^[94,95] Es wird aber diskutiert, auf welche Weise genau die CNT-Bauelemente mit dem O₂-Gas wechselwirken. Zum Beispiel berichteten Avouris und Mitarbeiter, dass das Ansprechverhalten des Bauelements auf O₂ von der Wechselwirkung an der Grenzfläche SWNT-Metallkontakt bestimmt wird, was mit einer Modifikation der Schottky-Barriere des Bauelements verbunden ist.^[96] Die Debatte dauert an, weil einige experimentelle Befunde nahelegen, dass die O₂-Adsorption die elektronische Struktur der CNT beeinflusst,^[37,94,97] und weil theoretische Behandlungen dieses Systems zu unterschiedlichen Adsorptionsenergien und unterschiedlichen Vorhersagen hinsichtlich des Ladungstransfers kamen.^[24,26,98] Ungeachtet der Kontroverse darüber, auf welche Weise die O₂-Adsorption die elektronische Struktur der CNT beeinflusst, zeigen solide experimentelle Befunde, dass die O₂-Desorption bei Raumtemperatur, selbst unter Hochvakuum, für eine Sensoranwendung viel zu langsam vonstatten geht.^[94,95,97] Zwar gelang es jüngst, die Desorption von O₂ bei Raumtemperatur auf einige hundert Sekunden zu verbessern,^[99] aber da für diese Technik immer noch ein Vakuumsystem gebraucht wurde, ist sie für ein realistisches Sensordesign ungeeignet. Chopra verwendete eine auf einem dünnen CNT-Film basierende Anordnung, die mit akustischen Oberflächenwellen (SAW) arbeitet, und O₂ konnte anhand von Verschiebungen der Eigenfrequenz detektiert werden. Die Ansprechzeit (die Zeit vom Einbringen der Probe bis zur Stabilisierung des Signals) betrug etwa 10 Minuten, die Detektion war aber nicht chemisch selektiv.^[89] Es ist offensicht-

lich, dass die Entwicklung eines praktikablen CNT-basierten Feststoffsensors für O₂ noch beträchtlicher Forschungsanstrengungen bedarf.

2.6. CNT-Sensorfelder

Tabelle 1 gibt einen Überblick über Gase, die mit CNT-Sensoren bereits erfolgreich detektiert wurden. Ein Problem aller Feststoffsensoren, einschließlich der CNT-Typen, ist ihre mangelnde Analytselektivität. Ein interessanter Lösungsansatz für dieses Problem sind Sensorfelder, die aus einer Vielzahl von Sensorelementen bestehen, die jeweils mit einem bestimmten Material dekoriert sind. Das kombinierte Ansprechverhalten der Sensorelemente erstellt ein für den Analyten spezifisches „Reaktionsmuster“, das für eine sehr hohe Selektivität sorgt. Wir haben dieses Konzept für die Detektion verschiedener gasförmiger Analyte verwirklicht und verwendeten dafür NTFET-Bauelemente, die mit Metall dekoriert worden waren.^[58] Abbildung 10A zeigt das individuelle Ansprechverhalten metalldekoriierter NTFET-Bauelemente in unserem Sensorfeld. Obgleich keines der Metalle eine vollständige Selektivität für einen bestimmten Analyten hat, kann das kombinierte Ansprechverhalten ein analytspezifisches Muster ergeben, das wir zur Erkennung von NO₂, NH₃, H₂, CO und H₂S genutzt haben. Abbildung 10B zeigt ein optisches Bild sowie Rasterelektronenmikroskopie-(SEM)-Aufnahmen mehrerer metalldekoriierter NTFETs. Abbildung 10C gibt eine Hauptkomponentenanalyse der Reaktion des Sensorfeldes auf verschiedene Analyte wieder. Es ist zu erkennen, dass man für jeden Analyt ein spezifisches Muster im 3D-Raum erhält, sodass das Sensorfeld in der Lage ist, einzelne Analyten voneinander zu unterscheiden. Wir haben jüngst demonstriert, dass der Ladungstransfer zwischen den metalldekorierten CNT-Bauelementen und den Gasmolekülen von den Potentialbarrieren an der Grenzfläche CNT-Metallnanopartikel abhängt.^[100] Dies gibt einen Hinweis auf den möglichen Mechanismus des Ansprechverhaltens von CNT-Sensorfeldern.

Lu et al.^[59] haben über ein Sensorfeld aus 32 Sensorelementen berichtet, das zwischen NO₂, HCN, HCl, Cl₂, Aceton und Benzol unterscheiden kann. Hier fanden auch reine CNTs sowie polymer- oder metalldekorierte Typen Verwendung. Die CNT-Technologie hat großes Potenzial für den Entwurf von Sensorfeldern, weil die von Natur aus geringen Abmessungen der Nanoröhren die Einbeziehung einer Vielzahl funktionalisierter CNT-Sensorelemente erlaubt, was spezifische Reaktionen auf zahlreiche Spezies ermöglichen wird.

2.7. Vergleich mit anderen modernen Methoden – Vorteile und Schwierigkeiten auf dem Weg zu CNT-Sensoren

Was die oben diskutierten Analytgasen betrifft, wird der kommerzielle Markt zurzeit von MOS- und SE-Gassensoren beherrscht. Die Gründe für den Erfolg dieser beiden Sensortypen sind ihre relativ billige Herstellung, ihre hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit und die Möglichkeit, ppm-

Tabelle 1: Überblick über CNT-Sensoren für verschiedene Analytgasen mit Angabe der Detektionsgrenze.

| Analyt | CNT-Material/Methode | Detektionsgrenze | Literatur |
|------------------|--|------------------------------|---------------------------------------|
| NO ₂ | Berechnung | N/A | [24–26, 29–33] |
| | reine CNTs | 10 ppb ^[a] [34] | [23, 34, 35, 37–41, 43–46, 50, 52–54] |
| | vertikal ausgerichtete CNTs | 25 ppb | [57] |
| | metalldekorierte CNTs | 100 ppb ^[a] [60] | [58–60] |
| | Metalloxid-dekorierte CNTs | 500 ppb ^[62] | [61, 62] |
| | polymerbeschichtete CNTs | 100 ppt ^[67] | [65, 67] |
| NH ₃ | Berechnung | N/A | [25, 26, 28] |
| | reine CNTs | 5 ppm ^[51] | [23, 36, 37, 42, 47–49, 51–54] |
| | vertikal ausgerichtete CNTs | 5 ppm ^[a] | [57] |
| | CNT-Kondensator | N/A | [55] |
| | CNT-Schwingkreissensor | ca. 10 ppm | [56] |
| | metalldekorierte CNTs | 5 ppm ^[a] [60] | [58–60] |
| | Metalloxid-dekorierte CNTs | 5 ppm ^[a] [63] | [62, 63] |
| | polymerbeschichtete CNTs | 100 ppb ^[65] | [64–68] |
| | atomar dotierte CNTs | ca. 1 % ^[a] | [71] |
| H ₂ | Pd-dekorierte CNTs | 10 ppm ^[a] [76] | [58, 73–76, 79, 80] |
| | Pt-dekorierte CNTs | 0.4 % ^[a] [58] | [58, 77, 78] |
| | vertikal ausgerichtete CNTs | 100 ppm | [81] |
| | kryogen gekühlter optischer CNT-Fühler | 4 % ^[a] | [82] |
| CH ₄ | Berechnung | N/A | [26] |
| | metalldekorierte CNTs | 6 ppm ^[83] | [58, 83] |
| CO | Berechnung | N/A | [24] |
| | reine CNTs | 100 ppm ^[a] [34] | [34, 84] |
| | metalldekorierte CNTs | 2500 ppm ^[a] [58] | [58] |
| | Metalloxid-dekorierte CNTs | 10 ppm ^[a] | [62] |
| | radial deformierte CNTs | N/A | [85] |
| | atomar dotierte CNTs | N/A | [86, 87] |
| | CNT-Kondensator | N/A | [88] |
| | CNT-Schwingkreissensor | 1500 ppm ^[a] [90] | [89, 90] |
| | polymerbeschichtete CNTs | 167 ppm ^[a] | [91] |
| SO ₂ | reine CNTs | 10 ppm ^[a] [93] | [37, 41, 92, 93] |
| H ₂ S | Metalloxid-dekorierte CNTs | 50 ppm ^[a] | [58] |
| O ₂ | Berechnung | N/A | [24, 26, 98] |
| | reine CNTs | N/A | [37, 94–97, 99] |
| | CNT-SAW-Sensor | 1500 ppm ^[a] [90] | [89, 90] |

[a] Sofern in der Originalarbeit die Detektionsgrenze des Sensors nicht explizit angegeben ist, ist die niedrigste getestete Analytkonzentration aufgeführt. [b] Bei dieser Gruppe von Gasen wird der Markt von Sensoren des MOS- und SE-Typs dominiert, deren typische Detektionsgrenzen im ppm-Bereich liegen.

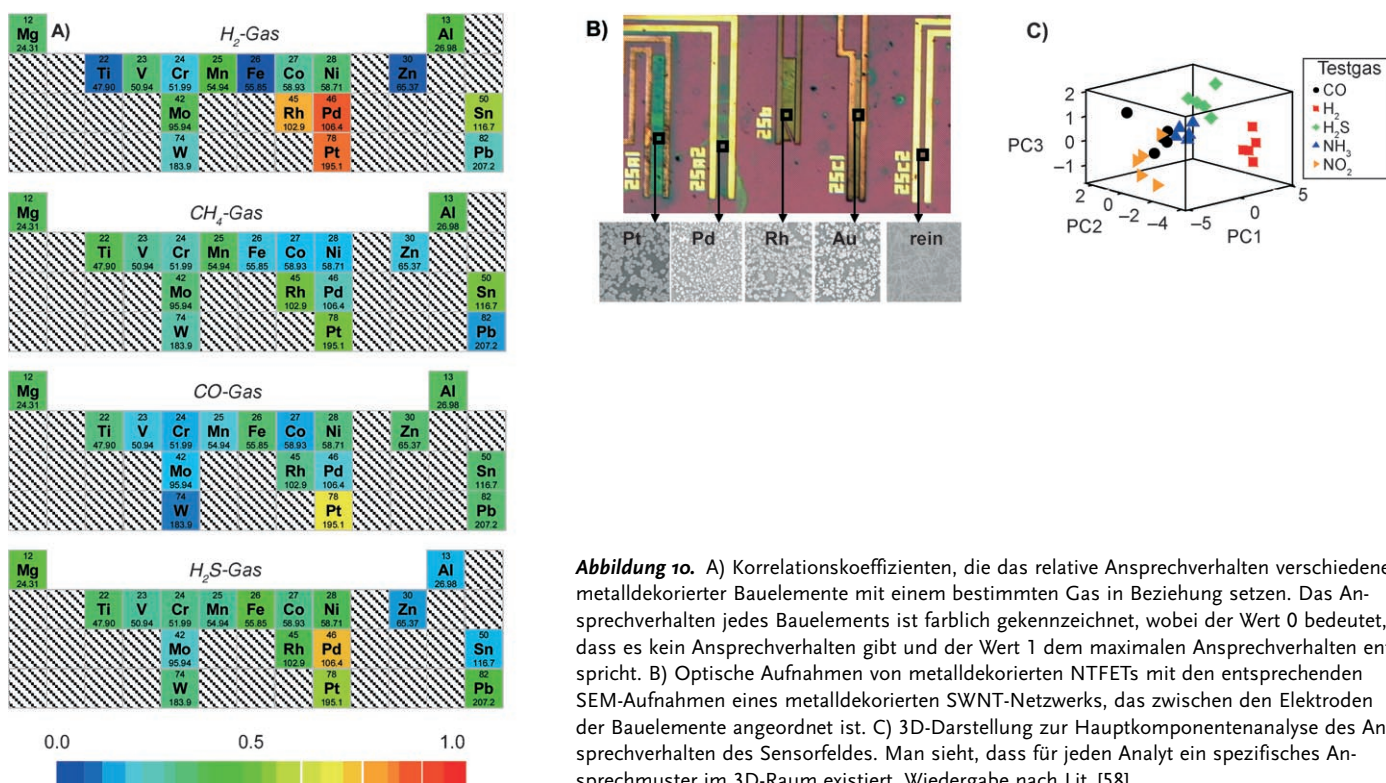
Konzentrationen gasförmiger Analyte bei hohen Temperaturen zu detektieren. Der MOS-Sensor ist leicht transportierbar, stabil, langlebig und hat eine kurze Reaktionszeit – er hat aber auch den Nachteil einer geringen Selektivität für Analytspezies. SE-Sensoren haben eine bessere Selektivität, sind aber weniger stabil und langlebig, ihre Reaktionszeit kann lang sein, und sie sind für transportable Bauelemente wenig geeignet.^[22] Die Grundlagen und der Betrieb von MOS- und SE-Sensoren wurden in der Literatur umfassend behandelt,^[22] und sie werden hier nur zu Vergleichszwecken erwähnt.

Ein Hauptunterschied zwischen den heutigen MOS- und SE-Sensoren und den CNT-Sensoren ist die Betriebstempe-

ratur. MOS- und SE-Sensoren arbeiten oft bei Temperaturen von einigen 100 bis über 1000 °C, während CNT-Sensoren tatsächlich bei Raumtemperatur arbeiten. Dies ist aus zwei Gründen vorteilhaft: Erstens bietet es einen Sicherheitsvorteil wegen des geringeren Explosionsrisikos in Gegenwart brennbarer Gase. Zum Beispiel benötigen typische MOS-Sensoren für die Detektion brennbarer Gase ein explosionsssicheres Gehäuse, da von den Heizelementen des Bauelements eine potenzielle Funkengefahr ausgeht. Zweitens sind CNT-Sensoren weniger empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen als MOS- und SE-Sensoren. Ist ein MOS- oder SE-Sensor einem leichten Luftzug ausgesetzt – eine geöffnete Tür oder eine Klimaanlage genügen –, so verändert sich der temperaturabhängige Widerstand des Bauelements.^[22] Dies ist insbesondere bei sehr kleinen Sensoren problematisch, bei denen über die Heiz- und Abfragedrähte ein Wärmeverlust auftreten kann. Ein anderes großes Problem sowohl bei MOS- als auch bei SE-Sensoren ist die Materialalterung nach langen Betriebszeiten bei höherer Temperatur. Mögliche Folgen sind Veränderungen der Oberflächenstruktur und die irreversible Bindung von Analytmolekülen, was zu einem Drift des Sensorwiderstands führen kann und die Lebenszeit des Sensors begrenzt.^[22] Bei SE-Sensoren tritt bei hohen Temperaturen das Problem erhöhter elektronischer Leitfähigkeit als eine potenzielle Fehlerquelle auf.^[22] Außerdem erfordern MOS- und SE-Sensoren eine ununterbrochene Energiezufuhr. Wird diese unterbrochen, produziert das Bauelement solange falsch positive Diagnosen bis wieder die optimale Betriebstemperatur erreicht ist. CNT-Sensoren ermöglichen einen sehr sicheren Raumtemperaturbetrieb in Umgebungen mit brennbaren Gasen, sie sind wenig anfällig gegen geringe Temperaturschwankungen und thermisch verursachte

Drifts, und ihr Energieverbrauch ist niedriger.

Ein Nachteil des Raumtemperaturbetriebs sind mögliche Störungen durch die Luftfeuchtigkeit. CNT-Bauelemente sind anfällig für H₂O-Dampf, wobei der genaue Einfluss auf die elektronische Struktur noch diskutiert wird. Postuliert wurden die Elektronenabgabe an die CNT,^[101] die Bildung von Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffdefektplätzen auf der CNT^[102] und die Einführung von Ladungsfallen auf der CNT infolge einer direkten H₂O-Adsorption und/oder der Wechselwirkung mit dem benachbarten SiO₂-Substrat.^[103] Mehrere Forschungsgruppen haben das Ansprechverhalten auf H₂O genutzt, um Feuchtesensoren auf der Basis von reinen CNTs,^[104] LiClO₄-dotierten CNTs,^[105] polymerfunktionali-



sierten CNTs,^[106] CNT-Biomolekül-Komplexen^[107] und CNT-basierten Kondensator-,^[108] Feldionisations-^[109] und Quarzmikrowaage(QCM)-Sensoren^[110] zu entwickeln. Beim Entwurf von Sensorarchitekturen mit CNT-Elementen ist dieses Ansprechverhalten auf Wasser stets eine technische Herausforderung.

Da noch keine Studien über die Eignung von CNT-Sensoren für den Dauerbetrieb bei erhöhten Temperaturen vorliegen, lässt sich wenig über ihr Anwendungspotenzial in Fahrzeugen und industriellen Prozessen sagen. Der Betrieb bei Raumtemperatur und der geringe Energieverbrauch lassen auf Anwendungsmöglichkeiten im Sicherheitsbereich und für Sensornetzwerke schließen. So können CNTs einfach in mikroskalige elektronische Einheiten integriert werden, was zur Herstellung winziger Sensorbauelemente für eine transportable, körpertragbare Sensortechnik führen kann. Durch den geringen Energieverbrauch solcher Bauelemente ergibt sich eine beim heutigen Stand der Batterietechnik verlängerte Lebensdauer des Sensors. Aus der Verbindung mit drahtloser Technik könnten komplette Sensornetzwerke hervorgehen, die zur Überwachung ganzer Strukturen auf potenziell gefährliche Analyte dienen können.

3. Medizinische Sensoren

Die medizinische Diagnostik erfolgt normalerweise mit Laborgeräten, es gibt aber auch einige Anwendungsmöglichkeiten für transportable diagnostische Einheiten. Solche transportablen Sensoren erreichen zwar nicht die Empfindlichkeiten der routinemäßig eingesetzten GC-MS-, spektroskopischen oder anderen Methoden, sie sind aber ein

schnelles und genaues Hilfsmittel für Erstversorger, die den Zustand eines Patienten zu untersuchen haben. Wegen ihrer extrem guten Umgebungsempfindlichkeit und ihrer möglichen Integration in sehr kleine elektronische Apparate mit geringem Energieverbrauch eignen sich CNTs besonders gut für die Entwicklung transportabler medizinischer Diagnostikwerkzeuge für die Erstversorgung.

3.1. CNT-Sensoren für Kohlendioxid (CO₂)

Die Überwachung von CO₂-Konzentrationen ist aus medizinischen und Sicherheitsgründen wichtig, da CO₂-Konzentrationen über 5% giftig sind. Zur Messung der CO₂-Konzentration in der Atemluft des Menschen (Kapnographie) werden heute nichtdispersive Infrarot(NDIR)-Sensoren eingesetzt.^[111] Die Vorteile der NDIR-Sensoren sind ihre außerordentliche Langzeitstabilität, ihre Genauigkeit und ihr geringer Energieverbrauch. Die Messung einer starken CO₂-Absorptionswellenlänge reduziert Interferenzen, und dieser Sensortyp kann CO₂-Konzentrationen im ppm-Bereich leicht messen.^[112a] Die Technik gehört zum Teil schon zur Grundausrüstung in der Erstversorgung,^[112b] einer flächendeckenden Verbreitung stehen aber die relativ hohen Kosten im Wege.

Wie Zhao et al.^[26] berichteten, sollte die CO₂-Adsorption zu einem Nettotransfer von ungefähr 0.015 Elektronen pro adsorbiertem Molekül auf die CNT führen, was experimentell aber noch nicht bestätigt wurde. Varghese et al.^[88] stellten bei ihren impedanzbasierten CNT-Gassensoren eine Kreuzempfindlichkeit für CO₂ fest, wobei die untere Detektionsgrenze bei etwa 10% CO₂ (10⁵ ppm) lag. Ong et al.^[55,113] berichten

über einen drahtlosen passiven CNT-Gassensor, der für CO_2 empfindlich ist. Durch das Platzieren einer dünnen Schicht eines CNT- SiO_2 -Gemischs auf einem planaren LC-Schwingkreis ließ sich die CO_2 -Konzentrationsänderung anhand der Änderung der Dielektrizitätskonstante des CNT-Gemischs beobachten. Diese Anordnung gestattete die Messung von CO_2 -Konzentrationen zwischen 0 und 100 % bei einer Reaktionszeit von etwa 45 Sekunden, wobei die relative Feuchte und die Temperatur variiert wurden. Weiterhin gelangen Zribi et al.^[89b] mit einem Resonatorfrequenzsensor auf CNT-Basis genaue Messungen von CO_2 -Konzentrationen zwischen 0 % und 15 %. Bei diesem Sensordesign war die untere Detektionsgrenze etwa 1 % CO_2 (10000 ppm).

Wir konnten zeigen, dass NTFETs, die mit einer Polymermatrix aus PEI und Stärke funktionalisiert waren, eine exzellente Empfindlichkeit für CO_2 haben.^[114] Bei CO_2 -Exposition ergab sich eine reversible Abnahme des Leitwerts, die linear mit der CO_2 -Konzentration verlief. Wir folgerten daraus, dass das Ansprechverhalten auf einer Kombination zweier Mechanismen beruht: 1) Reaktion des CO_2 mit dem Polymergemisch, die den elektronenabgebenden Charakter der PEI-Komponente modifiziert; 2) Strukturveränderungen im Stärkekompex, die auf der SWNT zu einer vermehrten Ladungsstreuung führen. Das Ansprechverhalten der Baueinheit auf CO_2 ist mit einem dynamischen Betriebsbereich zwischen 500 ppm und 10 % CO_2 an Luft sehr gut. Allerdings spricht PEI auch auf andere saure Gasen an, speziell auf NO_2 und SO_2 , was zu Kreuzempfindlichkeiten führen kann.

3.2. CNT-Sensoren für Stickoxid (NO)

Bestimmte Leiden wie die Alzheimer-Krankheit oder Asthma gehen mit Veränderungen des NO-Spiegels einher, sodass die Detektion von NO in Patienten von großer Bedeutung für die Diagnostik und Überwachung dieser Krankheiten ist.^[115] Die Standardmethode zur NO-Detektion in der Atemluft von Patienten ist eine Chemilumineszenztechnik,^[116] die mit einer Detektionsgrenze von 300 ppt zwar außerordentlich empfindlich ist, aber große und teure Apparate und diverse Hilfsinstrumente wie Vakuumpumpen und einen Ozongenerator verlangt.

Long und Yang berichteten, dass CNTs in Gegenwart von O_2 Stickoxide einschließlich NO adsorbieren.^[92] Mit der Fähigkeit zur Adsorption der medizinisch relevanten NO-Spezies in Gegenwart von O_2 wäre eine Voraussetzung für den Bau eines medizinischen Sensors gegeben, doch die Literatur enthält nur wenige Studien über CNT-NO-Wechselwirkungen. Wir haben beobachtet, dass reine SWNT-Netzwerke nur wenig auf NO-Gas ansprechen, nach Dekorierung mit Metallnanopartikeln (Pt, Pd, Au, Ag) ergaben sich aber einzigartige elektronische Charakteristiken unter NO-Atmosphäre.^[100] Liang et al.^[61] berichteten über die Kreuzempfindlichkeit ihres Sensors auf CNT- SnO_2 -Basis für NO. Das Prinzip dieses Bauelements ist in Abbildung 11 A gezeigt. Das CNT- SnO_2 -Komposit wurde durch Drop-Casting auf ein zylindrisches Keramikrohr mit internem Heizelement aufgebracht. Das Bauelement detektierte bei 300 °C NO-Konzentrationen von 2–50 ppm (Abbildung 11 B).

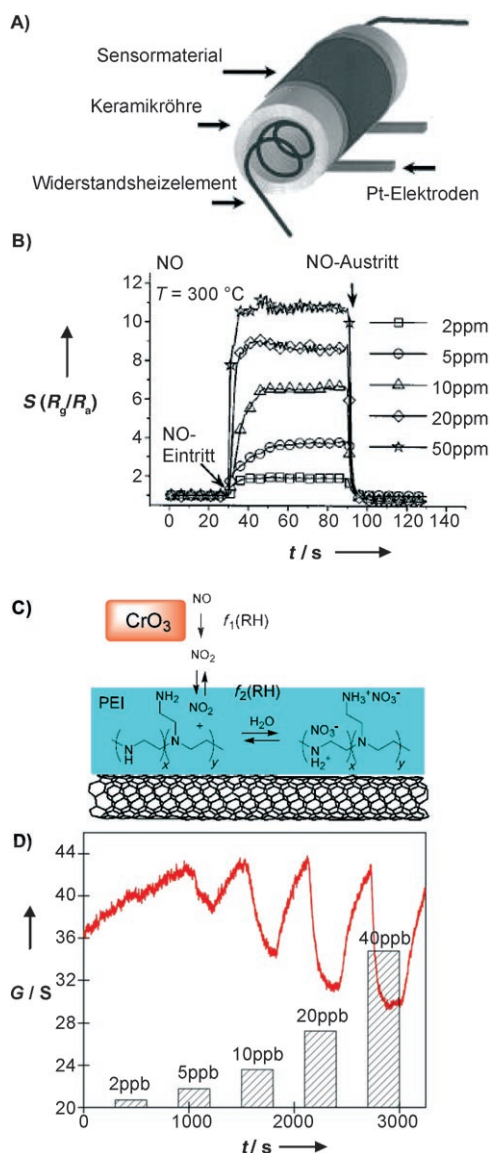


Abbildung 11. A) Sensoraufbau mit einem CNT- SnO_2 -Komposit als Mantel um einen keramischen Zylinder mit internem Widerstandsheizelement. B) Ansprechverhalten des Sensors auf NO-Gas bei 300 °C, dargestellt als relative Änderung des Widerstands bei Gasexposition (R_g) gegen den Widerstand an Luft (R_a). Wiedergabe nach Lit. [61]. C) Mechanistisches Prinzip für die Umsetzung von NO zu NO_2 mithilfe eines CrO_3 -Konverters und die Detektion mit PEI-beschichteten SWNTs. D) Ansprechverhalten der PEI-beschichteten SWNTs auf NO-Gas unter N_2 mit einer Detektionsgrenze von 5 ppb. Wiedergabe nach Lit. [117].

Schließlich wurde von uns ein NO-Sensor auf der Basis PEI-funktionalisierter SWNT-Netzwerke für die Asthmadiagnose entwickelt, der unter simulierten Atembedingungen NO-Gas detektieren kann.^[117] Die Funktion dieses Sensors beruht darauf, dass NO mit einem CrO_3 -Konverter zu NO_2 oxidiert und das erhaltene NO_2 anschließend mit der PEI-Schicht auf dem SWNT-Netzwerk zur Reaktion gebracht wird (Abbildung 11 C). Dabei konnte eine Konzentration von 5 ppb an umgesetztem NO in reinem N_2 detektiert werden

(Abbildung 11 D), und mithilfe eines Ascarit-Wäschers zur Entfernung von CO_2 wurden im simulierten Atem 15 ppb NO detektiert – eine realistische Voraussetzung für die Detektion von ausgeatmetem NO für die Asthmadiagnostik.

3.3. CNT-Sensoren für Ethanol (EtOH)

Die EtOH-Detektion ist eine wichtige Maßnahme im Bereich der Strafverfolgung zur raschen Bestimmung von Alkoholkonzentrationen. Die gebräuchlichste Analysetechnik für Alkoholtestgeräte beruht auf der Redoxchemie zwischen EtOH und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mit einer unteren Detektionsgrenze bei einem Blutalkoholgehalt von 0.001 %.^[118] Es existieren auch Methoden auf der Grundlage der IR-Extinktion von EtOH,^[119] die ähnliche Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit haben wie die NDIR-Sensoren für CO_2 . NDIR-Sensoren können EtOH-Konzentrationen im Blut bis 0.0049 % nachweisen, was unter den zulässigen Grenzwerten der meisten Länder liegt. Der komplizierte und teure Aufbau schränkt die Verbreitung dieser optischen Sensoren allerdings ein.

Als erste haben Iijima und Mitarbeiter über die Adsorption von Alkoholdämpfen an SWNTs berichtet.^[120] Sie führten aus, dass im Zuge von Reinigungsprozessen die Porosität und die Zahl der Sauerstoffstellen der SWNTs erhöht wurden, woraus eine deutlich gesteigerte Adsorption von MeOH und EtOH an der SWNT-Seitenwand bei 303 K resultierte. Someya et al.^[121] verwendeten aus isolierten SWNTs aufgebaute NTFETs und konnten EtOH-Konzentrationen bis etwa 300 ppm feststellen. Eine Exposition des Bauelements gegen reine Alkoholdämpfe ergab eine deutliche Abnahme des Leitwertes, die über 55 einzelne Läufe reproduziert werden konnte. Die Autoren führten das Ansprechverhalten des Bauelements darauf zurück, dass der Alkohol entweder die SWNT dotiert oder mit dem SiO_2 -Substrat wechselwirkt und in Ladungsfallen eingefangen wird. Es wurde angemerkt, dass beide Mechanismen dazu führen, dass die Schottky-Barriere des Bauelements an der Kontaktstelle SWNT–Metall indirekt modifiziert wird, und die Autoren schlugen weitere Untersuchungen vor, um das Ansprechverhalten dieses Bauelements besser verstehen zu können.

In Studien zur Kreuzempfindlichkeit von CNT-Filmen bezüglich unterschiedlicher Gase und Dämpfe fanden Cantalini et al.^[122] ein beträchtliches Ansprechverhalten ihres Bauelements auf 500 ppm EtOH bei 165 °C unter trockenem N_2 und bei 80 % relativer Feuchte. Penza et al.^[123] entwickelten einen SAW-Sensor, der durch Sprühkompaktieren von CNT-Lösungen auf Quarzsubstraten und anschließendes Beschichten mit SiO_2 hergestellt wurde. Die EtOH-Konzentration wurde anhand der Veränderungen der Eigenfrequenz des Bauelements bei der Adsorption des Analyten gemessen. Die Autoren postulierten eine theoretische Detektionsgrenze bei Raumtemperatur von 1.3 ppm EtOH, die experimentell erreichte Grenze war aber 3.9 ppm.

Villalpando-Páez et al.^[71] beschrieben vertikal ausgerichtete, mit Stickstoff dotierte CNTs, die ein starkes, aber dennoch reversibles Ansprechverhalten auf EtOH mit einer

Reaktionszeit von weniger als einer Sekunde zeigten. Wei et al.^[124] entwickelten ebenfalls vertikal ausgerichtete CNT-Poly(vinylacetat)-Filme, die reversibel auf EtOH und MeOH ansprachen. Ein interessanter Befund war, dass sich die Selektivität des Sensors gegenüber bestimmten Dämpfen durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Polymergemischs modifizieren ließ. Penza et al.^[125] beschrieben eine Reihe von CNT-Sensoren für die Detektion von EtOH, MeOH und verschiedenen organischen Dämpfen, die auf Änderungen der Eigenfrequenz und des Reflexionsgrades infolge der Analyt-Adsorption beruhen. Die Anwendung dieses kombinierten Detektionsprinzips zur Entwicklung von Multisignalgeber- und Multisensorfeldern für die Analyse komplizierter chemischer Proben wurde vorgeschlagen. Liang et al.^[61] entwickelten SnO_2 -beschichtete CNT-Bauelemente mit einer Empfindlichkeit gegenüber EtOH von 10–1000 ppm. Wisitsoraat et al.^[126a] fanden, dass Empfindlichkeit und Reaktionszeit von SnO_2 -Filmen deutlich stiegen, wenn CNTs in die Filme eingebracht wurden. Liu et al.^[126b] beschrieben SnO_2 -dekorierte MWNTs mit einer Empfindlichkeit für EtOH und Flüssiggas. Chen et al.^[127] berichteten über reversible, langzeitstabile CNT- SnO_2 -Nanostrukturen des Kern-Schale-Typs, die bei 300 °C auf Dämpfe mit 10 ppm EtOH ansprachen.

3.4. CNT-Sensoren für organische Dämpfe

Pauling et al. berichteten 1971, dass in der Ausatemluft des Menschen hunderte organischer Dämpfe enthalten sind.^[128] Gordon et al.^[129] haben später aufgezeigt, dass es möglich ist, Patienten mit Lungenkrebs anhand solcher Dämpfe zu identifizieren. Weiterhin können bestimmte in der Ausatemluft enthaltene organische Dämpfe Symptome für andere Leiden wie Diabetes, Schlafapnoe, Infektionen, Sichelzellenanämie, Asthma, Brustkrebs, chronisch obstruktive Lungenkrankheit, verschiedene Lebererkrankungen, Nierenversagen und Mukoviszidose sein.^[130]

Santhanam et al.^[131] entwickelten einen chemischen Dampfsensor zur Detektion verschiedener Chlormethanderivate auf der Basis von CNTs, die mit Poly(3-methylthiophen) funktionalisiert waren. Interessanterweise sprach der Sensor nicht auf CH_4 , Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd, THF, MeOH oder EtOH an. Als Erklärung für diese Selektivität wurde angeführt, dass sich die Elektronenakzeptorwirkung des Polymers auf halogenierte Spezies beschränkt. Wie bereits erwähnt, spricht der von Penza et al.^[125] vorgestellte kombinierte Resonator/optische CNT-Sensor auf verschiedene organische Dämpfe wie Isopropylalkohol, Aceton, Ethylacetat und Toluol an. Wei et al.^[124] zeigten, dass vertikal ausgerichtete CNT-Poly(vinylacetat)-Filme ein reversibles Ansprechverhalten auf Hexan, THF, Cyclohexan, Aceton, CHCl_3 , Ethylacetat, MeOH, Toluol, DMF und CCl_4 aufweisen.

Laut einem Bericht von Ma et al.^[132] zeigten Polyanilin-CNT-Komposite bei Raumtemperatur ein schnelles und reversibles Ansprechverhalten auf Trimethylamin, Triethylamin, NH_3 und HCl. Die Autoren beschrieben einen Sensormechanismus, demzufolge es zur Protonierung oder De-

protonierung des Polyanilinpolymers kommt, was bei Exposition gegenüber dem Dampf zu einer Zu- bzw. Abnahme der gemessenen Stromstärke führt. Mit steigendem CNT-Anteil im Polymerkomposit sank die Empfindlichkeit gegenüber Trimethylamindämpfen, was mit der starken elektronischen Wechselwirkung zwischen der CNT und dem Polyanilin begründet wurde, welche die Polymerleitfähigkeit erhöht, aber die Gesamtempfindlichkeit des Komposits herabsetzt. Sánchez et al.^[133] berichteten über kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchungen an einem Sensor bestehend aus CNTs, die in eine TiO₂-Matrix eingebettet waren. Der Sensor zeigte bei Raumtemperatur ein schnelles Ansprechverhalten auf Acetondampf und NH₃ sowie eine schnelle Erholung. Die TiO₂-CNT-Komposite hatten eine verbesserte Empfindlichkeit und verhielten sich bei Exposition gegenüber Aceton und NH₃ interessanterweise als n-Halbleiter. Die Autoren erklärten das Ansprechverhalten auf Aceton mit der Bildung eines negativ geladenen Ions am TiO₂-Cluster. Der Mechanismus der NH₃-Detektion und das Verhalten als n-Halbleiter konnten indes nicht geklärt werden. Schließlich legt eine theoretische Studie von Wang et al.^[134] nahe, dass Bor-dotierte SWNTs zu Bauelementen mit einer Empfindlichkeit für Formaldehyd führen könnten. Rechnungen ergaben, dass die Adsorption von Formaldehyd an der reinen SWNT mit der Abgabe von 0.021–0.039 Elektronen verbunden ist, während bei der Adsorption auf Bor-dotierten SWNTs die Elektronenabgabe auf 0.121 Elektronen ansteigt. Derartige dotierte SWNTs wurden für Anwendungen in medizinischen Sensoren mit hoher inhärenter Empfindlichkeit für Formaldehyddampf vorgeschlagen.

3.5. Vergleich mit anderen modernen Methoden – Vor- und Nachteile von CNT-Sensoren

In Krankenhäusern wird die Analyse medizinisch relevanter Gase und Dämpfe heute üblicherweise mit GC-MS, MOS-Festkörpersensoren, spektroskopischen oder elektrochemischen Techniken durchgeführt.^[22,135] Mit Ausnahme der Atemanalyse auf EtOH-Konzentrationen und der optischen Bestimmung des O₂-Gehalts im Blut^[22] verlangen diese Techniken eine große, teure und hochentwickelte Ausrüstung. Wegen der geringen Analytkonzentrationen (ppt bis ppb) schaltet man den klinischen diagnostischen Techniken für die Analyse von Atemluftkomponenten normalerweise eine Vorkonzentration der Probe vor.^[135] Das verlangsamt zwar die Diagnose, ermöglicht aber eine extrem empfindliche und selektive Analyse. Die CNT-Technologie ist von Natur aus für eine Miniaturisierung geeignet und käme im medizinischen Bereich für preiswerte Einwegsensoren in Frage. Solche Bauelemente wären für klinische Routineuntersuchungen, medizinische „Take-Home“-Tests oder portable Geräte für die Ersthelferdiagnostik geeignet.

Tabelle 2 fasst die bekannten Sensormaterialien auf CNT-Basis zur Detektion medizinisch relevanter Gase und Dämpfe zusammen. Dank ihrer geringen Größe und relativ preiswerten Herstellung wären CNT-Sensoren insbesondere für die medizinische Erstdiagnose auf dem Weg ins Krankenhaus geeignet. In einer solchen Situation, in der schnelle Entscheidungen zur Stabilisierung des Patienten getroffen werden müssen, sind Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit wichtiger als eine hohe absolute Empfindlichkeit.

Eine weitere mögliche Anwendung der CNT-Sensortechnik sind diagnostische Geräte für den „Heimgebrauch“. Eine Verschlechterung des medizinischen Zustands wäre

Tabelle 2: Überblick über medizinische CNT-Sensoren für die Detektion von Gasen und Dämpfen im Vergleich mit kommerziell verfügbaren Sensoren.^[a]

| Analyt | Methoden | Detektionsgrenze | CNT-Material/Methode | Detektionsgrenze ^[b] | Literatur |
|-------------------|--|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| CO ₂ | Spektroskopie | niedriger ppm-Bereich | Berechnung | N/A | [26] |
| | | | CNT-Impedanz | 10% | [88] |
| | | | CNT-Kondensator | 20% ^[a] [113] | [55, 113] |
| | | | PEI/Stärke-beschichtete CNTs | 500 ppm | [114] |
| | | | CNT-Schwingkreis | ca. 1% | [89b] |
| NO | Spektroskopie | 300 ppt | reine CNTs | 10 ppm ^[a] | [100] |
| | | | metalldekorierte CNTs | 10 ppm ^[a] | [100] |
| | | | SnO ₂ -dekorierte CNTs | 2 ppm ^[a] | [61] |
| | | | PEI-funktionalisierte CNTs | 5 ppb | [117] |
| EtOH | Atemtestgerät (K ₂ C ₂ O ₇ , RedOx) | 10 ppm | reine CNTs | ca. 300 ppm ^[a] [121] | [120–122] |
| | Spektroskopie | 49 ppm | SAW-Sensor auf CNT-Basis | 1.3 ppm | [123] |
| | | | CNT-Schwingkreissensor | 1.1 ppm ^[125b] | [125] |
| | | | Metalloxid-dekorierte CNTs | 10 ppm ^[a] [60, 127] | [61, 126, 127] |
| | | | polymerbeschichtete CNTs | N/A | [124] |
| | | | N-dotierte CNTs | N/A | [71] |
| Organische Dämpfe | GC-MS | ppt bis ppb ^[c] | CNT-Schwingkreissensor | ppm | [125] |
| | | | polymerfunktionalisierte CNTs | 4 ppm ^[a] [131] | [124, 131, 132] |
| | | | TiO ₂ -dekorierte CNTs | N/A | [133] |

[a] Sofern in der Originalarbeit die Detektionsgrenze des Sensors nicht explizit angegeben ist, ist die niedrigste getestete Analytkonzentration aufgeführt. [b] Eine Konzentration von 1% entspricht 1×10^4 ppm. [c] Mit Vorkonzentrierung des Analyten.

anhand einer erhöhten Konzentration eines bestimmten Dampfes oder Gases in der Atemluft feststellbar, sodass der Patient die notwendigen Maßnahmen ergreifen könnte. Wir haben gezeigt, dass die CNT-Technologie die Entwicklung von Sensoren ermöglicht, mit denen sich geringe Konzentrationen der Gase CO_2 ^[114] und NO ^[117] in der menschlichen Atemluft messen lassen. Es ist zu hoffen, dass künftige Entwicklungen zu robusten, preiswerten und genauen mobil einsetzbaren Bauelementen für die medizinische Erstdiagnose oder Heimdiagnose führen werden.

4. Sensoren für Militär- und Sicherheitstechnik

Vor dem Hintergrund zunehmender terroristischer Aktivitäten erlangte auch der Detektion bestimmter chemischer Dämpfe eine beträchtliche Bedeutung. Zum Beispiel hat man Sensoren zur Detektion von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), Cyclotrimethyltrinitramin (RDX) und Ethylenglycoldinitrat (EGDN) erforscht. Auch Sensoren für chemische Kampfstoffe (chemisch warfare agents, CWAs), speziell für Nervengase, sind Gegenstand der Forschung. Die Untersuchungen werden gewöhnlich an Simulantien vorgenommen, z. B. Dimethylmethylphosphonat (DMMP) für Sarin, Diisopropylmethylphosphonat (DIMP) für Soman und Thionylchlorid (SOCl_2) für Vorstufen chemischer Kampfstoffe. Die Strukturformeln einiger Chemikalien, die in der Sensorentwicklung eine Rolle spielen, sind in Abbildung 12 dargestellt. Heute stehen viele kommerzielle Techniken für die Detektion von Explosivstoffen und CWAs zur Verfügung (Tabelle 3).^[136,137]

Einige Forschungsgruppen haben versucht, CNT-Sensoren für Explosivstoffe und Nervengase zu entwickeln. So schieden Li et al.^[50] SWNT-Schichten auf Interdigitalelektroden ab, und die Detektionsgrenze für 3-Nitrotoluol lag bei 262 ppb. Novak et al.^[138] entwickelten SWNT-Sensoren, die eine selektive Detektion von DMMP im Sub-ppb-Bereich ermöglichten. Der Sensoraufbau beruht auf einem SWNT-NTFET-Bauelement (Abbildung 13 A,B), das in eine kom-

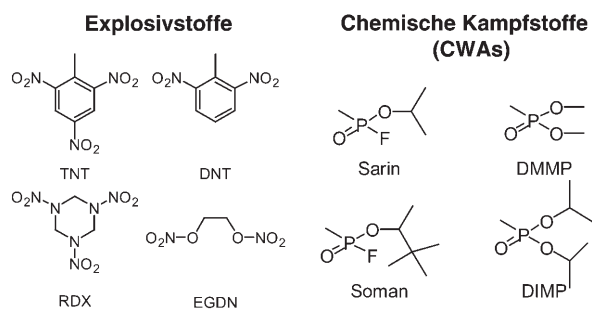


Abbildung 12. Strukturformeln von Explosivstoffen, chemischen Kampfstoffen und Simulantien, die in Sensortests zum Einsatz kommen.

pakte Flusszelle integriert wird (Abbildung 13 C). Die SWNTs wuchsen direkt auf der Innenwand der Quarzflusszelle, und die Kontakte an beiden Enden wurden mithilfe von Silberfarbe hergestellt. Der typische Widerstand dieser Chemoresistorflusszellen lag bei 1–10 M Ω , und DMMP wurde mit einer Empfindlichkeit von 1 ppb detektiert (Abbildung 13 D).

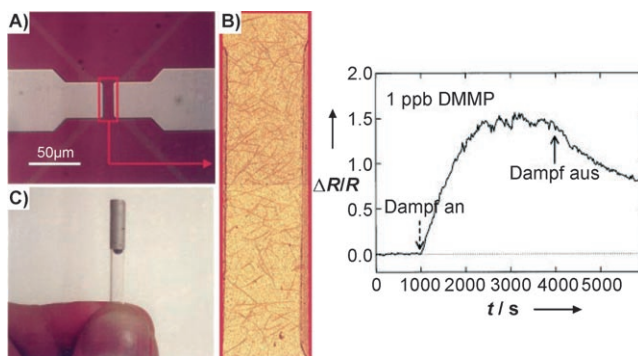


Abbildung 13. A) NTFET-Bauelement mit einem SWNT-Netzwerk als Leitungschanal. B) AFM-Bild des SWNT-Netzwerks zwischen elektrischen Kontakten. C) Chemoresistorflusszelle mit auf der Innenwand der Röhre gewachsenen SWNTs und Ag-Farbe als Kontaktmaterial. D) Ansprechverhalten des Sensors auf 1 ppb DMMP, ausgedrückt als relative Änderung des Widerstands $\Delta R/R$. Wiedergabe nach Lit. [138].

Tabelle 3: Überblick über militärische/polizeiliche Sensortechniken im Vergleich mit kommerziell verfügbaren Sensoren.^[a]

| Analyt | Methoden | Detektionsgrenze | CNT-Material | Methode | Detektionsgrenze | Literatur |
|----------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------|
| Explosivstoffe | Spürhunde | ca. 1 ppb | reine CNTs | Chemiresistor | 262 ppb | [50] |
| | IMS ^[b] | ppm | | Kondensator | ppm ^[a] | [143] |
| | ECD ^[c] | ppm | DNA-funktionalisierte CNTs | Chemiresistor | < 1 ppm | [142] |
| | SAW-Sensor ^[d] | ppm | | | | |
| | GC-MS | ppb bis ppm | | | | |
| CWAs | Spektroskopie | ppb bis ppm | | | | |
| | Teststreifen | $\mu\text{g cm}^{-2}$ | reine CNTs | Chemiresistor | < 1 ppb | [138] |
| | Gasdetektorröhre | ppm | | Kondensator | 0.5 ppb | [143] |
| | FPD ^[e] | ppb bis ppm | metallische CNTs | Chemiresistor | 700 ppb | [140] |
| | IMS | ppm | polymerfunktionalisierte CNTs | flexibler Chemiresistor | 25–50 ppm | [141] |
| | SAW | ppm | DNA-funktionalisierte CNTs | Chemiresistor | < 1 ppm | [142] |
| | PID ^[f] | ppb bis ppm | | | | |
| | GC-MS | ppb bis ppm | | | | |

[a] Sofern in der Originalarbeit die Detektionsgrenze des Sensors nicht explizit angegeben ist, ist die niedrigste getestete Analytkonzentration aufgeführt. [b] Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS). [c] Elektroneneinfangdetektor (ECD). [d] Akustische Oberflächenwellen (SAW). [e] Flammenphotometrischer Detektor (FPD). [f] Photoionisationsdetektor (PID).

Das Ansprechverhalten und die Erholung des Bauelements sind langsam, was nahelegt, dass das Signal durch den kumulativen Effekt einer irreversiblen Analyt-Adsorption entstehen könnte. Es wurde argumentiert, dass dies eine unangemessene Beschreibung der Empfindlichkeit und Detektionsgrenze sei, da die Detektionsgrenze von Sensoren, deren Wirkungsweise auf einer irreversiblen Bindung beruht, potenziell unendlich klein ist.^[139] Die einzige technisch bedingte Begrenzung der Empfindlichkeit wäre die Expositionszeit (bei jeglicher Konzentration), die benötigt wird, um die erforderliche Analytmenge zu adsorbieren, bevor die Signalweitergabe erfolgt. Ungeachtet dessen zeigte das Bauelement ein starkes Ansprechverhalten auf nur 1 ppb DMMP (Abbildung 13D).

Strano und Mitarbeiter verwendeten für die Detektion von DMMP und SOCl_2 chemische Sensoren bestehend aus hauptsächlich metallischen SWNTs, die mittels Wechselstrom-Dielektrophorese ausgerichtet worden waren.^[140] Experimente mit passivierten elektrischen Kontakten führten zu dem Schluss, dass das Ansprechverhalten des Bauelements auf SOCl_2 auf einem Ladungstransfer zur SWNT beruht, was mit Raman-Spektroskopie auch bestätigt wurde. 50 ppm SOCl_2 konnten mit starker Empfindlichkeit detektiert werden, und Spülen des Bauelements mit gesättigtem Wasserdampf bei Raumtemperatur ergab eine nahezu vollständige Rückkehr zum Ausgangszustand.

Cattanach et al.^[141] entwickelten einen flexiblen Sensor für die Detektion von DMMP und DIMP. Die Sensorbauelemente bestanden aus SWNT-Bündeln, die auf Polymerfilmen aus Polyethylenterephthalat (PET) abgeschieden waren. Die Bauelemente waren auch in gebogenem Zustand hoch empfindlich, und ihre Selektivität in Anwesenheit interferierender Dämpfe (10000 ppm) wie Hexan, Xylol und H_2O (in Kampfsituationen anzutreffende Verunreinigungen durch Benzin und Dieseldieselkraftstoff) war hoch. Durch Aufbringen einer 2 μm dünnen Schicht des Polymers Polyisobutylen wurde eine Selektivität für DMMP und DIMP erreicht, wobei eine Empfindlichkeit von ca. 300 ppm DIMP in Gegenwart von 30000 ppm interferierender Gase aufrechterhalten blieb.

Einen besonderen Ansatz für chemische Dampfsensoren verfolgten Johnson und Mitarbeiter mit DNA-funktionalisierten SWNTs als Sensorelement und Leitungskanal in NTFET-Bauelementen.^[142] Auf diese Weise konnten chemische Dämpfe detektiert werden, die bei reinen SWNTs keine Leitfähigkeitsänderung verursachen, z. B. Propionsäure- und Trimethylamin dämpfe, aber auch DMMP und DNT. Die DNA-funktionalisierten SWNT-Sensoren hatten eine kurze Ansprechzeit, kehrten in Sekunden zum Ausgangszustand zurück und zeigten gute Reproduzierbarkeiten über 50 Expositionszyklen. Die Autoren schlugen vor, solche hybriden DNA-SWNTs für nanoelektronische „Nasen“ und „Zungen“ zu nutzen.

Snow et al.^[143] entwickelten chemische Sensoren, die nicht auf der Leitwertänderung ΔG , sondern auf der Kapazitätsänderung ΔC der SWNT beruhen. Wie Abbildung 14A zeigt, ermöglicht das System zusätzlich zur Messung des Leitwerts eine Messung der Kapazität zwischen dem Si-Substrat und dem SWNT-Netzwerk. Das elektrische Feld polarisiert adsorbierte Moleküle, wodurch sich die Kapazität des Bauele-

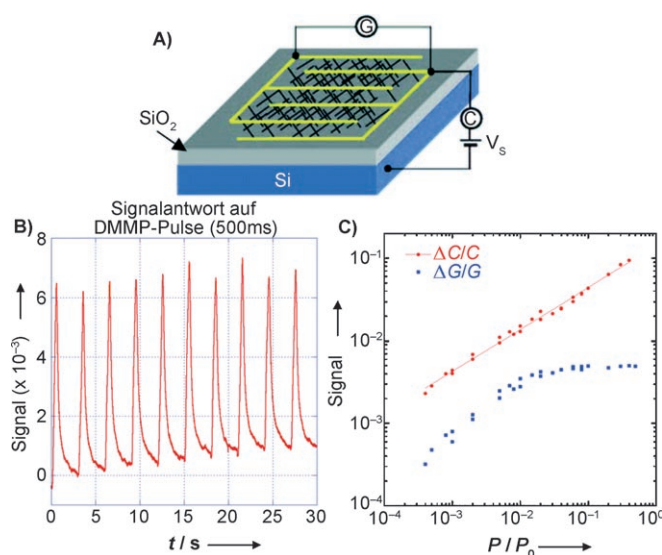


Abbildung 14. A) Schaltbild eines SWNT-Sensors, der für Messungen sowohl des Leitwerts G als auch der Kapazität C geeignet ist. B) Kapazitätsänderung $\Delta C/C_0$ des in (A) gezeigten SWNT-Sensors bei 500-ms-Pulsen von DMMP an Luft bei $P = 0.0005 P_0$. C) Vergleich der Größenänderung des Leitwerts $\Delta G/G_0$ und der Kapazität des SWNT-Sensors als Funktion der Aceton-Konzentration. Der Leitwert erreicht bei ca. $0.01 P_0$ eine Sättigung, während die Kapazität weiter steigt. Wiedergabe nach Lit. [143b].

ments ändert, was eine genaue Messung von Konzentrationen verdünnter Gase mit einer schnellen und fast vollständigen Sensorreaktion ermöglicht. Abbildung 14B zeigt die Kapazitätsänderung ($\Delta C/C_0$) bei Exposition gegen verdünnte DMMP-Dämpfe in Luft. Den Autoren zufolge können mit dieser Technik DMMP- und DNT-Konzentrationen im Subppb-Bereich detektiert werden, was unter der Detektionsgrenze konventioneller Sensoren liegt. Eine Überwachung chemischer Spezies über die Kapazität hat den besonderen Vorteil, dass eine rauscharme Messung auch solcher Analyten möglich ist, die keinen signifikanten Ladungstransfer auf die SWNT bewirken und daher den Leitwert des Bauelements nicht verändern.

Erwähnt werden muss, dass es Unterschiede im Ansprechverhalten von kapazitäts- und widerstandsbasierten Sensoren gibt (Abbildung 14B bzw. 13D). Bereits ein flüchtiger Blick auf beide Diagramme zeigt, dass das Signal eines auf Kapazitätsänderungen beruhenden Sensors viel schärfer und außerdem reversibel ist. Für die Kapazität gilt weiterhin, dass die Exposition gegen den Analyten zu keiner nennenswerten Sättigung führt. Für den Leitwert gilt dies nicht, wie ein Vergleich des Kapazitäts- ($\Delta C/C_0$; rote Kurve) und Leitwertsignals ($\Delta G/G_0$; blaue Kurve) für unterschiedliche Aceton-Konzentrationen in Abbildung 14C verdeutlicht. Weiterhin ermöglicht diese besondere Sensorbauweise eine simultane Messung von Leitwert und Kapazität und damit die Bestimmung des charakteristischen $\Delta G/\Delta C$ -Wertes des Analyten. Es wurde angemerkt, dass die Kapazität des SWNT-Sensors durch Ladungstransfer beeinflusst werden kann, dieser Effekt ist aber nur schwach und trägt etwa 10 % zum Sensorsignal bei.

Eine weitere Technik zur Detektion von Gasen mit schwacher CNT-Adsorption wurde durch Kim beschrieben.^[144] Das Verfahren nutzt die Feldemissionseigenschaften von CNTs und benötigt keinen Ladungstransfer, vielmehr werden die in Gegenwart einer Analytgasspezies emittierten Elektronen registriert. In ersten Studien wurden nur Inertgase untersucht, es lässt sich aber spekulieren, dass die Technik auf viele wichtige Spezies, die keinen nennenswerten Ladungstransfer zur CNT eingehen, übertragen werden kann.

4.1. Vergleich mit anderen modernen Methoden – Vor- und Nachteile von CNT-Sensoren

Neben den Laborverfahren wie GC-MS und Spektroskopie (IR, Raman, Fluoreszenz und Chemilumineszenz) gibt es noch eine Reihe weiterer Techniken für die Detektion von Explosivstoffen (Tabelle 3).^[136,137] Abgesehen von billigeren Alternativen wie Teststreifen und Detektionsröhren haben die kommerziell erhältlichen Systeme eine gute Empfindlichkeit mit Detektionsgrenzen im ppm-Bereich und Reaktionszeiten im Sekundenbereich. Ihre Anschaffungskosten belaufen sich auf 25 000 bis 50 000 US-\$. Nachteilig sind ihre oftmals schlechte Selektivität und die starke Adsorption des Analyten, sodass sich ihr Einsatz auf den qualitativen Nachweis von Explosivstoffen beschränkt, sofern keine Kopplung mit (teuren) GC-Techniken vorgenommen wird.

Tabelle 3 enthält einen Überblick über CNT-Sensoren für Explosivstoffe und Nervengase sowie über kommerziell verfügbare Techniken. Die meisten dieser Techniken können leicht in transportable oder tragbare Sensoren für Explosivstoffe und CWAs integriert werden, nachteilig sind jedoch die mangelnde Selektivität und die recht hohen Kosten (mehrere zehntausend US-\$ pro System). Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit, der außerordentlich geringen Größe und der geringen Herstellungskosten besitzen CNT-Techniken in diesem Markt ein Potenzial für kommerzielle Anwendungen. Vorstellbar ist die Entwicklung ganzer Sensornetzwerke aus CNT-Einzelsensoren, die konventionelle ortsgebundene Systeme ersetzen könnten. Durch ihre geringe Größe ist auch die Entwicklung von körpertragbaren Sensoren möglich.

Eine hochinteressante Perspektive ist die Entwicklung von „Smart Dust“,^[145] worunter man ein kabelloses Netzwerk aus kleinen batteriebetriebenen und über ein großes Gebiet verteilten Sensoren versteht. Auf diese Weise ließe sich ein durch Explosivstoffe oder CWAs kontaminiertes Gebiet chemisch kartieren, ohne dass sich Menschen oder Spürhunde in Gefahr begeben müssten. Neue Berichte über CNT-Techniken für diesen Anwendungszweck sind zwar erfolgversprechend, aber es bedarf noch weiterer Studien zur Reproduzierbarkeit und Lebensdauer der Sensoren unter Praxisbedingungen.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Ihre einzigartigen Merkmale machen Kohlenstoff-Nanoröhren zu einem idealen Material für Feststoffsensoren. Bei einem Durchmesser von nur einigen nm werden sie bis zu

mehrere μm lang, was eine effiziente Integration in elektronische Schaltkreise ermöglicht. Dies, zusammen mit einem hohen Anteil an Oberflächenatomen, verleiht CNTs exzellente Eigenschaften als hochempfindliche Detektionsschichten und effiziente Leitungskanäle. CNT-Sensoren sprechen hoch empfindlich auf eine Reihe von gas- und dampfförmigen Analyten an, die in der Industrie, im Umweltschutz, der Medizin und im militärischen Bereich vorkommen. Aktuelle Entwicklungen haben zu Bauelementen mit extrem niedriger Detektionsgrenze und vielversprechender Selektivität geführt. Die große Bandbreite der Ansprechempfindlichkeit macht CNTs zu interessanten Sensormaterialien für unterschiedlichste Umgebungsbedingungen.

Im gegenwärtig frühen Entwicklungsstadium der CNT-Sensortechnik ist es schwierig, über die künftige Rolle dieser Systeme im kommerziellen Sensormarkt zu spekulieren. Das größte Potenzial der CNT-Sensortechnik liegt im Bereich von Sensorfeldern und von kompakten, transportablen Sensoren mit geringem Energieverbrauch. Sensorfeldsysteme bieten die Möglichkeit, unterschiedliche Analyte simultan zu detektieren, bei dennoch geringer Instrumentengröße. Fortschritte in der Halbleiterindustrie könnten zu geringeren Produktionskosten führen und die Vermarktung von Einwegsensoren für viele Anwendungen im Bereich der Personensicherheit oder der Diagnostik ermöglichen. Der Betrieb von CNT-Sensoren bei Raumtemperatur erfordert keine internen Heizelemente und keine ständige Energiezufuhr. Die niedrige Betriebstemperatur verlangsamt thermische Alterungsprozesse des Sensors, und der geringe Energieverbrauch führt letztendlich zu einer längeren Lebensdauer der Sensorbatterie – zwei Vorteile gegenüber den heutigen Feststoffsensoren. Eine Verminderung der Herstellungskosten könnte, im Zusammenspiel mit der Integration einer kabellosen Technik, große kabellose Sensornetzwerke für die chemische Kartierung riesiger Gebiete ermöglichen („Smart-Structures“- oder „Smart-Dust“-Konzepte).

Während sich das Gebiet der Festkörpersensoren dem Reifezustand nähert, ist die Integration von CNTs in Sensoranwendungen noch in der Entwicklungsphase. In den wenigen Jahren seit der Beschreibung des ersten chemischen CNT-Sensors gab es zahlreiche Studien zur Entwicklung von mobil einsetzbaren Gas- und Dampfsensoren. So vielversprechend die Sensortechnologie auf CNT-Basis auch erscheint, stehen einer kommerziellen Anwendung noch grundsätzliche Probleme entgegen. Der aktuelle Trend in der Literatur geht eher in Richtung absoluter Detektionsgrenzen, während die praktische Anwendbarkeit kein Schwerpunkt zu sein scheint, und Berichte über Detektionsgrenzen im niedrigen ppb-Bereich werden zunehmend zum Standard. Demgegenüber gibt es bisher kaum Berichte über die Langzeitstabilität in Analytumgebungen, in denen konventionelle Feststoffsensoren erfolgreich eingesetzt werden (z.B. dynamische Umgebungen mit interferierenden Spezies). Zwar sind bei der Selektivität von CNT-Sensoren gewisse Verbesserungen zu verzeichnen, um als anwendungstaugliche Alternative zur heutigen Sensortechnologie in Frage zu kommen, muss aber erst noch der Nachweis erbracht werden, dass CNT-Sensoren auch außerhalb kontrollierter Laborbedingungen funktionieren. Die CNT-Sensortechnik hat eine

große Zukunft, und neue Entwicklungen werden die aktuellen Probleme auf diesem Feld lösen. Es steht zu erwarten, dass die Zukunft eine Klasse von Sensormaterialien mit überlegener Empfindlichkeit, geringer Größe und langer Lebensdauer für eine Vielzahl von Analytumgebungen und Applikationen bringen wird.

Addendum

Seit der Annahme dieses Manuskripts sind zahlreiche Arbeiten über CNT-Sensoren erschienen. Haddon und Mitarbeiter^[146] und auch unsere Arbeitsgruppe^[147] berichteten über das simultane optische und elektronische Ansprechverhalten von SWNT-Bauelementen auf gas- und dampfförmige Analyten. Swager und Mitarbeiter^[148] verwendeten polymermodifizierte SWNTs zur elektronischen Detektion von CWA-Simulantien. Nicht zuletzt hat sich ein ganzes Sonderheft der *Chemical Reviews*^[149] neuen Fortschritten und aktuellen Themen in der modernen Chemosensortechnologie gewidmet.

A.S. dankt den hier zitierten Mitarbeitern der Nanomix Inc. für ihren Beitrag zu den beschriebenen Forschungen.

Eingegangen am 28. September 2007

Online veröffentlicht am 18. Juli 2008

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] Eine maßgebliche Serie von Übersichtsartikeln über chemische Sensoren von 1988–1998: a) J. Janata, A. Bezegh, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 62R–74R; b) J. Janata, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 33R–44R; c) J. Janata, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 196R–219R; d) J. Janata, M. Josowicz, D. M. Devaney, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 207R–228R; e) J. Janata, M. Jasowicz, P. Vanysek, D. M. Devaney, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 179R–208R.
- [2] Neben CNTs werden auch andere Nanomaterialien für Sensoranwendungen diskutiert, z.B. Metall- und Metalloxiid-Nanopartikel in Chemiresistorsensoren: a) M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36–50; ein Überblick über Nanodraht-basierte Biosensoren: b) F. Patolsky, G. Zheng, C. M. Lieber, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4260–4269.
- [3] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, London, **2004**.
- [4] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y. M. Lin, P. Avouris, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1497–1502.
- [5] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [6] Übersichten zur Anwendung von CNTs in der Analytik: a) M. Válcárcel, S. Cárdenas, B. M. Simonet, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4788–4797; b) N. G. Portney, M. Ozkan, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 620–630; c) A. Merkoçi, *Microchim. Acta* **2006**, *152*, 155–156; Übersichten über chemische und physikalische CNT-Sensoren: d) N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 573–590; e) J. R. Stetter, G. J. Maclay, *Adv. Micro Nanosyst.* **2004**, *1*, 357–382; f) J. Li in *Carbon Nanotubes* (Hrsg.: M. Meyyappan), Taylor and Francis, New York, **2005**, S. 213–235; eine Übersicht über biologische CNT-Sensoren: g) E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1084–1104; h) J. Wang, *Electroanalysis* **2005**, *17*, 7–14; i) Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K. A. S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, Y. P. Sun, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 527–541; j) K. Balasubramanian, M. Burghard, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 452–468; k) G. Grüner, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 322–335; Übersichten über elektrochemische CNT-Sensoren: l) B. S. Sherigara, W. Kutner, F. D'Souza, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 753–772; m) A. K. Wanekaya, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 533–550; n) G. G. Wildgoose, C. E. Banks, H. C. Leventis, R. G. Compton, *Microchim. Acta* **2006**, *152*, 187–214; o) F. W. Shan, J. S. Ye, *Mater. Tech.* **2004**, *19*, 11–12.
- [7] B. L. Allen, P. D. Kichambare, A. Star, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1439–1451.
- [8] *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 997–1113 (Sonderheft „Carbon Nanotubes“).
- [9] Zur Chemie kovalenter und nichtkovalenter Wechselwirkungen von CNTs: a) J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952–1958; b) D. A. Britz, A. N. Khlobystov, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637–659; c) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136; Diskussion von Strukturen und elektronischen Eigenschaften von CNTs: d) T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2794–2809; e) J. Bernholc, D. Brenner, M. B. Nardelli, V. Meunier, C. Roland, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2002**, *32*, 347–375; f) E. Bekyarova, M. E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5990–5995; g) M. P. Anantram, F. Léonard, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 507–561; h) D. Aussawasathien, P. He, L. Dai, *ACS Symp. Ser.* **2006**, *918*, 246–268.
- [10] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [11] a) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204–2206; b) K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, *1*, 180–192.
- [12] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*, 49–52.
- [13] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447–2449.
- [14] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, D. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2145–2147.
- [15] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1988**.
- [16] A. Star, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 459–463.
- [17] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 106801.
- [18] B. Timmer, W. Olthius, A. van den Berg, *Sens. Actuators B* **2005**, *107*, 666–677.
- [19] L. J. M. van der Eerden, P. H. B. de Visser, C. J. van Dijk, *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 49–53.
- [20] K. Okano, T. Totsuka, *New Phytol.* **1986**, *102*, 551–562.
- [21] Sigma-Aldrich Material Safety Data Sheets.
- [22] a) M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, New York, **1989**; b) *Chemical Sensor Technology, Vol. 1* (Hrsg.: T. Seiyama), Elsevier, New York, **1988**; c) N. Yamozoe, N. Miura, *MRS Bull.* **1999**, *24*, 37–43; d) J. W. Schwank, M. DiBattista, *MRS Bull.* **1999**, *24*, 44–48; e) Y. Shimizu, M. Egashira, *MRS Bull.* **1999**, *24*, 18–24; f) G. Korotcenkov, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *139*, 1–23; g) J. W. Fergus, *Sens. Actuators B* **2007**, *122*, 683–693; h) D. D. Lee, D. S. Lee, *IEEE Sens. J.* **2001**, *1*, 214–224; i) R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, S. A. Akbar, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4271–4282.
- [23] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622–625.
- [24] S. Peng, K. Cho, *Nanotechnology* **2000**, *11*, 57–60.
- [25] H. Chang, J. D. Lee, S. M. Lee, Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3863–3865.
- [26] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 195–200.
- [27] W. Shi, J. K. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 015504.

- [28] J. Andzelm, N. Govind, A. Maiti, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 58–62.
- [29] K. Seo, K. A. Park, C. Kim, S. Han, B. Kim, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15724–15729.
- [30] W. L. Yim, X. G. Gong, Z. F. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9363–9369.
- [31] Y. Zhang, C. Suc, Z. Liu, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22462–22470.
- [32] A. Ricca, C. W. Baushlicher, *Chem. Phys.* **2006**, *323*, 511–518.
- [33] S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 271–276.
- [34] S. Santucci, S. Picozzi, F. Di. Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, J. M. Kenny, B. Delley, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10904–10910.
- [35] L. Lozzi, S. Picozzi, I. Armentano, L. Valentini, J. M. Kenny, S. La Rosa, M. Coreno, M. De Simone, B. Delley, S. Santucci, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 034702.
- [36] J. Kombarakkaran, C. F. M. Clewett, T. Peitraß, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *441*, 282–285.
- [37] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11329–11333.
- [38] L. Valentini, L. Lozzi, S. Picozzi, C. Cantalini, S. Santucci, J. M. Kenny, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2004**, *22*, 1450–1454.
- [39] L. Valentini, F. Mercuri, I. Armentano, C. Cantalini, S. Picozzi, L. Lozzi, S. Santucci, A. Sgamellotti, J. M. Kenny, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 356–361.
- [40] F. Mercuri, A. Sgamellotti, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13175–13179.
- [41] A. Goldoni, L. Petaccia, L. Gregoratti, B. Kaulich, A. Barinov, S. Lizzit, A. Laurita, L. Sangaletti, R. Larciprete, *Carbon* **2004**, *42*, 2099–2122.
- [42] a) X. Feng, S. Irle, H. Witek, K. Morokuma, R. Vidic, E. Borquet, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10533–10538; b) J. A. Robinson, E. S. Snow, Ş. C. Bădescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1747–1751.
- [43] R. Larciprete, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243111.
- [44] R. Larciprete, L. Pataccia, S. Lizzit, A. Goldoni, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12169–12174.
- [45] J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, P. Barbara, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 123112.
- [46] J. Suehiro, H. Imakiire, S. I. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imasaka, M. Hara, *Sens. Actuators B* **2006**, *114*, 943–949.
- [47] K. Bradley, J. C. P. Gabriel, A. Star, G. Grüner, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3821–3823.
- [48] K. Bradley, J. C. P. Gabriel, M. Briman, A. Star, G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 218301.
- [49] F. E. Jones, A. A. Talin, F. Léonard, P. M. Dentinger, W. M. Clift, *J. Electron. Mater.* **2006**, *35*, 1641–1646.
- [50] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 929–933.
- [51] N. H. Quang, M. V. Trinh, B. H. Lee, J. S. Huh, *Sens. Actuators B* **2006**, *113*, 341–346.
- [52] a) C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, S. Santucci, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 333–337; b) L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 961–963; c) Y. T. Jang, S. I. Moon, J. H. Ahn, Y. H. Lee, B. K. Ju, *Sens. Actuators B* **2004**, *99*, 118–122; d) H. Q. Nguyen, J. S. Huh, *Sens. Actuators B* **2006**, *117*, 426–430; e) J. W. Lee, Y. Choi, K. J. Kong, J. O. Lee, H. Chang, B. H. Ryu, *Sens. Mater.* **2004**, *16*, 357–365.
- [53] L. Valentini, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Picozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, S. Santucci, *Sens. Actuators B* **2004**, *100*, 33–40.
- [54] M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, A. Rizzo, M. A. Signore, M. Alvise, L. Lisi, E. Serra, R. Giorgi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 103101.
- [55] K. G. Ong, K. Zeng, C. A. Grimes, *IEEE Sens. J.* **2002**, *2*, 82–88.
- [56] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A. M. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4632–4634.
- [57] H. Y. Jung, S. M. Jung, J. Kim, J. S. Suh, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 153114.
- [58] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J. C. P. Gabriel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21014–21020.
- [59] Y. Lu, C. Partridge, M. Meyyappan, J. Li, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *593*, 105–110.
- [60] M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, M. Alvise, A. Rizzo, M. A. Signore, T. Dikonimos, E. Serra, R. Giorgi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 173123.
- [61] Y. X. Liang, Y. J. Chen, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 666–668.
- [62] C. Bittencourt, A. Felten, E. H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J. J. Pireaux, *Sens. Actuators B* **2006**, *115*, 33–41.
- [63] N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. S. Cho, D. Kim, *Phys. Status Solidi A* **2007**, *204*, 1820–1824.
- [64] E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, M. E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19717–19720.
- [65] T. Zhang, S. Mubeen, E. Bekyarova, B. Y. Yoo, R. C. Haddon, N. V. Myung, M. A. Deshusses, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 165504.
- [66] Y. Li, H. C. Wang, M. J. Yang, *Sens. Actuators B* **2007**, *121*, 496–500.
- [67] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K. J. Chao, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 347–351.
- [68] T. Zhang, M. B. Nix, B. Y. Yoo, M. A. Deshusses, N. V. Myung, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1153–1158.
- [69] F. J. Owens, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1997–1999.
- [70] R. Czerw, M. Terrones, J. C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, D. L. Carroll, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 457–460.
- [71] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Munoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 137–143.
- [72] K. I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. M. Svensson, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 3876–3881.
- [73] J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1384–1386.
- [74] Y. M. Wong, W. P. Kang, J. L. Davidson, A. Wisitsora-at, K. L. Soh, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 327–332.
- [75] a) I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M. C. Horrillo, W. K. Maser, A. M. Benito, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, M. T. Martinez, J. Gutierrez, *Synth. Met.* **2005**, *148*, 15–19; b) I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, M. C. Horrillo, M. J. Fernández, J. Lozano, E. Lafuente, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, J. Gutiérrez, E. Munoz, *Sens. Actuators B* **2007**, *122*, 75–80.
- [76] J. Sippel-Oakley, H. T. Wang, B. S. Kang, Z. Wu, F. Ren, A. G. Rinzler, S. J. Pearton, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2218–2221.
- [77] S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 155404.
- [78] M. K. Kumar, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11291–11298.
- [79] S. Mubeen, T. Zhang, B. Yoo, M. A. Deshusses, N. V. Myung, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6321–6327.
- [80] a) Y. Sun, H. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 213107; b) Y. Sun, H. H. Wang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2818–2823.
- [81] D. Ding, Z. Chen, S. Rajaputra, V. Singh, *Sens. Actuators B* **2007**, *124*, 12–17.
- [82] A. Cusano, M. Consales, A. Cutolo, M. Penza, P. Aversa, M. Giordano, A. Guemes, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 201106.

- [83] a) Y. Lu, J. Li, J. Han, H. T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *391*, 344–348; b) J. Li, Y. Lu, H. T. Ng, J. Han, M. Meyyappan, *Chem. Senses* **2004**, *20* (Suppl.B), 710–711.
- [84] C. Matranga, B. Bockrath, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4853–4864.
- [85] L. B. da Silva, S. B. Fagan, R. Mota, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 65–67.
- [86] S. Peng, K. Cho, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 513–517.
- [87] R. Wang, D. Zhang, W. Sun, Z. Han, C. Liu, *J. Molec. Struct.* **2007**, *806*, 93–97.
- [88] O. K. Varghese, P. D. Kichambare, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, *Sens. Actuators B* **2001**, *81*, 32–41.
- [89] a) S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, A. Pham, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2280–2282; b) A. Zribi, A. Knoblock, R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 203112.
- [90] F. Picaud, R. Langlet, M. Arab, M. Devel, C. Giradet, S. Natarajan, S. Chopra, A. M. Rao, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 114316.
- [91] Y. Wana, N. Srisukhumbowornchai, A. Tauntranont, A. Wisitsoraat, N. Thavarungkul, P. Singjai, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 3893–3896.
- [92] R. Q. Long, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4288–4291.
- [93] J. Suehiro, G. Zhou, M. Hara, *Sens. Actuators B* **2005**, *105*, 164–169.
- [94] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **2000**, *287*, 1801–1804.
- [95] K. Bradley, S. H. Jhi, P. G. Collins, J. Hone, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4361–4364.
- [96] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avoris, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2773–2775.
- [97] G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, S. Fang, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1096–1099.
- [98] D. C. Sorescu, K. D. Jordan, P. Avouris, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11227–11232.
- [99] H. F. Kuo, D. H. Lien, W. K. Hsu, N. H. Tai, S. C. Chang, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3581–3584.
- [100] D. R. Kauffman, A. Star, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1863–1868.
- [101] a) A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, C. Marlière, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10000–10003; b) P. S. Na, H. Kim, H. M. So, K. J. Kong, H. Chang, B. H. Ryu, Y. Choi, J. O. Lee, B. K. Kim, J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 093101.
- [102] P. C. P. Watts, N. Mureau, Z. Tang, Y. Miyajima, J. D. Carey, S. R. P. Silva, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 175701.
- [103] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, H. Dai, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 193–198.
- [104] W. F. Jiang, S. H. Xiao, C. Y. Feng, H. Y. Li, X. J. Li, *Sens. Actuators B* **2007**, *125*, 651–655.
- [105] X. Huang, Y. Sun, L. Wang, F. Meng, J. Liu, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1284–1288.
- [106] a) K. Bradley, J. Cumings, A. Star, J. C. P. Gabriel, G. Grüner, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 639–641; b) A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. R. Stetter, *Electroanalysis* **2004**, *16*, 108–112; c) H. W. Chen, R. J. Wu, K. H. Chan, Y. L. Sun, P.-G. Su, *Sens. Actuators B* **2005**, *104*, 80–84; d) P. G. Su, S. C. Huang, *Sens. Actuators B* **2006**, *113*, 142–149; e) H. Yu, T. Cao, L. Zhou, E. Gu, D. Yu, D. Jiang, *Sens. Actuators B* **2006**, *119*, 512–515; f) P. G. Su, C. S. Wang, *Sens. Actuators B* **2007**, *124*, 303–308.
- [107] Z. M. Qi, M. Wei, I. Honma, H. Zhou, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 264–269.
- [108] J. T. W. Yeow, J. P. M. She, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5441–5448.
- [109] J. R. Huang, M. Q. Li, Z. Y. Huang, J. H. Liu, *Sens. Actuators A* **2006**, *133*, 467–471.
- [110] a) Y. Zhang, K. Yu, R. Xu, D. Jiang, L. Luo, Z. Zhu, *Sens. Actuators A* **2005**, *120*, 142–146; b) P. G. Su, Y. L. Sun, C. C. Lin, *Sens. Actuators B* **2006**, *115*, 338–343.
- [111] a) R. C. Fowler, *Rev. Sci. Instrum.* **1949**, *20*, 175–178; b) A. Berengo, A. Cutillo, *J. Appl. Physiol.* **1961**, *16*, 522–530.
- [112] a) S. K. Pandey, K. H. Kim, *Sensors* **2007**, *7*, 1683–1696; b) M. R. Anderson, *J. Emerg. Nursing* **2006**, *32*, 149–153.
- [113] K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sensors* **2001**, *1*, 193–205.
- [114] A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. C. P. Gabriel, G. Grüner, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2049–2052.
- [115] M. Gill, S. Walker, A. Khan, S. M. Green, L. Kim, S. Gray, B. Krauss, *Acad. Emerg. Med.* **2005**, *12*, 579–586.
- [116] J. K. Robinson, M. J. Bollinger, J. W. Birks, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5131–5136.
- [117] O. Kuzmich, B. L. Allen, A. Star, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 375502.
- [118] a) D. A. Labianca, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 259–261; b) T. L. Brown, S. Gamon, P. Tester, R. Martin, K. Hosking, G. C. Bowkett, D. Gerostamoulos, M. L. Grayson, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2006**, *51*, 1107–1108.
- [119] T. D. Ridder, S. P. Hendee, C. D. Brown, *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59*, 181–189.
- [120] C. M. Yang, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8994–8999.
- [121] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J. T. Yardley, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 877–881.
- [122] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J. M. Kenny, S. Santucci, *Sens. Actuators B* **2003**, *95*, 195–202.
- [123] a) M. Penza, F. Antolini, M. V. Antisari, *Sens. Actuators B* **2004**, *100*, 47–59; b) M. Penza, M. A. Tagliente, P. Aversa, M. Re, G. Cassano, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 185502.
- [124] C. Wei, L. Dai, A. Roy, T. B. Tolle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1412–1413.
- [125] a) M. Penza, G. Cassano, P. Aversa, F. Antolini, A. Cusano, A. Cutolo, M. Giordano, L. Nicolais, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2379–2381; b) M. Penza, M. A. Tagliente, P. Aversa, G. Cassano, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 349–354; c) M. Penza, G. Cassano, P. Aversa, F. Antolini, A. Cusano, M. Consales, M. Giordano, L. Nicolais, *Sens. Actuators B* **2005**, *111–112*, 171–180; d) M. Penza, G. Cassano, P. Aversa, A. Cusano, A. Cutolo, M. Giordano, L. Nicolais, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2536–2547.
- [126] a) A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachayanont, V. Patthanasettakul, P. Singjai, *J. Electroceram.* **2006**, *17*, 45–49; b) Y. L. Liu, H. F. Yang, Y. Yang, Z. M. Liu, G. Li. Shen, R. Q. Yu, *Thin Solid Films* **2006**, *497*, 355–360.
- [127] Y. Chen, C. Zhu, T. Wang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3012–3017.
- [128] L. Pauling, A. B. Robinson, R. Teranishi, P. Carey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 2374–2376.
- [129] S. M. Gordon, J. P. Szidon, B. K. Krotoszynski, R. D. Gibbons, H. J. O'Neill, *Clin. Chem.* **1985**, *31*, 1278–1282.
- [130] a) M. Barker, M. Hengst, J. Schmid, H. J. Biers, B. Mittermaier, D. Klemp, R. Koppmann, *Eur. Respir. J.* **2006**, *27*, 929–936; b) C. L. Whittle, S. Fakharzadeh, J. Eades, G. Preti, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2007**, *1098*, 252–266, zit. Lit.
- [131] K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller, *Sens. Actuators B* **2005**, *106*, 766–771.
- [132] X. Ma, X. Zhang, Y. Li, G. Li, M. Wang, H. Chen, Y. Mi, *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 75–82.
- [133] M. Sánchez, R. Guirado, M. E. Rincón, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18*, 1131–1136.
- [134] R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18267–18271.
- [135] a) C. E. W. Hahn, *Analyst* **1998**, *123*, 57R–86R; b) W. Cao, Y. Duan, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 3–13.
- [136] Bezüglich des Einsatzes von Spürhunden zum Aufspüren von Explosivstoffen: a) K. G. Furton, L. J. Myers, *Talanta* **2001**, *54*, 487–500; Übersichten über Instrumente zur Detektion von Explosivstoffen: b) M. Nambayah, T. I. Quickenden, *Talanta*

- 2004**, 63, 461–467; c) D. S. Moore, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 2499–2512.
- [137] Übersichten über Instrumente zur Detektion von CWAs: a) Y. Seto, M. K. Kataoka, K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Iura, Y. Sano, S. Yamashiro, *Sens. Actuators B* **2005**, 108, 193–197; b) P. A. Smith, C. J. Lepage, K. L. Harrer, P. J. Brochu, *J. Occup. Environ. Hyg.* **2007**, 4, 729–738.
- [138] J. P. Novak, E. S. Snow, E. J. Houser, D. Park, J. L. Stepnowski, R. A. McGill, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 4026–4028.
- [139] C. Y. Lee, M. S. Strano, *Langmuir* **2005**, 21, 5192–5196.
- [140] C. Y. Lee, S. Baik, J. Zhang, R. I. Masel, M. S. Strano, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11055–11061.
- [141] K. Cattanaach, R. D. Kulkarni, M. Kozlov, S. K. Manohar, *Nanotechnology* **2006**, 17, 4123–4128.
- [142] a) C. Staii, A. T. Johnson, M. Chen, A. Gelperin, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1774–1778; b) A. T. C. Johnson, C. Staii, M. Chen, S. Khamis, R. Johnson, M. L. Klein, A. Gelperin, *Phys. Status Solidi B* **2006**, 243, 3252–3256.
- [143] a) E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, *Science* **2005**, 307, 1942–1945; b) E. S. Snow, F. K. Perkins, J. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 790–798.
- [144] a) S. Kim, *Sensors* **2006**, 6, 503–513; b) S. Kim, *Mod. Phys. Lett. B* **2005**, 19, 1207–1211.
- [145] a) B. Warneke, M. Last, b. Liebowitz, K. S. J. Pister, *Computer* **2001**, 44–51; b) M. J. Sailor, J. R. Link, *Chem. Commun.* **2005**, 1375–1383.
- [146] E. Bekyarova, I. Kalinina, M. E. Itkis, L. Beer, N. Cabrera, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10700–10706.
- [147] D. Kauffman, A. Star, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4430–4434.
- [148] F. Wang, H. Gu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5392–5393.
- [149] *Chem. Rev.* **2008**, 108, 327–844.