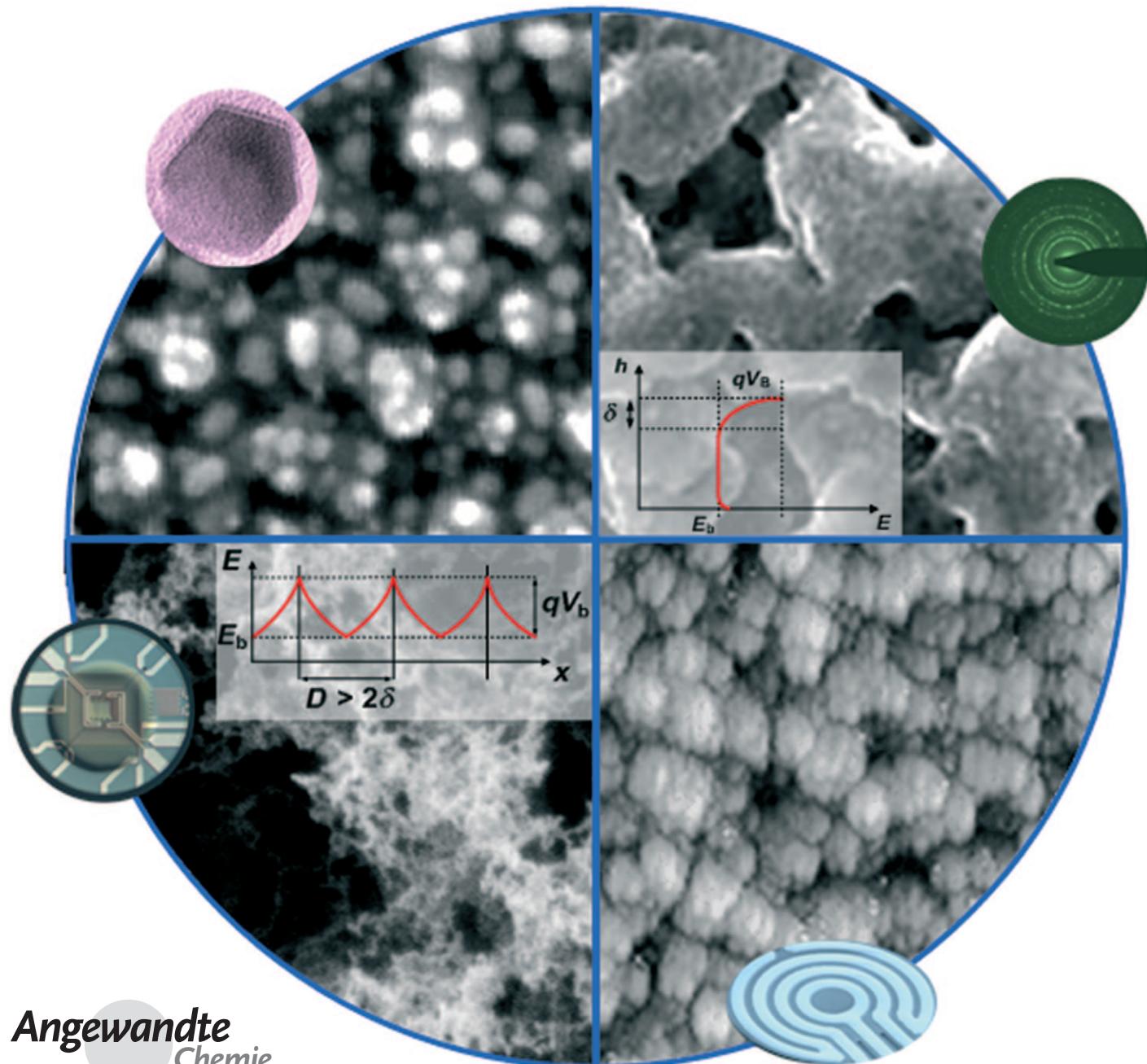


Halbleitergassensoren: Trockensynthese und Anwendung

Antonio Tricoli,* Marco Righettoni und Alexandra Teleki*

Stichwörter:

Aerosole · Nanotechnologie · Halbleiter · Sensoren



Seit der Entwicklung erster Chemiresistorgassensoren auf Metall-oxidbasis wurden Wandler mit neuartigen Eigenschaften durch Nass- und Trockenabscheidung erzeugt. Der Direktaufbau nanostrukturierter Filme aus der Gasphase verspricht dabei eine einfache Herstellung und Steuerbarkeit, und mit geeigneten Synthese- und Abscheidungsmethoden können nm- bis μm -dicke Filme hergestellt werden. Dichte Strukturen werden durch chemische oder Dampfabscheidungsverfahren unter kontrollierten Bedingungen erzeugt, Nanopartikelfilme durch Abscheidung mono- oder polydisperser, aggregierter oder agglomerierter Nanopartikel aus einem Gas. Durch schlagartiges Abkühlen während der Synthese lassen sich neuartige Materialien in Nichtgleichgewichts- oder substöchiometrischen Zuständen einfangen. Dieser Aufsatz beschreibt die gängigsten Verfahren für die Herstellung von Metallocid-Halbleiterdetektoren für chemische Gassensoren. Außerdem wird die Synthese hochporöser Filme mit neu entwickelten Aerosoltechniken diskutiert. Die chemischen und Struktureigenschaften werden der erhaltenen Sensorleistung gegenübergestellt.

1. Einleitung

Bei der Evolution spielte die Wahrnehmung der Umwelt mithilfe des Seh-, Tast-, Geschmacks-, Hör- und Geruchssinns eine wichtige Rolle. Der Geruchssinn (oder allgemeiner die Gasdetektion) ist ein komplexes sensorisches Erlebnis, das Entscheidungen und Aktivitäten beeinflusst. Es beruht im Allgemeinen auf der Anziehung oder Abstoßung durch ein bestimmtes Gasgemisch und dessen Quelle und ist für die Ernährung, Gefahrenerkennung, Fortpflanzung und Gesundheitspflege relevant. So müssen saures und reifes Gemüse, frisches und verdorbenes Fleisch sowie trinkbares Wasser erkannt werden, um die richtige Nahrung auszuwählen und Vergiftungen zu vermeiden. Allerdings kann das menschliche Geruchssystem nur einige wenige Gase qualitativ wahrnehmen. Zwar erkennen wir Brandgeruch, nicht aber giftiges CO, das Erstickungsgas CO₂ oder explosive Gase wie CH₄ und H₂.^[1,2] In Kohlegruben hat man sich deshalb z. B. mit Kanarienvögeln und Sicherheitslampen beholfen.

Mit zunehmender wirtschaftlicher Entwicklung, Lebensqualität und Mobilität wurde die quantitative Detektion verschiedener Analyten immer wichtiger.^[3] In vielen Herstellungsprozessen ist die Online-Analyse von Gasgemischen für die Qualitätsüberwachung sowie den Arbeits- und Umweltschutz von fundamentaler Bedeutung.^[4] Angesichts größerer zentralisierter Verteilernetze für Methan^[5] und der Steigerung der Produktion von H₂^[6] als möglichem Brennstoff wird die Detektion von Explosivgasen zu einem immer wichtigeren Thema. Aus der Massenmotorisierung resultierende Schadstoffe wie CO, NO_x, SO₂ sowie Rußpartikel und Kohlenwasserstoffe haben zur ständigen Überwachung der Luftqualität in dichtbesiedelten Gebieten mit der Konsequenz möglicher Verkehrseinschränkungen geführt.^[7] Herkömmliche Alkoholtestgeräte für Verkehrskontrollen werden durch moderne Geräte auf der Basis von Ethanol-

sensoren ersetzt.^[8] Für eine nichtinvasive medizinische Diagnostik durch Analyse der menschlichen Atemluft ist die Entwicklung von hochempfindlichen Gassensorkabeln erfolgversprechend, mit denen Sub-ppm-Mengen eines bestimmten Analyten (z. B. Aceton) als Teil eines komplexen Gasgemisches nachgewiesen werden können.^[1,9]

Die in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entwickelten Gassensoren auf Metallocidbasis waren entweder Chemiresistorsensoren (Halbleiter) oder katalytische Sensoren/Wärmeleitfähigkeitssensoren (Heißdrahtsensoren).^[2] Die letztgenannten gehen auf Platinwendeln zurück, mit denen entzündbare Gase in Bergwerken detektiert wurden. Die Widerstandsänderung infolge der Wärmentwicklung bei der Gasentzündung auf der Oberfläche der Platinwendel kann mit einer einfachen Wheatstoneschen Messbrücke nachgewiesen werden. Nachteile dieser ersten Sensoren mit Wendeln aus reinem Platin waren eine starke Drift und ihre kurze Lebensdauer wegen der hohen Betriebstemperatur (800–1000°C) für die Oxidation des Gases (z. B. Methan). Für ein Arbeiten bei niedrigeren Betriebstemperaturen (z. B. bis 500°C) wurde der Platindraht später in eine keramische Perle eingebettet, auf deren Oberfläche katalytisches Material verteilt wurde. Durch die geringere Betriebstemperatur verdampft die Platinwendel in einem wesentlich geringeren

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7797
2. Detektionsmechanismus von Halbleitergassensoren am Beispiel von SnO ₂	7800
3. Morphologien von Sensorfilmen	7802
4. Herstellung von Sensorfilmen	7805
5. Materialien durch Trockensynthese	7813
6. Anwendungen von Halbleitergassensoren aus der Trockensynthese	7817
7. Zusammenfassung und Ausblick	7820

Ausmaß, und die Langzeitstabilität und der Stromverbrauch des Sensors verbessern sich. Mit dieser wichtigen Neuerung konnten ortsunabhängige, batteriebetriebene Gassensoren, die auch als Pellistor (aus „pellet“ und „resistor“) bezeichnet werden sind, hergestellt werden.^[2]

Anders als beim Pellistor beruht die Wirkungsweise chemoresistiver Gassensoren auf den elektrischen Eigenschaften von Halbleitermetalloxiden. Nach der Entdeckung, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern bei der Adsorption und Desorption von Gasen verändert und dass dieser Prozess bei hohen Temperaturen (z.B. 400°C) sehr rasch abläuft, wurden erste Versuche mit ZnO-Dünnfilmen als chromatographischen Detektoren anstelle der herkömmlichen Wärmeleitfähigkeitszellen durchgeführt (Abbildung 1a).^[10] Erste Resultate mit diesen neuartigen (Halbleiter-)Detektoren waren ermutigend. Zwar waren die Reaktions- und Erholungszeiten wegen der Adsorption und Desorption des Analyten länger, jedoch hatten die Detektoren die etwa 100fache Empfindlichkeit von Wärmeleitfähigkeitszellen.^[10] Dieser Detektortyp war vor allem für die Gaschromatographie interessant,^[15] und rasch wurden im Anschluss die Sensoreigenschaften verschiedener Metalloxide untersucht, unter denen sich ZnO, CdO, Fe₂O₃ und SnO₂ als die empfindlichsten erwiesen.^[16]

Die Verwendung der ZnO-Dünnfilme in der Gaschromatographie wurde allerdings durch die schlechte Langzeitstabilität dieser Filme behindert.^[16] Man ging deshalb dazu über, den fragilen und teuren Dünnfilm durch einen robusten Dickfilm aus gesinterten oder gepressten Metalloxidpulvern mit interner Heizung zu ersetzen (Abbildung 1b).^[11] Diese kleinen und preiswerten Einheiten wurden kommerziell vermarktet, und mit Sensoren auf SnO₂-Basis konnten erfolgreich Explosivgase nachgewiesen werden.^[17] Ähnliche SnO₂-Einheiten werden immer noch als Figaro-Sensoren vertrieben (Figaro Engineering Inc.).

Nach diesen ersten Erfolgen (Abbildung 1a,b) wurden auch andere Sensorsubstrate, z.B. Sensorfilme mit zylindrischem (Abbildung 1c) und planarem (Abbildung 1d) Aufbau, erforscht.^[12] Die letztgenannten sind am aussichtsreichsten für den Einbau in Mikroeinheiten.^[18] Feststoff-Halbleitergassensoren eignen sich gut für die Miniaturisierung, da keine optischen Komponenten (wie bei der IR-Spektroskopie) oder beweglichen Teile (z.B. Federbalken) gebraucht werden. Der Einbau von SnO₂-Filmen in komplementäre Metalloxidhalbleiter(CMOS)-Gassensormikrosysteme^[19] mit Mikroheizplattendesign^[13] (Abbildung 1e) ermög-

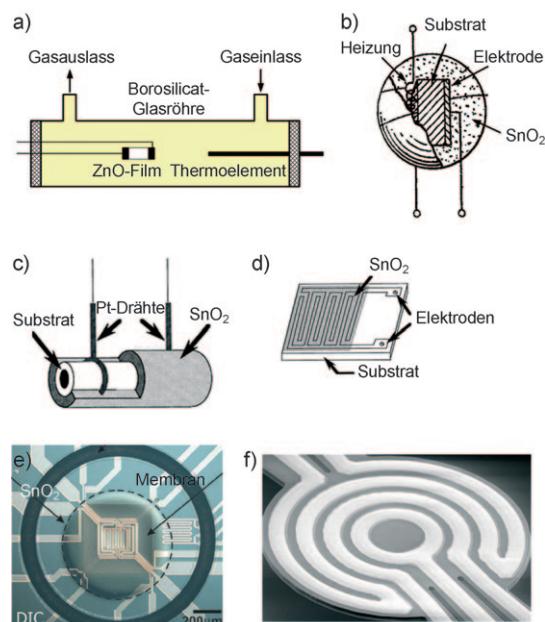


Abbildung 1. a) Metalloxid-Dünnfilm als Chemiresistordetektor für die Gaschromatographie.^[10] Adsorption und Desorption des Analyten auf der (ca. 400°C) heißen Metalloxidoberfläche verändern den Widerstand des Films schlagartig und ermöglichen die quantitative Detektion. Typische Anordnungen für ortsunabhängige Metalloxid-Halbleitergassensoren: b) der erste Prototyp eines Dickfilmgassensors mit interner Heizung,^[11] c) Sinterblockgassensor,^[12] d) Gassensor mit einem planaren Film und Interdigitalelektroden,^[12] e) moderner Gassensor mit Mikroheizplatte,^[13] f) aufgehängte Mikroheizplatte mit kreisförmigen Platinheizungen.^[14]

licht vollständig integrierte Chips mit Abmessungen im Bereich einiger mm² und sogar portable Mikrogassensorfelder.^[20] Durch eine Optimierung des Mikroheizplattendesigns ließen sich sowohl die Detektordichte als auch die Kontrolle über die Arbeitsparameter des Sensors (z.B. Temperaturrampen) verbessern.^[14]

Die Entwicklung dieser multifunktionellen Miniatursensoeinheiten (Abbildung 1) ging einher mit Versuchen, ihre Hauptkomponenten – die Metalloxidhalbleiter – besser zu verstehen.^[21–27] Durch eine Miniaturisierung in den Nanobereich hinein und die Zugabe geeigneter Dotierstoffe konnten die Sensoreigenschaften dieser Materialien, insbesondere jene von SnO₂, verbessert werden.^[3,26,28] Mit nanostrukturierten Materialien, deren Korngrößen im Bereich der dop-



Antonio Tricoli wurde 1981 in Crotone (Italien) geboren und studierte bis 2004 Maschinenbau an der ETH Zürich. 2009 promovierte er im Labor für Partikeltechnologie der ETH Zürich. Er ist zurzeit Dozent und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der ETH Zürich. Den Schwerpunkt seiner Forschung bilden die Synthese von Halbleitern und die elektrischen Nanopartikel in der Gasphase und ihre Nutzung zur Funktionalisierung von Oberflächen für Sensoren, Aktoren, Brennstoff- und Solarzellen.



Marco Righettoni wurde 1984 in Lugano (Schweiz) geboren. Er studierte bis 2009 Maschinenbau an der ETH Zürich und ist zurzeit Doktorand im Labor für Partikeltechnologie der ETH Zürich. Er befasst sich mit der Abscheidung von nanopartikulären Halbleiterfilmen und deren Nutzung zur Funktionalisierung von Oberflächen für Sensoren zur Atemdiagnostik.

pelten Debye-Länge lagen, konnten die untere Nachweisgrenze und die Empfindlichkeit verbessert werden.^[29–32] Fein auf der Oberfläche des Metalloxids dispergierte Katalysatornanopartikel wie Pt,^[33–35] Pd,^[33,36,37] Ag,^[38,39] Ru^[40] und Au^[41,42] erhöhen die Empfindlichkeit noch weiter, hauptsächlich durch Spillover-Effekte. Die Langzeitstabilität dieses hochempfindlichen Materials aus Oxid^[30,32,43] und Dotierstoff^[41,44] bei Betriebstemperatur (gewöhnlich 250–600 °C) ist jedoch problematisch. Erschwerend wirken sich die oft gegensätzlichen Trends der Empfindlichkeit und der Stabilität aus: Eine Stabilitätsverbesserung des Sensors wird von einem Verlust an Empfindlichkeit begleitet (z.B. infolge des Kornwachstums bei einer Wärmebehandlung).^[26]

Die angewendete Synthesemethode ist einer der wesentlichen Faktoren, mit denen die Sensoreigenschaften (besonders Empfindlichkeit und Langzeitstabilität) eines hergestellten Metalloxides gesteuert werden können.^[26] Die Art des Verfahrens bestimmt die Filmporosität, die Kristallorientierung, die Stöchiometrie des Oxids, die Konzentration von Defekten/Verunreinigungen, Sinterhälse und Korngrößen. Eine erste, historische Einteilung unterscheidet zwischen Nass- und Trockenverfahren, die hauptsächlich Dick- bzw. Dünnfilme ergeben. Der Hauptvorteil der Nassverfahren gegenüber der klassischen chemischen Abscheidung aus der Gasphase (CVD) oder dem Sputtern besteht in der getrennten Erzeugung von Metalloxid und Film. Damit können maßgeschneiderte und stabilisierte Nanopartikel hergestellt und anschließend zu einem Film angeordnet werden, z.B. durch Siebdruck (screen printing), Tropf-, Tauch-, Schleuderbeschichtung (drop-, dip-, spin-coating) oder Aufstreichen (doctor blading), was eine hohe Empfindlichkeit in Kombination mit einer akzeptablen Stabilität ergibt.^[30] Der Herstellung mit Nassverfahren mangelt es allerdings wegen der sich bei der Verdampfung von Lösungsmitteln und Additiven bildenden Risse im Allgemeinen an Reproduzierbarkeit.^[45,46] Probleme kann auch die thermische und mechanische Beanspruchung des fragilen Mikrogassensorssubstrats^[18] während der Bildung des Films bereiten. Weiterhin ist die Kontrolle über Filmdicke^[47] und Sinterhals^[48] eingeschränkt, was die Optimierung der Sensorreaktion behindert. Neuartige, auf einer Direktabscheidung maßgeschneideter Nanopartikel aus einer Aerosolquelle beruhende Trockenverfahren^[39,49–51] könnten die jeweiligen Vorteile der Nassverfahren und klassischen Trockenverfahren vereinen: die Kontrolle über die Eigenschaften der Körner^[30] sowie die Kontrolle über die Eigenschaften des Films.^[26] Diese skalierbaren Aerosoltech-

niken^[52] sollten, im Zusammenspiel mit fortgeschrittenen Abscheidungsmethoden wie der elektrodynamischen Fokussierung,^[53] eine Herstellung von Nanosensorfeldern mit einer bisher unerreichten Detektordichte ermöglichen. Bei diesen neuartigen Konzepten besteht die größte Schwierigkeit in der Stabilisierung der hauptsächlich physikalisch gebundenen porösen Filme, die normalerweise mechanisch nicht sehr stabil sind.^[51]

In Übersichtsartikeln sind Aspekte der aktuellen Forschung zu halbleitenden Metalloxiden meist unter dem Blickwinkel der Materialeigenschaften behandelt worden. Man unterschied dabei zwischen reinen und dotierten Metalloxidmaterialien^[3] und analysierte den Einfluss z.B. der Kristallgröße auf die Sensorempfindlichkeit,^[21,29,48] Strukturstabilität^[26] und Selektivität.^[25,54] Es wurde festgestellt, dass Nanomaterialien die besseren Sensorleistungen, insbesondere eine höhere Empfindlichkeit, ergeben.^[55,56] Das Nanomaterial kann in seiner Form (z.B. als Partikel, Stäbe, Drähte, Quantenpunkte und Kern-Schale-Strukturen) und Größe maßgeschneidert werden; damit sind seine chemischen, optischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften sowie seine Oberflächenchemie eingestellbar, was einer Verwendung in Chemo- und Biosensoren entgegenkommt.^[57] Es gibt Übersichtsartikel zur Anwendung von Nanostrukturen als Gassensoren, z.B. von Nanodrähten,^[58] Kohlenstoffnanoröhren^[1] und hohlen Oxiden.^[59] Der Sensormechanismus von Halbleitergassensoren ist theoretisch^[21,23–25,27,48] und experimentell mit spektroskopischen In-situ- sowie Operando-Techniken untersucht worden, mit denen physikalisch-chemische Prozesse in einem aktiven Sensorelement in Echtzeit und unter Betriebsbedingungen verfolgt werden konnten.^[60]

Einige Übersichtsartikel betonten außer den Materialeigenschaften (Kristallgröße, Agglomeration, Sinterhälse) auch die Bedeutung von Strukturparametern (Porengröße, Filmmorphologie, Zugänglichkeit der Oberfläche).^[55,61] Da diese Strukturparameter wechselseitig voneinander abhängen (z.B. Korngröße, Interkonnektivität der Körner, Porengröße und Porenarchitektur), ist ihre Kontrolle mit konventionellen Syntheseverfahren wie Sol-Gel-Prozessen schwierig.^[61] Eine bessere Kontrolle über die Materialeigenschaften und Strukturparameter des Films besteht bei einer Trockensynthese von Metalloxiden. In diesem Aufsatz geben wir einen Überblick über die klassischen^[62] Trockenverfahren sowie neue Aerosolverfahren für die Synthese von Halbleitersensorfilmen. Die mit den unterschiedlichen Methoden erhaltenen Materialien und Filme werden diskutiert und hinsichtlich ihrer Strukturparameter und Leistung klassifiziert. Über einige der Trockenmethoden wie Matrix-unterstützte Verdampfung mit gepulstem Laser (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation),^[63] (gepulste) Laserablation,^[58] Atomlagenabscheidung,^[64] Flammensynthese,^[65] Laserstrahlverdampfen und reaktive Molekularstrahlepitaxie gibt es bereits eigene Aufsätze.^[66] Hier werden wir uns auf die technischen Aspekte derjenigen Herstellungsmethoden konzentrieren, die für das funktionelle Design von Sensorfilmen geeignet sind. Für eine weitergehende Darstellung der Wirkungsweise von MO_x -Halbleitern als Gassensoren verweisen wir auf die zitierten Übersichtsartikel.^[24,25,27,60]



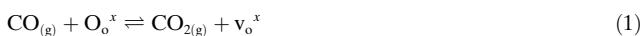
Alexandra Teleki studierte bis 2003 Chemieingenieurwesen an der Königlich Technischen Hochschule Stockholm (Schweden) und promovierte 2008 im Departement Maschinenbau und Verfahrenstechnik der ETH Zürich. Sie ist derzeit Dozentin und wissenschaftliche Mitarbeiterin im Labor für Partikeltechnologie der ETH. Ihre Forschungsschwerpunkte sind die Materialsynthese in der Gasphase und die Funktionalisierung von Nanopartikeloberflächen für Anwendungen in der Katalyse sowie in Gassensoren und Nanokompositen.

2. Detektionsmechanismus von Halbleitergas-sensoren am Beispiel von SnO_2

Die Entwicklung von Halbleiterfilmen für Gassensoren ist untrennbar mit ihrem Sensormechanismus verbunden. Eine gewisse Kenntnis der Wirkprinzipien ist die Voraussetzung dafür, dass man zwischen den vielen Verfahren zur Herstellung von Metalloxidfilmen mit nanometergroßen Kristallen und Körnern differenzieren kann. Eine erste Unterscheidung ist diejenige zwischen Halbleitern des n-Typs (mit Elektronen als den vorherrschenden Ladungsträgern) und solchen des p-Typs (Defektelektronen als vorherrschende Ladungsträger). Bei der erstgenannten Art erhöht sich die Leitfähigkeit beim Kontakt mit einem reduzierenden Analyten, und sie vermindert sich beim Kontakt mit einem oxidierenden Analyten. p-Halbleiter (z.B. CuO) verhalten sich umgekehrt. Am Beispiel von SnO_2 geben wir an dieser Stelle eine kurze Einführung in den Sensormechanismus von n-Metalloxiden an trockener Luft (Abbildung 2). SnO_2 ist dasjenige Metalloxid, das für eine Anwendung in Gasdetektoren am häufigsten untersucht wurde.^[3, 21, 23] Sein Sensorverhalten gegenüber Ethanol^[21] und CO^[24, 25] ist beispielhaft für das Wechselspiel zwischen der auf der Oberfläche adsorbierten Spezies und der Leitfähigkeit im Metalloxidhalbleiter und lieferte die Grundlage für zwei allgemeine Beschreibungen^[60] des Sensormechanismus: das Sauerstoffvakanz- (Reduktions-Reoxidations-Mechanismus)^[60, 67] und das Ionosorptionsmodell.^[21, 24, 25, 68] Keines dieser beiden Modelle wird jedoch allen experimentellen Beobachtungen gerecht.^[60] Wir beschreiben hier hauptsächlich das Ionosorptionsmodell, das als Leitlinie für das Verständnis der Struktur-Funktions-Beziehungen bei nanostrukturierten, mit verschiedenen Trockenverfahren hergestellten Sensorfilmen dienen wird.

2.1. Sauerstoffvakanzmodell (Reduktions-Reoxidations-Mechanismus)

Da dieses Modell in einem neueren Übersichtsartikel abgehandelt wird,^[60] geben wir hier nur eine kurze Zusammenfassung. Die Wechselwirkung zwischen Gas und Metalloxid wird als partielle Reduktion und Reoxidation auf der Oberfläche beschrieben. Genauer gesagt ist SnO_2 ein n-Halbleiter, und seine Sauerstoffleerstellen fungieren als Elektronendonoren. Die partielle Reduktion der Oberfläche durch eine Reaktion mit einem reduzierenden Analyten (z.B. CO, EtOH) führt zur Bildung zusätzlicher Sauerstoffleerstellen im Gerüst und damit zur Injektion freier Elektronen in das Leitungsband (Leitfähigkeitserhöhung).^[60] Durch das Entfernen des reduzierenden Analyten wird die Oberfläche reoxidiert (sofern Sauerstoff vorhanden ist), sodass die Leerstellen aufgefüllt werden und sich die Leitfähigkeit vermindert [Gl. (1)–(3); Kröger-Vink-Nomenklatur: v_o^x : einfach ionisierte Sauerstoffleerstelle, v_o^{xx} : doppelt ionisierte Sauerstoffleerstelle, O_o^x : neutraler Gerüstsauerstoff, (g): Gasphase].^[60]



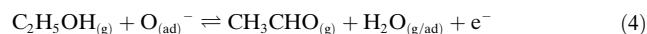
Für oxidierende Analyten (z.B. NO_x) soll der entgegengesetzte Mechanismus gelten. Die Rolle der Diffusion von Leerstellen im Innern des Metalloxids ist stark material- und temperaturabhängig und bedarf noch der weiteren Klärung. Bei den Betriebstemperaturen der SnO_2 -Gassensoren (250–450°C) ist die Zeit, die die Reduktions-Reoxidations-Mechanismen auf der Oberfläche benötigen, außerdem länger als die kurze Reaktionszeit dieser Baueinheiten,^[60] was darauf schließen lässt, dass noch andere Mechanismen (z.B. Chemisorptionen) wesentlichen Einfluss haben.

2.2. Ionosorptionsmodell

2.2.1. Analyterkennung durch SnO_2 : Rezeptorfunktion

Beim Ionosorptionsmodell wird die Erkennung von Gasen durch SnO_2 -Filme in eine Rezeptorf- und eine Transduktionsfunktion des Gerüsts unterteilt.^[21, 24, 25] Die adsorbierten Sauerstoffspezies werden als auf der Oxidoberfläche elektrostatisch stabilisierte, freie Sauerstoffionen betrachtet (Abbildung 2a).^[68] Erst wird der Sauerstoff auf der Oxidoberfläche physisorbiert, und anschließend werden Elektronen vom Metalloxid auf den Sauerstoff übertragen, der nun geladen ist und dadurch ionosorbiert wird.^[21, 22, 27] Es werden verschiedene Sauerstoffspezies wie molekulare (O_2^-) und atomare Ionen (O^- , O^{2-}) adsorbiert. Unterhalb von 150°C dominiert gewöhnlich die molekulare Form, während die atomaren Spezies oberhalb dieser Temperatur gefunden werden.^[24] Diese adsorbierten Ionen streuen Elektronen innerhalb der Debye-Länge δ des Metalloxids und sorgen für die Bildung eines verarmten Bereichs (Abbildung 2a) mit herabgesetzter Elektronenbeweglichkeit nahe der Oxidoberfläche.^[21]

Die Rezeptorfunktion von SnO_2 (an Luft) für einen reduzierenden oder oxidierenden Analyten besteht aus der Konzentrationsänderung des ionosorbierten Sauerstoffs.^[21, 25] Das Einführen eines reduzierenden Analyten wie EtOH, H_2 oder CO vermindert infolge seiner teilweisen oder vollständigen Oxidation die Oberflächenkonzentration der Sauerstoffionen (Abbildung 2b), wodurch gefangene Elektronen freigesetzt werden und die Konzentration der Streuzentren abnimmt, sodass die Elektronenbeweglichkeit im Oxid ansteigt.^[21] Für EtOH,^[21] H_2 ^[69] und CO wurden die folgenden vereinfachten Sensorreaktionen auf der Oberfläche vorgeschlagen [Gl. (4)–(6)].^[48]



Dabei sind die Analyten anfangs gasförmig (g) und reagieren mit den adsorbierten (ad) Sauerstoffionen auf der SnO_2 -Oberfläche. Demgegenüber erhöhen oxidierende

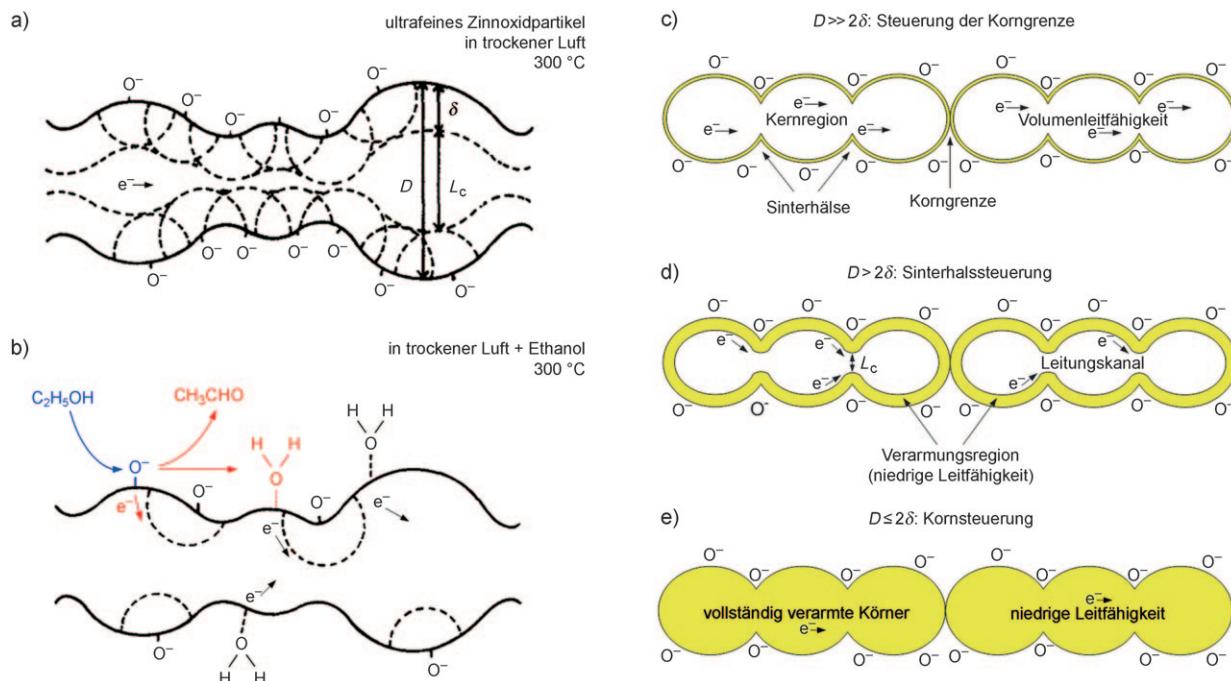


Abbildung 2. Ionosorption von Sauerstoff auf der SnO_2 -Oberfläche a) in reiner trockener Luft und b) mit Ethanol.^[21] Die adsorbierten Sauerstoffspesien (a) fangen Elektronen von SnO_2 ein und bilden dabei Ionen, die innerhalb der Debye-Länge δ des Oxi- (3 nm für SnO_2 bei $250\text{ }^\circ\text{C}$) Elektronen streuen.^[21] Dadurch vermindert sich die Elektronenkonzentration und -beweglichkeit, und die SnO_2 -Leitfähigkeit nimmt ab. Die Reaktion zwischen Ethanol und dem ionosorbierten Sauerstoff (b) verringert die Konzentration dieser Streuzentren (O^-), gibt die eingefangenen Elektronen frei, und die Leitfähigkeit des SnO_2 steigt. Der Mechanismus der Leitfähigkeitsänderung und seine Größenordnung werden hauptsächlich vom Verhältnis zwischen Korngröße D und der Debye-Länge bestimmt.^[48] Für $D \gg \delta$ (c) steuert die Verarmung der Oberfläche zwischen den Korngrenzen die Leitfähigkeitsänderung. In diesem Fall erwartet man eine geringe Empfindlichkeit für den Analyten, weil die Wechselwirkung mit dem Analyten nur in einem kleinen Bereich des Halbleiters stattfindet. Bei $D > 2\delta$ (d) gibt es einen Leitungskanal mit hoher Leitfähigkeit, dessen Weite L_c von der Konzentration der Sauerstoffionen auf der Oberfläche bestimmt wird, sodass nur mäßige Empfindlichkeiten auftreten. Bei $D \leq 2\delta$ (e) ist das gesamte Korn verarmt, und Konzentrationsänderungen des Sauerstoffs auf der Oberfläche wirken sich auf den gesamten Halbleiter aus, was eine stärkere Empfindlichkeit bewirkt.^[48]

Analyten (z.B. NO_x) die Konzentration des ionosorbierten Sauerstoffs und haben daher eine entgegengesetzte Wirkung.^[70] Es sollte aber angemerkt werden, dass es nur schwache spektroskopische Belege für einen Beitrag der Sauerstoffionen zur Gasdetektion gibt.^[27,60]

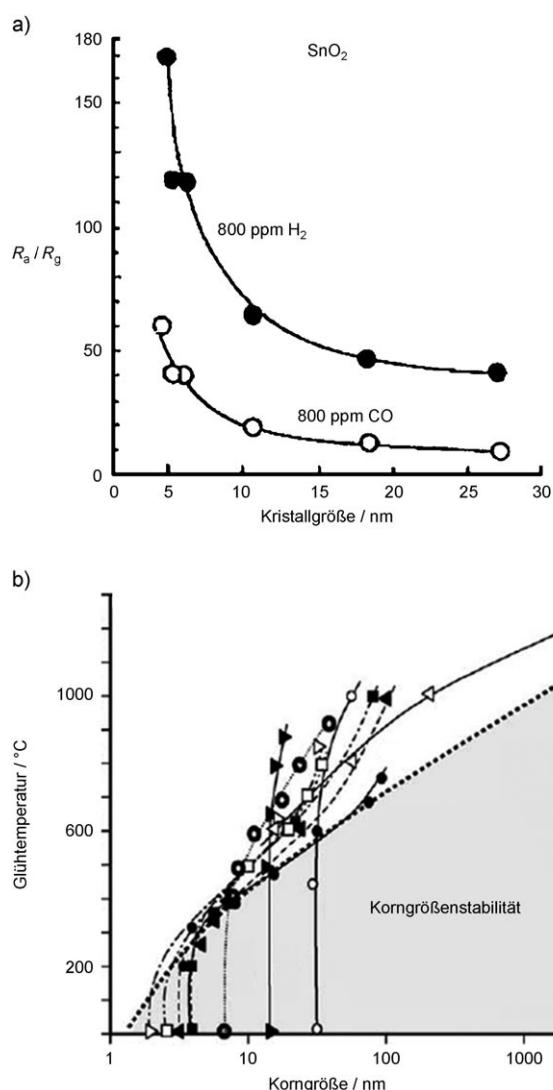
2.2.2. Reaktion von SnO_2 auf einen Analyten: Transduktionsfunktion

Die Veränderung der Konzentration des ionosorbierten Sauerstoffs löst die Rezeption (Detektion, Erkennung) des Analyten aus, die mit einer quantitativen Änderung der Leitfähigkeit des SnO_2 entsprechend seiner Transduktionsfunktion verbunden ist. Zwar gibt es einen direkten proportionalen Zusammenhang zwischen der Injektion freier Ladungen in das Metalloxid und den für die Reaktion mit dem Analyten zur Verfügung stehenden ionosorbierten Sauerstoffplätzen, wegen der sich verändernden Zahl der Streuzentren (Abbildung 2b) hängt die Elektronenbeweglichkeit aber stark von der SnO_2 -Kornmorphologie ab.^[21,48]

Genauer gesagt, streut der ionosorbierte Sauerstoff Elektronen innerhalb der Debye-Länge von SnO_2 , wodurch die Beweglichkeit der Elektronen abnimmt. Bei größeren Körnern ($D \gg \delta$) wird der Sensormechanismus von den Korngrenzen bestimmt (Abbildung 2c). Für ultrafeine Na-

nopartikel (Abbildung 2d,e) gibt es zwei mögliche Mechanismen als Funktion der Korngröße D : Beträgt die Korngröße mehr als das Doppelte der Debye-Länge von SnO_2 ($\delta \approx 3\text{ nm}$ bei $250\text{ }^\circ\text{C}$),^[21] gibt es innerhalb eines Durchmessers $L_c = D - 2\delta$ um das Kornzentrum einen Leitungskanal mit Volumenbeweglichkeit (Abbildung 2d). Durch die Konzentrationsänderung der Streuzentren (O_2^- , O^- , O^{2-}) ändert sich hier lediglich die Weite L_c des Leitungskanals. Beträgt die Abmessung des SnO_2 -Korns aber das nur Doppelte von δ oder weniger, so verarmt das gesamte Korn (Abbildung 2e), und die Reduktion des ionosorbierten Sauerstoffs kann einen Leitungskanal durch das Oxid „öffnen“ (Abbildung 2b).

Durch die „Öffnung“ des Leitungskanals werden die Elektronenbeweglichkeit des SnO_2 und somit seine Leitfähigkeit spürbar erhöht,^[21,48] d.h., SnO_2 -Sensoren mit Korngrößen nahe 2δ reagieren auf einen reduzierenden Analyten wesentlich stärker (Abbildung 3a).^[29,48] Bei der Betriebstemperatur von SnO_2 -Halbleitergassensoren ($250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$) ist die Sintergeschwindigkeit dieser kleinen Körner (ca. 6 nm) allerdings hoch, und es ist schwierig, ihre Größe selbst unter 10 nm zu stabilisieren (Abbildung 3b).^[26] Dies ist auch der Grund, weshalb die erwartete, verstärkte Sensorreaktion mit abnehmender Korngröße experimentell nur zum Teil nachgewiesen werden konnte.^[48]



3. Morphologien von Sensorfilmen

Halbleiterfilme für Gassensoren werden nach ihrer Morphologie und damit dem Sensormechanismus klassifiziert. Die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche eines Metalloxidhalbleiters (z.B. SnO_2) und dem reduzierenden oder oxidierenden Analyten kann zwar mit der Sauerstoffvakanz- oder Ionosorptionstheorie erklärt werden, aber die Filmmorphologie und die Wechselwirkung zwischen Film und Sensorsubstrat spielen ebenfalls eine Rolle.^[24]

Allgemein unterscheidet man zwischen dichten (kompakten) und porösen Sensorfilmen.^[24] Bei dichten Filmen

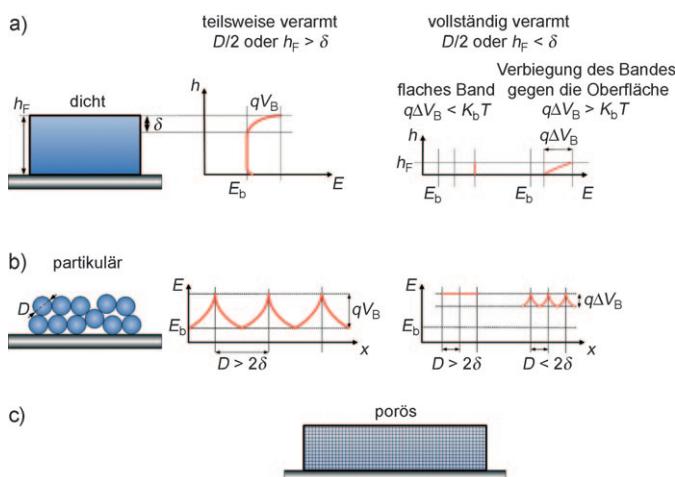


Abbildung 4. Geometrie und zugehöriges Energieband von a) dichten, b) partikulären und c) porösen Filmen (adaptiert aus Lit. [24]). h_F : Filmdicke, q : Elementarladung eines Elektrons, V_B : Potential der Korngrenze, E_b : Bandenergie des Volumenmaterials, K_b : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur des Materials. Durch die Ionosorption von Sauerstoff auf der Metalloxidoberfläche entstehen Oberflächenbarrieren mit einer Höhe von qV_B , die innerhalb von δ das Energieband des Oxids verbiegen und die Leitfähigkeit des Oxids herabsetzen. Bei teilweise verarmten dichten oder Partikelfilmen ($D/2$ oder $h_F > \delta$) ist immer noch ein Leitungskanal verfügbar, dessen Bandenergie mit der im Volumen korreliert. Bei vollständig verarmten dichten oder Partikelfilmen ($D/2$ oder $h_F < \delta$) wird die Bandenergie E_b im Volumen nicht erreicht, und im gesamten Material wird die Leitfähigkeit vermindert. Liegt außerdem die Höhe der Energiebarriere qV_B unter der thermischen Energie $K_b T$, kann das Energieband als flach betrachtet werden, ansonsten verbleibt eine teilweise Verbiegung gegen die Oberfläche. Der Beitrag zur Empfindlichkeit eines porösen Films mit partikulären sowie dichten Bereichen stammt aus allen möglichen Kombinationen der genannten Fälle. Für weitere Einzelheiten siehe Lit. [1, 24].

kann der Analyt nicht in den Film eindringen, sodass die Wechselwirkung mit dem Gas auf der geometrischen Oberfläche des Films stattfindet (Abbildung 4). Demgegenüber kann das Gas in poröse Filme bis zum Substrat vordringen und mit den einzelnen Körnern, Sinterhälsen und mit Korn-Substrat/Elektrode-Grenzflächen wechselwirken.^[24]

Auf diesen beiden Kategorien baut das allgemeine Modell für die Sensorleistung der unterschiedlichen Filme von Metallocid-Halbleitergassensoren auf.^[24] Die einfache Unterscheidung zwischen dichten und porösen Filmen wird jedoch nicht allen möglichen Morphologien gerecht. Obwohl einige Prozesse (wie die Spraypyrolyse) nanokristalline Metalloxidfilme mit einer bestimmten Gesamtporosität ergeben, sind die Korn- und Kristalleigenschaften nicht überall homogen,^[26] sodass „dichte“ und „poröse“ Bereiche in einem derartigen „porösen Film“ nebeneinander vorliegen. Neue Verfahren wie die Flammenspraypyrolyse (FSP),^[50] bei denen die Partikelsynthese und die Filmabscheidung voneinander getrennt sind, ermöglichen die Herstellung vollständig poröser Filme ohne dichte Bereiche. Auf diese Unterscheidung Bezug nehmend, soll hier die neue Klasse der „Partikelsensorfilme“ eingeführt werden, die auf der Abscheidung fester Nanopartikel (bei nur moderaten Substrat- und Sintertemperaturen) beruht (Abbildung 4).

3.1. Dichte Filme

Vollständig dichte Filme werden nicht allzu oft als Halbleitergassensoren verwendet, weil die Zahl der für eine Wechselwirkung mit dem Analyten bereitstehenden Plätze mit zunehmender exponierter Metalloxidoberfläche und demzufolge mit der Porosität des Films wächst.^[3,26] Man könnte solche Filme jedoch als Grenzfall eines porösen Films, der bei hoher Temperatur gesintert (beinahe geschmolzen) wurde, oder als Grenzfall für bestimmte Bereiche innerhalb des porösen Films betrachten. Außerdem gibt es aktuelle Untersuchungen über die Sensoreigenschaften dichter SnO_2 -Filme, die durch Atomlagenabscheidung (ALD)^[71,72] und Molekularstrahlepitaxie (MBE)^[73] hergestellt wurden. Abbildung 4a zeigt das Energieband eines dichten Films an Luft. Der ionosorbierte Sauerstoff streut innerhalb der Debye-Länge δ Elektronen, sodass für eine hohe Empfindlichkeit die Dicke h_F eines dichten Films im Bereich von δ liegen sollte (Abbildung 4a, vollständige Verarmung). Dafür wären äußerst dünne Filme (ca. 3 nm für SnO_2 bei 250°C) erforderlich,^[21] was wiederum einen großen Sensorwiderstand und schlechte mechanische Stabilität bedeutete. Wird der Film demgegenüber nur teilweise verarmt (Abbildung 4), so ist nur ein Teil des Films der Reaktion mit dem Gas ausgesetzt, und er wird nur mäßig auf den Analyten reagieren.

3.2. Partikelfilme

Ein idealer Halbleitergasdetektor könnte aus einem einzelnen Metalloxidpartikel bestehen, dessen Korngröße kleiner als die doppelte Debye-Länge ist. Allerdings lässt sich ein solches Idealsystem zurzeit noch nicht kostengünstig realisieren und kommerzialisieren. Stattdessen besteht der Partikelfilm aus einem Netzwerk mehrerer Nanopartikel (Abbildung 4b), das die Messelektroden miteinander verbindet. Die genauen Beiträge der Körner, Hälse, Agglomerat- und Aggregatgrenzen sowie Partikel/Substrat- und Partikel/Elektroden-Grenzflächen zur Gesamtreaktion des Sensors lassen sich nur schwer abschätzen.^[24] Andererseits weiß man von ultrafeinen ($D \leq 10$ nm) Partikeln, dass die Verarmung auf den Korn- und Halsoberflächen (Abbildung 2d,e) sehr wichtig für die Reaktion auf einen Analyten ist.^[21,24,48]

In Abbildung 4b ist die Bandverbiegung eines Partikelfilms an Luft dargestellt. In Einklang mit der Ionosorptions-theorie wird zwischen teilweiser und vollständiger Verarmung unterschieden. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dichten Filmen ist, dass man die Dicke des Films nicht auf die Debye-Länge des Oxiids reduzieren muss, um eine hohe Empfindlichkeit zu erhalten. Das Gas wechselwirkt mit der Oxidoberfläche jedes Einzelkorns, sodass das gesamte Sensormaterial (mit gewissen Ausnahmen bei Dickfilmen) am Detektionselement beteiligt ist. Durch getrennte Steuerung von Filmdicke und Korngröße lassen sich somit eine hohe Empfindlichkeit und ein annehmbarer Widerstand erreichen. Diese Filme werden normalerweise durch Nassabscheidung vorsynthetisierter Partikel hergestellt,^[47] jedoch wurden mit einigen Aerosolverfahren, z. B. FSP, ähnlich gute Ergebnisse bei einer einheitlicheren Filmmorphologie erhalten.^[50,74]

3.3. Poröse Filme

Für Halbleitergassensoren sind Morphologien mit porösen Filmen am gebräuchlichsten. Verschiedene Herstellungsverfahren bieten eine begrenzte Kontrolle über die Kornmorphologien bei der Abscheidung oder beim anschließenden Sintern/Tempern. Methoden wie Spraypyrolyse,^[26] Laserstrahlverdampfen^[75] und Sputtern^[28] ermöglichen eine relativ gute Kontrolle über einzelne Eigenschaften des Halbleiterfilms, aber nur bei wenigen Verfahren lassen sich die Filmdicke, die Korn- und die Kristallgröße unabhängig voneinander steuern. Der poröse Film enthält dann multi-kristalline Körner, die sich wie ein dichter Film verhalten, sowie einkristalline Körner, die sich wie ein Partikelfilm verhalten (Abbildung 4c). Die Empfindlichkeit eines Films für einen Analyten und die optimale Filmdicke hängen von den Anteilen der dichten und partikulären Bereiche ab, in Einklang mit den literaturbekannten Schwankungen der Empfindlichkeit, Betriebstemperatur und Filmdicke für einige Materialien und Herstellungsverfahren (Tabelle 1).

3.4. Filmdicke

Der Einfluss der Filmdicke auf die Sensoreigenschaften eines perfekt dichten Films ist qualitativ einfach: Mit zunehmender Filmdicke nimmt die Sensorreaktion ab, weil der Anteil des mit dem Analyten wechselwirkenden Materials monoton fällt (Abbildung 4a).^[76] Bei porösen oder partikulären Morphologien^[77] (Abbildung 5) ist dies dagegen nicht immer so, weil der Analyt hier in den Film eindringen kann.^[47]

Mit zunehmender Dicke treten in einem isothermen porösen oder partikulären Film zwei Haupteffekte auf: die Vergrößerung der für die Wechselwirkung mit dem Gas zur Verfügung stehenden Gesamtoberfläche, die die Gesamtrezzeptorfunktion verstärkt, und – als eine Folge von Oxidations- oder Reduktionsreaktionen – eine Abnahme der Gaskonzentration am Boden des Films. Die Wirkung einer größeren Filmdicke lässt sich nicht einfach beschreiben: Mehr Rezeptionsplätze für das Gas verstärken die Sensorreaktion nicht linear, und die Abnahme der Gaskonzentration im Film hängt vom Material, der Porosität, der Temperatur, der katalytischen Aktivität und der Analytzusammensetzung ab.

Ein poröser/partikulärer Film lässt sich zum Teil als Netzwerk aus parallelen und seriellen Widerstandselementen (R_{nm}) zwischen zwei Messelektroden modellieren (Abbildung 5, unten).^[47] Man kann das Profil der Gaskonzentration berechnen, indem man die Reaktion des Gases mit einem jeden Widerstandselement als Funktion der Koordinaten im Film berechnet. Die Gesamtreaktion des Sensors wird dann über die Änderung des entsprechenden Gesamtwiderstandes errechnet.^[47] Ungeachtet der Tatsache, dass es sich hier nur um ein grobes Modell handelt, wurde gezeigt, dass sich bei zu dicken Filmen die Sensorreaktion vermindert, weil Gas in der obersten Filmschicht verbrennt.^[47] Daraus folgt, dass für eine maximale Sensorreaktion die Filmdicke optimiert werden muss.

Tabelle 1: Aerosolverfahren für die Synthese von Halbleiterfilmen und die entsprechenden Sensorreaktionen.

Prozess		Filmstruktur ^[a]	Material	Reaktion ($R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}}-1$) auf das Gas (ppm)		Lit.
			EtOH	H_2	CO	
chemische Abscheidung aus der Gasphase unter Atmosphärendruck (ACVD)	D/PO	F:SnO ₂ SnO ₂ SnO ₂		0.04 (300) 0.6 (10 ³)		[97] [98] [105]
Atomlagenabscheidung (ALD)	D		SnO ₂ SnO ₂ SnO _x		0.25 (10 ⁴) 2.3 (250) 43 (5 × 10 ⁴)	[71] [106] [76]
Verbrennungs-gestützte chemische Abscheidung aus der Gasphase (CCVD)	PO		SnO ₂	279 (100)		[74]
Sputtern mit Gleichspannung (DC-SPU)	D/PO	Pd:SnO ₂	0.43 (3 × 10 ³)	0.18 (3 × 10 ³)		[4]
Verdampfung (EVP)	D/PO	SnO ₂ SnO ₂	1 (3.2 × 10 ³)			[21] [107]
Flammenspraypyrolyse (FSP)		SnO ₂ SnO ₂ 45 (50) Si:SnO ₂ 318 (50)	5.3 (10) 20 (10) 50 (10)	4 (50)		[50] [32] [32]
	PA		Pt:SnO ₂		0.8 (10) bei 50% r.h.	[50]
			Pt:SnO ₂		3.4 (10) bei 25% r.h.	[51]
Heißwand-Aerosolreaktor und Niederdruckimpaktor (HWLP)	PA	SnO _{1.8} Ag:SnO _{1.8}	3 (10 ³) 39 (10 ³)			[39] [39]
Ionenstrahlputtern		SnO _x		3.8 (100)		[108, 109]
Ionen-unterstützte Abscheidung (IAD)	D/PO	SnO ₂ SnO ₂ SnO ₂ WO ₃	6 (10 ⁴) 1.5 (10 ⁴)	18 (400) 4 (10 ³) 0.5 (10 ³)		[110] [111] [111]
Molekularstrahlepitaxie (MBE)	D	SnO ₂	1.8 (100) bei 40% r.h.	3.7 (10 ³)		[73]
metallorganische chemische Abscheidung aus der Gasphase (OMCVD)	D/PO	SnO ₂ SnO ₂	8 (100)		0.53 (10)	[87] [95]
Plasma-unterstützte chemische Abscheidung aus der Gasphase (PECVD)	D/PO	SnO ₂ Pd:SnO ₂ SnO _x	40 (10 ³) 14 (50) 17 (50)	100 (10 ³) 32 (50) 1 (50)	22 (10 ³) 1 (50)	[86] [86] [94]
Laserstrahlverdampfen (PLD)	D/PO	SnO ₂ SnO ₂ SnO ₂	6 (50)	10 (10 ³)		[75] [112] [89]
Hochfrequenzputtern (RF-SPU)		SnO _x SnO ₂ SnO ₂ SnO ₂ SnO ₂ Pd:SnO ₂	1.5 (100)		0.18 (100) 0.5 (150)	[113] [114] [115] [116] [58] [58]
rheotaktisches Wachstum und thermische Oxidation (RGTO)	PO	SnO ₂ Pd:SnO ₂ SnO ₂ SnO ₂ Ti:SnO ₂	21 (10 ³) 60 (10 ³)	41 (100) 90 (100)	1 (10 ³) 0.3 (100)	[28] [62] [117] [85] [118]
				0.1 (600)		
				4 (10 ³)		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Prozess	Filmstruktur ^[a]	Material	Reaktion ($R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}}-1$) auf das Gas (ppm)	Lit.
			EtOH H_2 CO	
Ultraschall-Clusterstrahltechnik (SCBD)	PA	TiO ₂	35 (500) Methanol	[78]
Spraypyrolyse (SP)		SnO ₂	2.3 (3200)	[107]
		SnO ₂	0.04 (300)	[98]
		SnO ₂	10^3 (2×10^4)	[77]
		SnO ₂	24 (5×10^3)	[88]
		Pd:SnO ₂	104 (5×10^3)	[88]

[a] D: dicht, PO: porös, PA: partikulär.

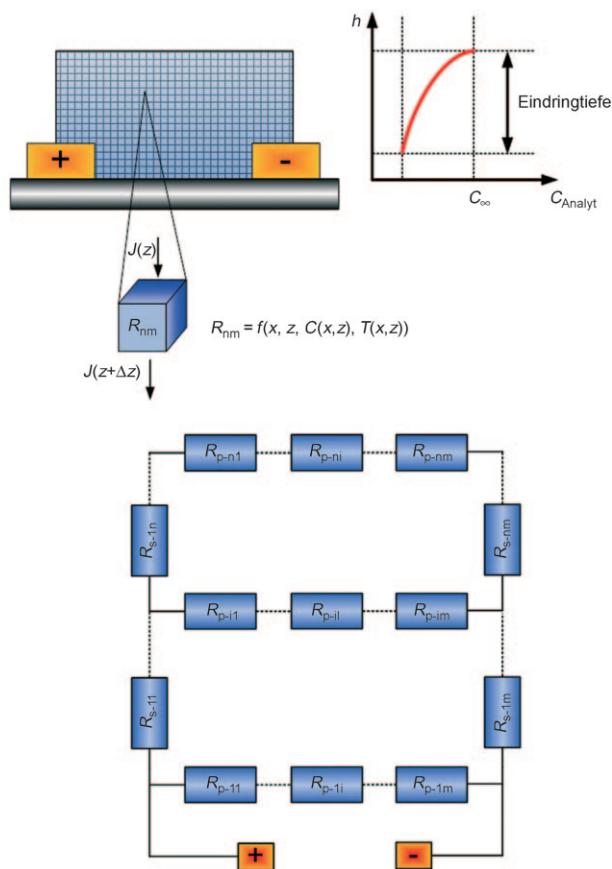


Abbildung 5. Poröser (oder partikulärer) Film (oben links) als Netzwerk von Widerstandselementen (R_{nm}), die parallel und seriell zwischen zwei Messelektroden angeordnet sind (unten; aus Lit. [47]). Jedes (Korn oder) Widerstandselement zeigt eine andere Reaktion auf den Analyten, dessen Konzentration $C(x,z)$ mit seinem tieferen Eindringen in den Film abnimmt (siehe Diagramm oben rechts). Bei nichtisothermen Filmen müssen auch die unterschiedlichen Temperaturen $T(x,z)$ der Widerstandselemente berücksichtigt werden. J : Analyt-Massenfluss.

4. Herstellung von Sensorfilmen

4.1. Trocken- und Nassverfahren

Anfangs teilte man die Halbleitergassensoren in Dünn-^[10] und Dickfilme ein,^[11] wobei Sensorfilme in der ursprünglichen Klassifizierung nicht nur nach ihrer Dicke, sondern auch nach dem Herstellungsverfahren unterschieden wurden, da

Aerosol- und Nassverfahren dünne bzw. dicke Filme ergaben.^[47] Die von Seiyama et al.^[10] eingeführten Gasdetektoren bestanden aus 20–100 nm dicken ZnO-Dünnfilmen und wurden durch Verdampfen von metallischem Zink im Vakuum und anschließende Oxidation bei 450 °C hergestellt. Diese mit einem Trockenverfahren erzeugten Filme (Abbildung 1a) waren hochempfindlich für einige Analyten, wie Toluol, Benzol, Diethylether, Ethanol, Propan und Kohlenstoffdioxid.^[10] Ihre Langzeitstabilität war jedoch mangelhaft, denn die Sensorreaktion nahm nach und nach ab und betrug nach acht Monaten nur noch zwei Drittel des Ausgangswertes.^[16]

Als Grund für die schlechte Langzeitstabilität dieser Filme wurde ihre geringe Dicke und hieraus folgend ihre mechanische und insbesondere „elektrische“ Fragilität angegeben,^[11] und ein neues Nassverfahren für die Erzeugung dicker Sensorfilme wurde vorgeschlagen. Ausgetauscht wurde der Dünnfilm gegen einen „...empfindlichen Körper aus metalloxidischem Halbleitermaterial...“ als „...Block oder dicke Schicht, gebildet durch Druckumformen, Sintern oder Aufstreichen einer Suspension von pulverförmigem Halbleitermaterial in einem geeigneten Medium“.^[11] In der Praxis erhielt man den Block oder Film entweder durch Abscheidung und Sinterung einer Paste/Lösung, die den Halbleiter in körniger Form enthielt,^[29] oder durch direkte Sol-Gel-Synthese auf dem Substrat (Abbildung 6).^[30]

Mit Nassverfahren hergestellte Sensorfilme haben üblicherweise eine Partikelmorphologie (Abbildung 4), allerdings sind bei höheren Kalzinierungs-/Sintertemperaturen auch poröse Filme möglich.^[47] Man ordnet sie noch immer den Dickfilmsensoren zu, da es schwierig ist, die Dicke der mit Nassverfahren hergestellten Filme unter 1 µm zu drücken, ohne dass Lücken im Film auftreten.^[47] Zwar ergeben Partikelfilmmorphologien oft auch die stärksten Sensorreaktionen,^[24,48] aber mit Nassverfahren ist die Kontrolle über die Porosität und Dicke des Films nur begrenzt. Diese Probleme behindern eine mögliche Maximierung der Sensorreaktion in Abhängigkeit von der Filmdicke. Wegen der Rissbildung beim Verdampfen von Binde- und Lösungsmitteln kann die Morphologie eines im Nassverfahren erzeugten Films schlecht reproduziert werden, sodass die Sensorleistungen oft auffällig schwanken.^[50] Nassverfahren sind überdies mehrstufige Prozesse (Abbildung 6) mit oftmals langwierigen Verdampfungs- und Sinter-/Kalzinierungsschritten.

Trockenverfahren bieten demgegenüber die Möglichkeit einer schnellen Synthese von Halbleitersensorfilmen (Abbildung 6), und einige ihrer ursprünglichen Probleme sind bereits überwunden worden.^[26] Die meisten derartigen Verfah-

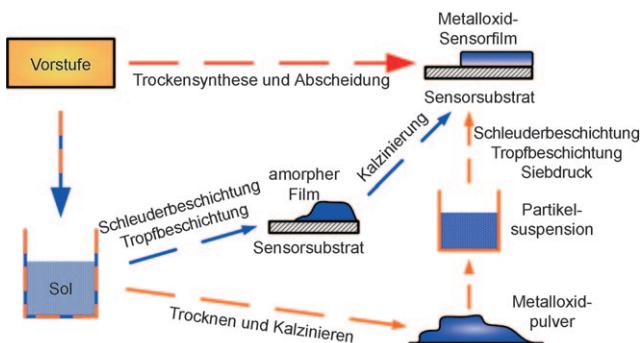


Abbildung 6. Trocken- (oberer roter Pfeil) und Nass-Synthese (orange und blau) von Metalloxidfilmen für Halbleitergassensoren. Bei einigen Trockenprozessen werden kristalline Metalloxidfilme in einem Einzelschritt synthetisiert und abgeschieden. Demgegenüber sind bei Nassverfahren (wie dem Sol-Gel-Verfahren) mehrere Prozesse mit langer Verdampfungs- und Temper-/Kalzinierungsdauer erforderlich.

ren ergeben poröse oder nahezu dichte Filme (Abbildung 4) mit Dicken unter 1 μm , die man als Dünnfilmsensoren auffasst.^[47] Allerdings liefern neuartige Aerosolverfahren, z. B. die Flammenaerosolsynthese und Abscheidung von Sensor-nanopartikeln,^[50] Partikelmorphologien mit unterschiedlichen Filmdicken ($100\text{--}10^5\text{ nm}$). Diese Morphologien lassen sich mit der traditionellen Einteilung in „dünn“ und „dick“ nur ungenügend beschreiben, da sie eine Erweiterung der Partikel-„Dickfilm“-Morphologie in den „Dünnfilm“-Be-reich hinein darstellen.

4.2. Schnelle Trockensynthese

Seit der Herstellung erster Halbleitergassensoren sind verschiedene Trockenverfahren für die Synthese von Metallocidfilmen angewendet worden.^[62] Klassische Methoden ergeben hauptsächlich, jedoch nicht ausschließlich, Dünnfilme einer bestimmten Porosität.^[62] Mit ALD^[71] und FSP^[50,51] wurden kürzlich Partikelfilme hoher Dichte bzw. Porosität ($>98\%$) hergestellt. Eine solche Kontrolle über die Film-morphologie sowie die Möglichkeit einer einstufigen Synthese (Abbildung 6) einfacher und komplexer Metalloxidfilme^[3] gehen weit über die Möglichkeiten der Nassverfahren hinaus.^[26]

Abbildung 7 (Abkürzungen siehe Tabelle 1) zeigt die gebräuchlichsten Methoden der Trockensynthese von dichten, porösen und partikulären Filmen mit festen, gasförmigen oder flüssigen Vorstufen. Man unterscheidet zwischen Verfahren mit heterogener Keimbildung auf der Substratoberfläche^[62] und solchen mit einer homogenen Keimbildung in der Gasphase (Abbildung 7). Erstere werden für die Herstellung perfekt dichter Filme benötigt, deren Wachstum auf einer chemischen oder physikalischen Abscheidung aus der Gasphase beruht.^[62] Klassische Methoden sind das Sputtern, die chemische Abscheidung aus der Gasphase bei Atmosphärendruck und die Spraypyrolyse,^[62] aber es gibt noch einige andere (Abbildung 7 und Tabelle 1). Die durch-schnittliche Porosität solcher Filme wird von Parametern wie dem Prozessdruck, der Substrattemperatur und der Zufuhr-

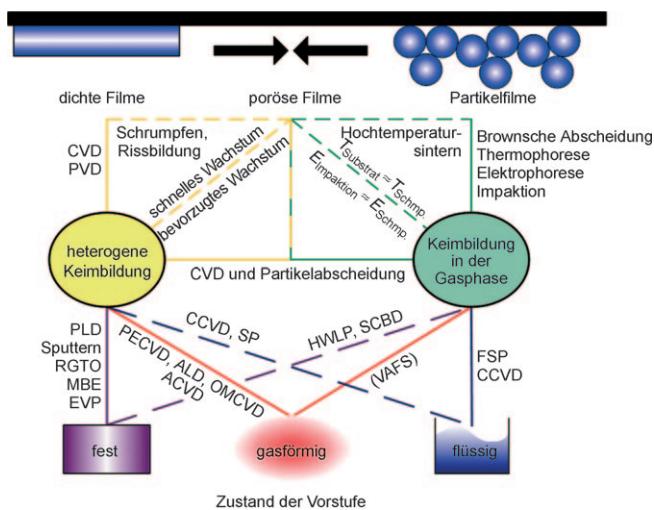


Abbildung 7. Typische Trockenmethoden und Synthesewege für eine dichte, poröse oder partikuläre Filmmorphologie, bei denen feste, gasförmige oder flüssige Vorstufen in die Reaktionszone eingebracht werden. Die in Klammern angeführte Methode ist für Halbleitergassensoren ungewöhnlich (Abkürzungen siehe Tabelle 1).

geschwindigkeit der Vorstufe gesteuert. Es ist allerdings schwierig, homogene Filme zu erzeugen, und oft erhält man sowohl Bereiche mit Partikeln als auch Bereiche mit einem dichten Film (Abbildung 4).^[26]

Im Unterschied zur physikalischen und chemischen Ab-scheidung aus der Gasphase führt die homogene Keimbil-dung in der Gasphase zu Partikeln und Partikelwachstum. Durch Brownsche Abscheidung, Thermophorese,^[50] Elek-trophorese^[53] und Impaktion^[39,78] lagern sich diese Partikel aus dem Aerosol direkt auf der Substratoberfläche ab (Ab-bildung 7). Weil der resultierende Film aus den in der Gasphase gebildeten Partikeln aufgebaut ist, ist er homogen in Zusammensetzung und Morphologie, sofern die hohe Sub-strattemperatur oder Impaktionsenergie keine Umstrukturierung hervorrufen.^[50] Er wird bezüglich seiner Sensoreigenschaften als Partikelfilm eingestuft (Abbildung 4) und ergibt einen hochempfindlichen Sensor, wenn die abgeschie-denen Partikel hinreichend klein sind (Tabelle 1).^[21,24,48] Das mit Sinterung und Kornwachstum verbundene Nachtempern eines solchen Partikelfilms erzeugt einen porösen Film. Es ist aber zweifelhaft, ob eine Herstellung vollständig dichter Filme ohne ein Schmelzen des Metalloxids möglich ist, da bereits vorher eine Zersetzung eintritt.^[79] Halbleiternano-partikel mit einer kontrollierten Größe und Kristallinität können auch durch andere Methoden wie die Flammenaerosolsynthese (vapor-fed aerosol flame synthesis, VAFS; Abbildung 7) erzeugt werden,^[80] aber diese Verfahren wurden bisher noch nicht für die Direktabscheidung von Sensorfilmen angewendet.^[81-83]

4.2.1. Prozessdesign

Wichtige Größen beim Prozessdesign sind die erforderli-che Maximaltemperatur (T_s) des Substrats und der Mini-maldruck (P_{\min}) bei Filmwachstum und Nachbehandlung.

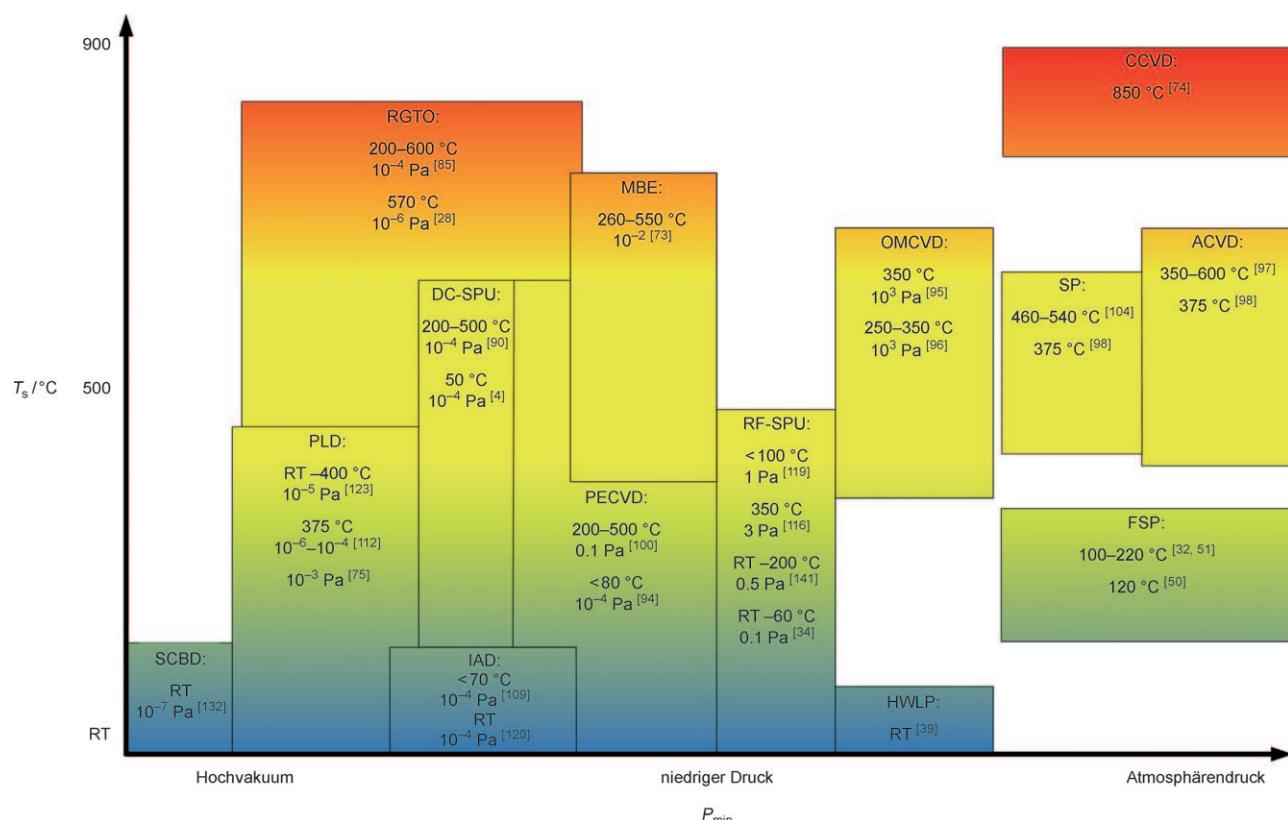


Abbildung 8. Beispiele von Trockenprozessen für die Synthese gasempfindlicher nanostrukturierter Filme, angeordnet nach minimalem Prozessdruck P_{\min} und maximaler Substrattemperatur T_s . Einige Prozesse ermöglichen eine Abscheidung bei Raumtemperatur, doch muss hier häufig nachgetempert werden, um vollständig kristalline Filme zu erhalten. Die angegebenen Drücke und Temperaturen sind nur Richtwerte, da es eine große Bandbreite möglicher Prozessbedingungen gibt.

Abbildung 8 zeigt eine Auswahl von Trockenverfahren mit den entsprechenden Prozessbedingungen für die Synthese nanostrukturierter Filme für Halbleitergassensoren. Wie wir in Abschnitt 4.3 im Detail sehen werden, kann ein und daselbe Verfahren mit unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt werden, und die angegebenen Bedingungen (Abbildung 8) liefern lediglich Anhaltspunkte. Im Allgemeinen sind die unter Atmosphärendruck durchgeföhrten Verfahren bei geringeren Prozesskosten leichter skalierbar als Vakuumprozesse (P_{\min} : Abbildung 8), da die teuren Vakuumsysteme hier entfallen. Die Abscheidung von Einheiten mit integrierten Schaltkreisen wie CMOS-basierten Mikrogassensoren erfordert gewöhnlich eine niedrige Substrattemperatur (T_s : Abbildung 8).^[18, 84] Einige Trockenprozesse ergeben bei mäßigen Temperaturen bis Raumtemperatur einen nanostrukturierten Film (Abbildung 8), aber für vollständig kristalline Materialien und elektrisch leitende Filme muss oft getempert/kalziniert werden. Um in SnO_2 -Filmen, die mit der RGTO-Technik hergestellt wurden, einen durchgehenden elektrischen Pfad zu öffnen, ist z. B. ein Nachtemper-/Oxidationsschritt bei wenigstens 570 °C erforderlich.^[28] Wie bei der Spraypyrolyse beobachtet wurde, setzt die Synthese hochleistungsfähiger Sensorfilme außerdem eine Optimierung dieser Prozessbedingungen voraus^[26] und ist auch meist auf einen schmalen Temperatur- und Druckbereich beschränkt. Tatsächlich fördern ein niedriger Druck die Verdichtung des Films und eine hohe Substrattemperatur das

Kornwachstum. Durch die Wahl geeigneter Parameter lassen sich die Sensorreaktion und die Selektivität für spezifische Analyten wesentlich verstärken, was für SnO_2 -Filme beschrieben wurde, die durch (Magnetron-)Sputtern hergestellt wurden.^[58]

4.3. Chemische und physikalische Abscheidung dichter und poröser Filme aus der Gasphase

Verschiedene Methoden für die chemische und physikalische Abscheidung von SnO_2 -Filmen sind bereits in einem Übersichtsartikel behandelt worden.^[62] Die Sensoreigenschaften der auf diese Weise hergestellten Dünnpfilme können recht verschieden sein (Tabelle 1), sodass z. B. die Reaktion von RGTO- SnO_2 -Filmen (Tabelle 1) auf H_2 bei 41 bei 100 ppm^[28] oder 0.1 bei 600 ppm liegen kann.^[85] Die Reaktion von PECVD- SnO_2 -Filmen auf 1000 ppm EtOH liegt bei 40,^[86] während die Reaktion von OMCVD- SnO_2 -Filmen auf 100 ppm EtOH kaum 8 erreicht.^[87] Dies kommt nicht unerwartet und ist der Vielfalt von Porositäten, Korn- und Kristallgrößen, Filmdicken und Morphologien (porös und dicht) geschuldet.^[26] Alle diese Eigenschaften beeinflussen die Sensorrezeptor- und Transduktionsfunktion stark. Tatsächlich lassen sich durch CVD- oder PVD-Abscheidung hochleistungsfähige Sensorfilme ebenso erzeugen wie mit CCVD,^[74] SP,^[88] RGTO^[28] und PLD^[89] (Tabelle 1), aber oft muss dafür

der perfekt passende Satz von Prozessparametern erst experimentell ermittelt werden. Diese Aufgabe wird noch dadurch erschwert, dass Porosität sowie Korn- und Kristallgröße oft miteinander verknüpft sind und sich während des Filmwachstums oder der Nachbehandlung (Tempern) verändern.^[26,90]

Künftig könnten hier neue Synthesemethoden wie die Elektroabscheidung interessant werden, über die jüngst im Zusammenhang mit der Synthese nanostrukturierter Halbleiterdünnfilme berichtet wurde.^[91,92] Einige Halbleiteroxide (z.B. ZnO, TiO₂) mit Bandlücken im Bereich weniger oder mehrerer eV wurden bereits synthetisiert. Am besten ist im Moment das Zinkoxid erforscht, das für viele Anwendungen infrage kommt,^[93] z.B. als transparentes leitfähiges Oxid (TCO) sowie für Sensoren, lichtemittierende Einheiten, Laser und Transistoren. Die Elektroabscheidung ist auch für die Synthese von Metalloxidgassensoren interessant, da sie eine genaue Steuerung der Filmmorphologie ermöglicht.

4.3.1. Chemische Abscheidung aus der Gasphase

Die chemische Abscheidung aus der Gasphase ist ein effizientes Verfahren zur Synthese dichter oder poröser nanostrukturierter Filme (Abbildung 4). Der Reaktionszone wird eine gasförmige Vorstufe zugeführt (Abbildung 7), und die Synthese der Endprodukte (Metalloxide) erfolgt direkt auf dem Zielsubstrat. In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Abwandlungen der CVD-Methode für die Abscheidung bei geringem Druck (PECVD,^[94] OMCVD^[95,96]) bis Atmosphärendruck (ACVD,^[97-99] CCVD^[74]) entwickelt (Abbildung 8). Oft muss das Substrat eine Mindesttemperatur ($> 300^{\circ}\text{C}$) haben, um die Reaktion/Oxidation der Vorstufenmaterialien zum Abschluss zu bringen.^[95,96,98] Aufwändiger Systeme wie Plasma-unterstützte CVD ermöglichen eine Abscheidung selbst in der Nähe der Raumtemperatur.^[94]

Durch die Wahl einer geeigneten Abscheidungsmethode und entsprechender Prozessbedingungen wird eine große Auswahl an Filmmorphologien mit den entsprechenden Sensorleistungen zugänglich (Abbildung 9). Klassische CVD-Synthesen (z.B. ACVD,^[97] OMCVD^[95]) von Filmen für Halbleitersensoren lieferten jedoch nur eine schlechte Sensorreaktion auf verschiedene Analyten (Tabelle 1). Ein möglicher Grund dafür ist, dass diese Verfahren vornehmlich dichte Filme (oder gasdichte multikristalline Domänen) ergeben und damit keine hinreichend verarmten Körner zur Verfügung stehen (Abbildung 4).

Eine wesentlich stärkere Sensorreaktion lässt sich mit neuen CVD-Verfahren wie PECVD^[94,100] und CCVD^[74] erhalten, weil hier kleinere, dem Analyten besser zugängliche Körner erzeugt werden können (Tabelle 1). PECVD-Prozesse z.B. ermöglichen das Einstellen von Film- und zum Teil auch von Korneigenschaften nicht nur über den Prozessdruck und die Prozesstemperatur,^[101] sondern auch durch eine Änderung von Abscheidungsdauer, Substratabstand und Radiofrequenz(RF)-Leistung.^[102] Für einige der genannten Methoden ist die Kenntnis der Filmwachstumsmechanismen allerdings noch unvollständig. Bei der CCVD wird z.B. eine flüssige SnO₂-Vorstufe versprüht und bei hoher Temperatur ($> 800^{\circ}\text{C}$) in der Nähe eines Substrats verbrannt.^[74] Durch

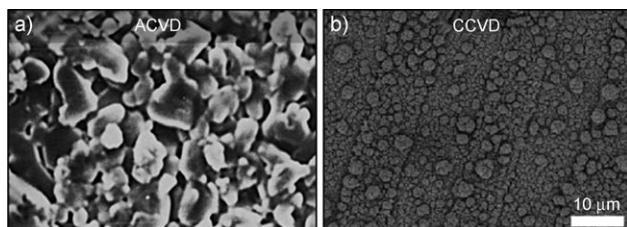


Abbildung 9. Morphologien von SnO₂-Filmen, die durch a) ACVD^[97] und b) CCVD^[95] erzeugt wurden. Die feinen Körner aus der CCVD (b) führen zu einer starken Sensorreaktion auf EtOH, (Tabelle 1) während die Empfindlichkeit grober ACVD-Filme (a) für verschiedene Analyten (z.B. H₂ und CO) schlecht ist.

das gleiche Verfahren werden auch SnO₂-Nanopartikel^[50] in der Gasphase synthetisiert, und dementsprechend ist es schwierig, zwischen der heterogenen Keimbildung auf der Substratoberfläche und der homogenen Keimbildung in der Gasphase zu unterscheiden.^[74] Die erhaltene Filmmorphologie (Abbildung 9) resultiert höchstwahrscheinlich aus der Kombination dieser beiden Prozesse, was die Kontrolle der Filmeigenschaften schwierig macht.

4.3.2. Spraypyrolyse

Die Synthese von Halbleitergassensoren erfolgt häufig durch Spraypyrolyse. Ein aktueller Übersichtsartikel widmet sich dem Zusammenhang zwischen den Struktureigenschaften des Films und seiner Sensorleistung.^[26] Da die Kornform von der Abscheidungstemperatur und der Filmdicke kontrolliert wird, ist das Maßschneidern analytischspezifischer Adsorptionsplätze möglich.^[77,103] Besonders die Substrattemperatur ist ein heikler Parameter, der das Verdampfen des Tröpfchens oder die Pyrolyse, d.h. die Oxidation der Vorstufe, das Sintern und das Kristallwachstum, beeinflusst.^[103]

Wie bei den anderen CVD-Abscheidungsverfahren besteht das Hauptproblem in der mangelnden Kontrolle über das Eindringen des Analyten in den Film und damit über den Zugang zum Korn. Da eine Korngrößenbestimmung auf Basis der zugänglichen Oberfläche technisch schwierig ist, wird in vielen Berichten lediglich die Kristallgröße mitgeteilt.^[104] Dies ist umso schwerwiegender, als die Korngröße in SP-Filmen mehr als das Dreifache der mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) beobachteten, sichtbaren Korngröße betragen kann.^[88] Daraus folgt, dass eine Interpretation der Sensorreaktion auf Grundlage der durch Röntgenbeugungs-(XRD)-Daten ermittelten Größe manchmal irreführend ist (Abbildung 4).^[104]

Abbildung 10 zeigt die Entwicklung der Morphologie (a-c) von SP-SnO₂-Dünnfilmen und die dazugehörigen Sensor-eigenschaften (d) in Abhängigkeit von der Filmdicke (δ_{Film}).^[77] Bei einer Zunahme der Filmdicke von 37 auf 300 nm vergrößert sich die sichtbare (SEM-)Korngröße drastisch (a-c).^[77] Bei größeren Filmdicken sollte die Empfindlichkeit für ein Gas kleiner werden, da die Körner größer werden (Abbildung 4),^[124] dagegen steigt nach einem Minimum bei etwa 50 nm die Empfindlichkeit (d) mit der Dicke an. Diese Beobachtung ist in Einklang mit dem komplexen Modell für die

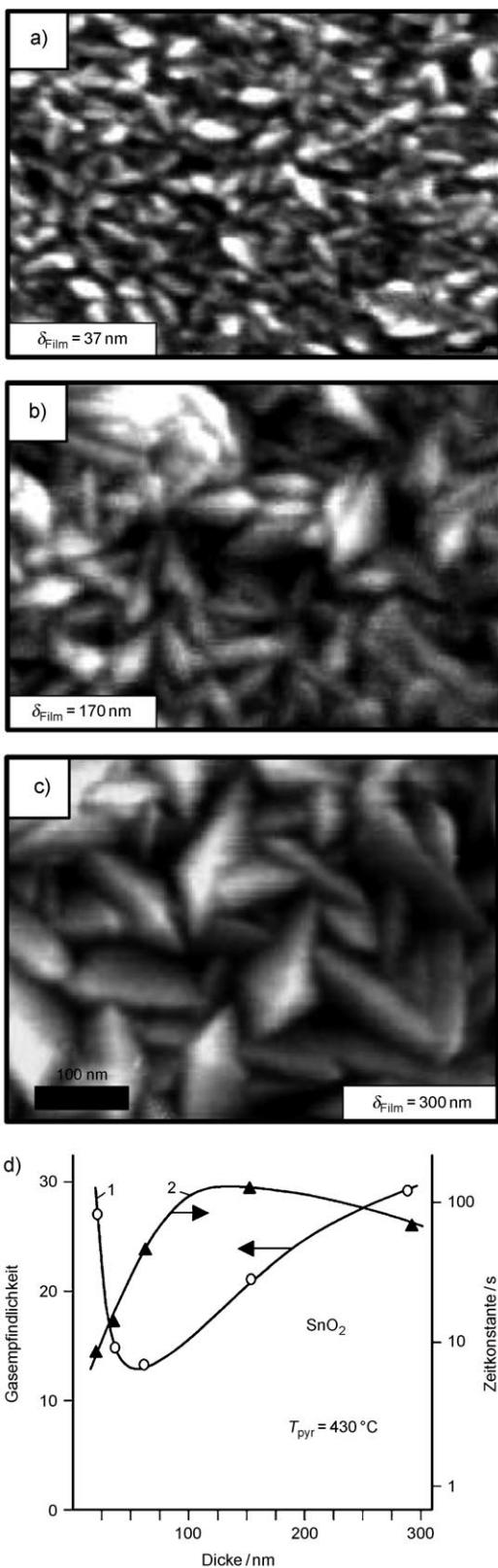


Abbildung 10. Charakterisierung der Morphologien von SP-SnO₂-Dünnfilmen (a–c) und ihrer Sensoreigenschaften (d) in Abhängigkeit von der Filmdicke δ_{Film} .^[77] Die Korngröße steigt mit wachsender Filmdicke drastisch an (a–c). Die Gasempfindlichkeit hat bei $\delta_{\text{Film}} \approx 50 \text{ nm}$ ein Minimum und erhöht sich mit wachsender Dicke (d); 1, \circ = Gasempfindlichkeit; 2, \blacktriangle = Zeitkonstante.

Sensorreaktion poröser Filme und hängt außerdem von der Molekülzusammensetzung des Analyten und der Betriebstemperatur des Films ab.^[47]

4.3.3. Sputtern

Die physikalische Abscheidung von Filmen für Halbleitergassensoren aus der Gasphase mit Sputter-Prozessen ist dann besonders interessant, wenn Suboxide^[119] oder eine besondere Orientierung von Kristallflächen^[116] erwünscht sind. Das Sputter-Verfahren gibt eine relativ gute Kontrolle über die Filmmorphologie, von porösen bis zu beinahe störstellenfreien, dichten Filmen. Besondere Orientierungen von Kristallflächen kann man durch das Einstellen der Subrateigenschaften erhalten.^[116] Außerdem kann das Substrat während des Abscheidungsprozesses bei Raumtemperatur gehalten werden.^[113]

Zu den wesentlichen Nachteilen zählen die Notwendigkeit, bei einem niedrigen Druck zu arbeiten, sowie die schlechte Kristallinität,^[116] wenn bei einer niedrigen Subratemperatur gearbeitet wird. Dies macht, wenn vollkommen kristallines Material erwünscht ist, eine Nachbehandlung bei mäßigen bis hohen Temperaturen (z.B. 400^[113] und 600 °C^[116]) notwendig. Bei der Synthese von Zinnoxidfilmen entstehen oft Sn⁴⁺- und Sn²⁺-Valenzzustände,^[119] die die Empfindlichkeit herabsetzen.^[113,119]

SnO₂-Sensorfilme aus der Synthese mit klassischem RF-^[113] und Gleichstrom(DC)-Magnetron-Sputtern^[4] zeigten nur eine schlechte bis mäßige Sensorreaktion (Tabelle 1). Ionenstrahl-Sputtern^[120] und Ionen-unterstützte Abscheidung (IAD)^[109] eignen sich zwar etwas besser, sind den Standardprozessen der Nassabscheidung (z.B. Siebdruck) aber gewöhnlich unterlegen.^[113] Dies liegt zum Teil an der Cosynthese des weniger gasempfindlichen Sn²⁺ anstelle von Sn⁴⁺, doch spielt auch die Korngröße eine wichtige Rolle.^[113] Tatsächlich ist die Stärke des Kornwachstums während der Abscheidung oder während des Nachtemperns schlecht kontrollierbar (Abbildung 11).^[120] Für vollständig kristalline

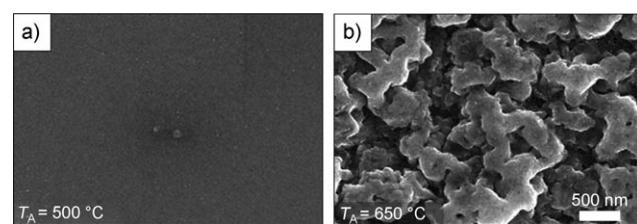


Abbildung 11. Durch Ionenstrahl-Sputtern erzeugter SnO₂-Film, der bei a) 500 und b) 650 °C nachgetempert wurde.^[120] Vollständig kristalline SnO₂-Filme erfordern ein Nachtempern bei Temperaturen T_A oberhalb 600 °C. Dabei entstehen aber große dichte (gasdichte) multikristalline Domänen, die die Sensorreaktion beeinträchtigen.

IAD-SnO₂-Filme muss bei mehr als 600 °C nachgetempert werden (Abbildung 11 b),^[120] dabei verändert sich die Filmmorphologie drastisch (Abbildung 11), was sich auf die Sensorleistung auswirkt. Obwohl nach dem Tempern bei 650 °C 500 nm große Körner erkennbar sind (Abbildung 11 b), be-

trägt die Kristallgröße dennoch nur 15 nm.^[120] Dies lässt auf die Bildung dichter multikristalliner Domänen schließen, die für das Gas undurchdringlich sind. Tatsächlich ist die Sensorreaktion auf 5000 ppm CH₄ gering und erreicht kaum 0.8.^[120]

Eine bessere Kontrolle über die Endgrößen der Körner hat man bei einem zweistufigen Verfahren mit physikalischer Abscheidung/Oxidation aus der Gasphase, z.B. durch RGTO:^[28] Zuerst wird dabei ein Metallfilm auf einem Substrat gebildet (z.B. Sn durch RF-SPU), dessen Temperatur über dem Schmelzpunkt des Metalls liegt (z.B. 232 °C für Sn). Dieser Film wird im Anschluss oxidiert, sodass sich das Zieloxid (z.B. SnO₂) bildet.^[28] Für die Oxidation ist eine bestimmte Mindesttemperatur (z.B. 520 °C) erforderlich, um einen vollständigen Phasenübergang und eine elektrische Kontinuität zwischen den Einzelkörnern zu erzielen.^[28] Man stellte eine starke/mäßige Reaktion der RGTO-SnO₂-Filme auf H₂ fest (Tabelle 1), die durch Abscheidung dispergierter Pd-Nanostrukturen auf dem Film weiter gesteigert werden konnte.^[62] Die erhaltenen, relativ kleinen Körner und ihre gute Zugänglichkeit machen dieses Verfahren für die Synthese von Halbleitergassensoren für verschiedene Analyten wie CO und NO_x interessant.^[121] Die Sensorreaktion (z.B. auf NO₂) lässt sich durch die Optimierung der Abscheidungstemperatur, d.h. der Bedeckung der Substratoberfläche mit Sn-Tröpfchen, noch weiter steigern.^[122] Der Einbau von RGTO-Filmen in das Substrat eines Mikrosensors und die Abscheidung von Au-Nanopartikeln auf einem SnO₂-Film (Abbildung 12) ermöglichte die Detektion von C₆H₆ und NO₂ im ppb-Bereich.^[14]

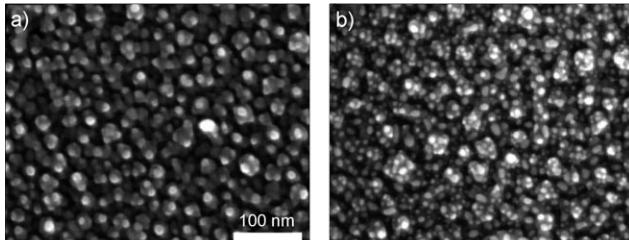


Abbildung 12. SEM-Bilder von RGTO-SnO₂-Filmen a) ohne und b) mit Au-Nanopartikeln.^[14] Durch die gute Zugänglichkeit und geringe Größe der SnO₂-Körner (a) sowie die gute Dispersion der Au-Nanopartikel (b) können Analyten wie C₆H₆, NO₂ im ppb-Bereich nachgewiesen werden.

4.3.4. Laserstrahlverdampfen

Für einige Analyten wie Ethanol^[75] und CO^[89] ist die PLD-Herstellung von Filmen für Halbleitergassensoren (Abbildung 8) erfolgversprechend (Tabelle 1), wogegen derartige Filme nur eine mäßige Reaktion z.B. auf H₂ zeigen.^[112] Dies könnte mit unterschiedlichen Bedingungen bei den einzelnen Studien zusammenhängen, weil die Wachstumsdynamik der durch PLD hergestellten Filme kompliziert ist und stark vom Wachstums- (Abbildung 13) und dem Nachtempernschritt abhängt.^[123] Durch PLD lassen sich bei einem kontrollierten Sauerstoffdruck und mäßigen Substrattemperaturen (z.B. 300 °C) feine Körner (< 10 nm) herstellen.^[89]

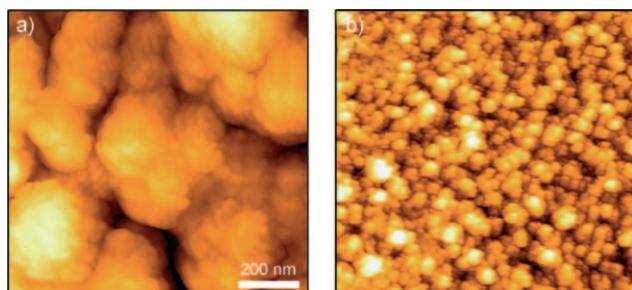


Abbildung 13. Rasterkraftmikroskopie(AFM)-Bilder von PLD-SnO₂-Filmen, deren Abscheidung a) bei Raumtemperatur und b) bei 150 °C erfolgte.^[123] Die Zugänglichkeit der Oberfläche der SnO₂-Körner hängt von den Abscheidungsbedingungen ab.

Mit einer von 300 auf 400 °C erhöhten Abscheidungstemperatur wird die Kristallgröße mehr als verdoppelt.^[123] Die Abscheidung kann auch bei Raumtemperatur erfolgen, ergibt dann aber hauptsächlich eine amorphe Phase, während oberhalb von 150 °C (z.B. 300 °C) vollständig kristalline SnO₂-Filme entstehen.^[123] Die Zugänglichkeit dieser Körner (Filmporosität) für den Analyten lässt sich nicht auf einfache Weise erklären und hängt von den Abscheidungsbedingungen ab (Abbildung 13). Die Integration von PLD-SnO₂-Filmen in Mikrogassensoren ist jüngst demonstriert worden.^[112]

4.3.5. Molekularstrahlepitaxie

Durch MBE hergestellte, dichte SnO₂-Filme (Abbildung 4) mit genau kontrollierter Filmdicke und -zusammensetzung wurden auf ihre Sensoreigenschaften untersucht.^[73] Sowohl poly- als auch monokristalline Filme wurden synthetisiert, wobei sich die erstgenannten als empfindlicher erwiesen. Erwartungsgemäß waren die Sensorreaktionen (Abbildung 4) auf H₂ und Ethanol äußerst schwach (Tabelle 1), weil die betreffenden Filme zu dick und dicht und deshalb nicht vollständig an Elektronen verarmt waren.

4.4. Partikelfilme durch Aerosolsynthese und Nanopartikelabscheidung

Die homogene Keimbildung von Nanopartikeln in der Gasphase und die Abscheidung der Partikel aus dem Aerosol auf ein Sensorsubstrat ist eine Alternative zur chemischen oder physikalischen Abscheidung nanostrukturierter Metall-oxidfilme aus der Gasphase (Abbildung 7). Der Hauptvorteil dabei ist die Trennung von Material- und Filmsynthese in zwei Schritte. Anders als bei CVD-^[77,97] und PVD-Verfahren^[113,119] lassen sich hier die Eigenschaften von Korn und Kristall genau einstellen,^[32,51] um eine ausreichende Porosität für das Eindringen eines Analyten in den Sensorfilm zu erzielen.

4.4.1. Mechanismus des Filmwachstums durch Aerosolabscheidung

Im ersten Schritt erfolgt die Nanopartikelsynthese in der Gasphase. Nanometergroße Metalloxidhalbleiter können mit

unterschiedlichen Verfahren gut kontrolliert hergestellt werden, z.B. durch Sputtern,^[49,78] in einem Heißwand-Aerosolreaktor^[39,124] sowie durch Diffusionsflammen^[125–128] und Sprayflammen mit der Zufuhr eines Gases bzw. einer Flüssigkeit.^[32,45,50,51] Die Flammensynthese von Nanopartikeln vereint die Vorteile einer kurzen Prozessdauer, guten Skalierbarkeit und hohen Partikelkonzentration im Produkt mit einander.^[129] Eine noch breitere Auswahl an Materialzusammensetzungen bei einer besseren Kontrolle über Kornmorphologien und Dispersion bietet das Sprayflammen.^[65] Korngrößenverteilung,^[39] Aggregation,^[130] Orientierung der Kristallflächen,^[131] Zusammensetzung^[32] und Form^[32] der Nanopartikel können in der Gasphase direkt maßgeschneidert werden.

Der zweite Schritt besteht in der Abscheidung der Nanopartikel auf dem Sensorsubstrat und ihrer Selbstorganisation zu einem Nanopartikelfilm (Abbildung 4). Die wesentlichen Abscheidungsmechanismen (Abbildung 14 a) – Impaktion,^[39,132] elektrodynamische Kräfte ($F_{\text{elektr.}}$),^[53] Diffusion

(F_B) und Thermophorese ($F_{\text{therm.}}$)^[50,51] – hängen von den Aerosolbedingungen ab (z.B. Geschwindigkeit, Druck, Temperatur, Partikelgröße, elektrische Ladung). Die Morphologie des entstandenen Nanopartikels (Abbildung 14 a) wird vom Verhältnis der Translations- zur Diffusionsgeschwindigkeit (Abbildung 14 b; Pécelt-Zahl, Pe) bestimmt.^[133] Bei hoher Translationsgeschwindigkeit (große Pe -Zahl), z.B. im Berner-Niederdruck-Impaktor (BLPI),^[39,132] ist die Filmporosität klein (z.B. 85%). Eine niedrige Geschwindigkeit führt dagegen, wie bei der Abscheidung durch Thermophorese (z.B. FSP), zu hoher Porosität (z.B. 98%).^[50,51] Zwar ermöglichen Impaktoren eine bessere Kontrolle über die Translationsgeschwindigkeit (und somit über die resultierende Morphologie) als Thermophoresesysteme, doch erfordern sie Niederdruckbedingungen (Abbildung 8; HWLP^[39] oder SCBD^[132]), und der Prozess ist technisch anspruchsvoller.^[50,51] Die Aerosolabscheidung von Nanopartikeln (Abbildung 14 b) führt selbst auf porösem Substrat zur schnellen Bildung kontinuierlicher Filme,^[134] was

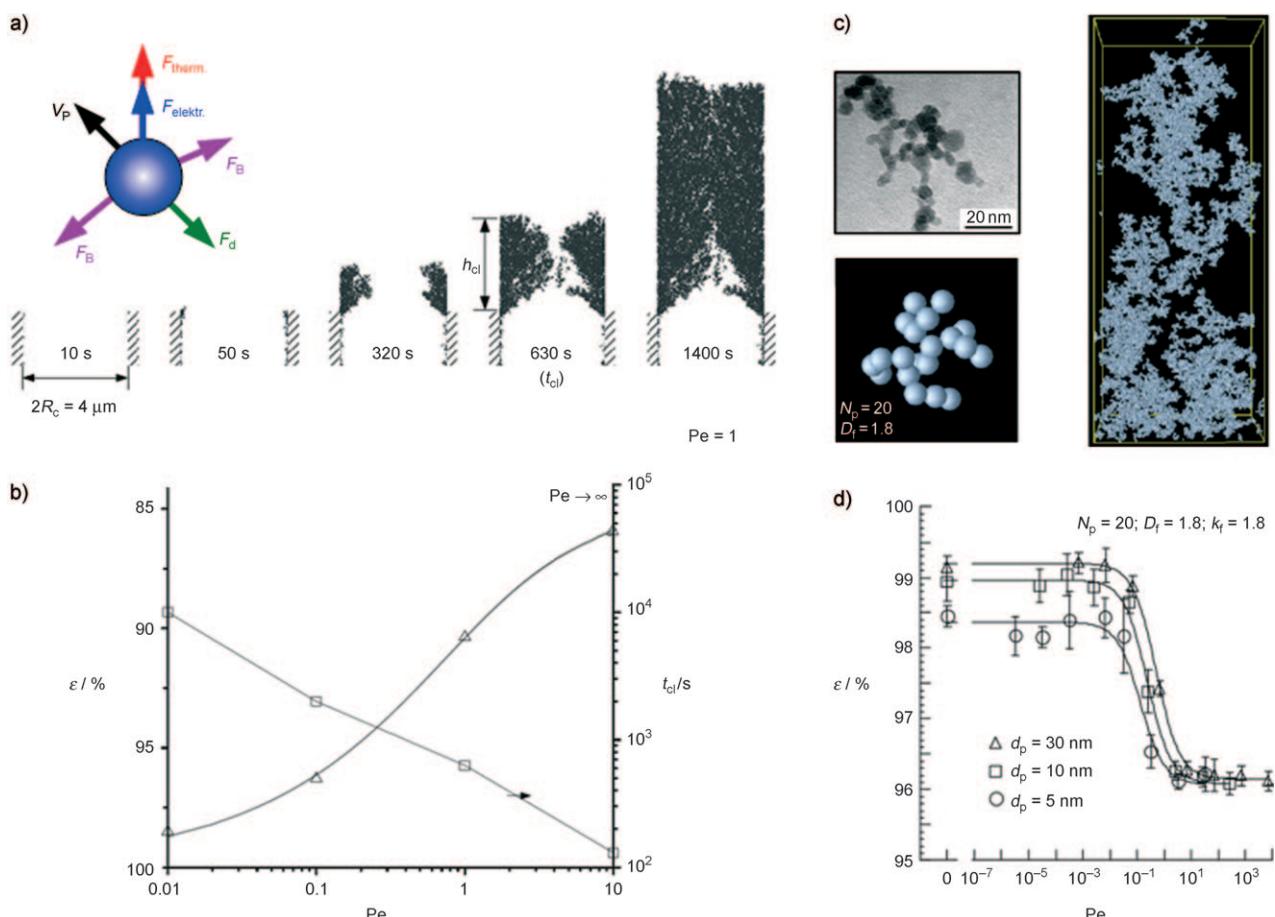


Abbildung 14. Eigenschaften eines Films, der durch Abscheidung einzelner (a,b)^[134] und agglomerierter (c,d)^[133] Nanopartikel^[13] erhalten wird, in Abhängigkeit von der Pécelt-Zahl (Pe); d_p : Primärpartikeldurchmesser, D_f : fraktale Dimension, N_p : Zahl der Primärpartikel im Agglomerat, k_f : fraktaler Vorfaktor, R_c : Kapillarenradius. a) Nanopartikel, die die Oberfläche mit der Geschwindigkeit V_p erreichen, sind verschiedenen Kräften ausgesetzt, einer Widerstandskraft (drag) F_d und einer Brownschen Kraft F_B . Die Anwendung eines Gradienten bei der Thermophorese ($F_{\text{therm.}}$)^[50] oder Elektrophorese ($F_{\text{elektr.}}$)^[53] dient der Vergrößerung der Abscheidungsgeschwindigkeit oder der Erzeugung genauer Muster. Eine solche Abscheidung führt selbst auf porösem Substrat zur Bildung kontinuierlicher Filme.^[134] Die erhaltene Filmporosität wird durch die Pe -Zahl bestimmt (Verhältnis der Translations- und Diffusionsgeschwindigkeiten). Kleine Pe -Zahlen (b) ergeben sehr große Porositäten ε (z. B. 98%), während man bei großen Pe -Zahlen die minimale (ca. 85%) Porosität erreicht; t_{cl} : Zeit der Zusammenballung.^[134] Aerosole bestehen aber oft aus agglomerierten Partikeln,^[133] sodass selbst bei hohen Pe -Zahlen die minimale Porosität 96% beträgt.

neue Filmlayouts ermöglicht, die über die Möglichkeiten der C/PVD-Methoden hinausgehen. Allerdings bestehen konzentrierte Aerosole oft aus agglomerierten Partikeln (Abbildung 14c), und die Abscheidung solcher Agglomerate ergibt eine noch größere Porosität (Abbildung 14c) als die Abscheidung einzelner Nanopartikel. Tatsächlich ist es bei großen Pe-Zahlen (Abbildung 14d; $Pe = 10^3$) schwierig, eine Porosität unter 96 % erreichen, was die Kontrolle über die Filmmorphologie einschränkt.^[133]

4.4.2. Flammenspraysynthese von Partikelfilmen

In Abschnitt 4.4.1 wurde bereits erwähnt, dass die Flammensynthese von Metalloxidnanopartikeln einige Vorteile gegenüber anderen Aerosolverfahren mit sich bringt.^[65] Der Temperaturgradient zwischen den heißen Flammengasen und dem gekühlten Sensorsubstrat kann genutzt werden, um die Geschwindigkeit der Abscheidung durch Thermophorese bei Atmosphärendruck zu erhöhen (Abbildung 8).^[50] In jüngster Zeit ist die Synthese von SnO_2 -Halbleitergassensoren mit Flammenspraypyrolyse (FSP) häufig untersucht worden.^[32, 50, 51, 135, 136]

Mit FSP hergestellte Filme sind hochporös (z. B. 98 %) und bestehen aus Nanopartikeln einer durchschnittlichen Korn- und Kristallgröße von ca. 10 nm, die in einem spitzenartigen Netzwerk zusammenhängen (Abbildung 15c,d), sodass ein nahezu perfekter „Partikelfilm“ entsteht (Abbildung 4).^[51] Dies ermöglicht das Eindringen des Analyten in den Film und die Verarmung aller Kornoberflächen (Abbildung 2). Aus diesem Grund zeigen FSP-Filme eine viel stärkere Sensorreaktion auf sämtliche untersuchten Analyten (z. B. EtOH, CO; Tabelle 1).^[50, 51] Weiterhin kann man durch die Cosynthese von SiO_2 die Größen und Formen der Sinterhälse maßschneidern, sodass sich vollständig verarmte Hälse (Abbildung 2e) und außerordentliche Empfindlichkeiten erzielen lassen.^[32]

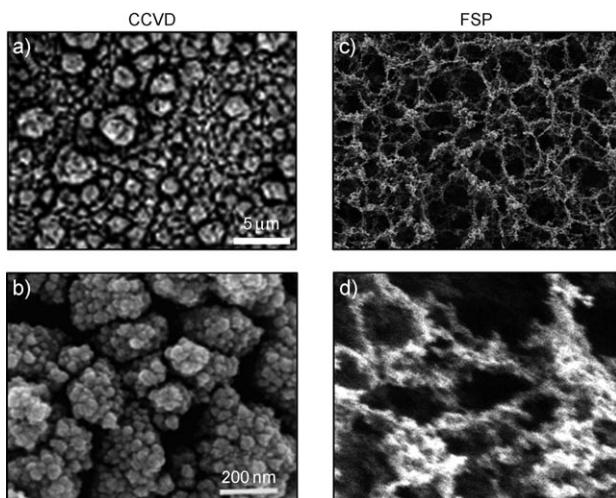


Abbildung 15. Vergleich zwischen einem porösen, durch CCVD erhaltenen^[74] (a,b) und einem partikulären, durch FSP^[51] erhaltenen SnO_2 -Film. Erstgenannter wird bei hohen Substrattemperaturen (z. B. 850 °C) durch Abscheidung von Partikeln aus der Luft und CVD auf der Substratoberfläche erhalten, der FSP-Film dagegen durch Partikelabscheidung aus der Luft bei niedrigen Temperaturen (z. B. 120 °C).

Die Reaktion von FSP- SnO_2 -Filmen liegt im Bereich der jeweiligen CCVD-Filme (Tabelle 1). Sowohl CCVD- als auch FSP-Sensoren sprachen auf Ethanol^[50, 74] und CO^[50] wesentlich stärker an als durch Trockenverfahren hergestellte Sensoren (Tabelle 1). Dies wurde mit einer kleineren Korngröße (FSP: ca. 10 nm, CCVD: < 30 nm^[74]) und hohen Porosität (ca. 98 %^[50]) erklärt, die als optimale Eigenschaften von Gassensorfilmen gelten.^[24] CCVD-Filme haben eine dichtere Morphologie als FSP-Filme (Abbildung 15 a-d). Tatsächlich entstehen bei der CCVD durch die CVD und gleichzeitige Partikelabscheidung poröse Filmmorphologien und keine Partikelfilme (Abbildungen 15 b, 7). Des Weiteren erwartet man eine Restrukturierung beträchtlicher Teilbereiche des Films während der CCVD-Abscheidung, weil die Substrattemperatur (z. B. 850 °C) lange oberhalb der für die thermische Stabilität von 10 nm großen Körnern notwendigen Temperatur (ca. 400 °C; Abbildung 2e)^[26] verbleibt (z. B. 20 min).^[74]

Die Ähnlichkeit der Sensorreaktionen von CCVD- und FSP- SnO_2 -Filmen (Tabelle 1) wird auf eine fehlende Optimierung der Filmdicke zurückgeführt. CCVD-Sensoren gibt es auch als Dünofilme (z. B. 1 μm ^[74]), aber nur dicke (z. B. 30 μm) FSP-Sensoren wurden bisher charakterisiert.^[32, 50, 51] Die obersten Schichten eines dicken SnO_2 -Films können, wie bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt, als katalytischer Filter wirken, der die Analytmenge, die den Rest des Films erreicht, drastisch herabsetzt (Abbildung 10).^[47] Gleichermaßen wurde auch bei durch FSP hergestellten Pd: Al_2O_3 -Filmen beobachtet, die auf einem FSP- SnO_2 -Film abgeschieden worden waren.^[136] Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen CCVD- und FSP-Filmen zu erreichen, sollte man künftig die jeweilige Maximalreaktion bei optimaler Filmdicke untersuchen.^[47]

4.4.3. Mechanische Stabilität physikalisch gebundener partikulärer oder hochporöser Filme

Ein wesentlicher Nachteil von FSP- SnO_2 -Filmen ist ihre schlechte mechanische Stabilität. Während eine Hochtemperaturabscheidung wie die CCVD zur Bildung dicker Sinterhälse und chemischer Bindungen führt (Abbildung 15 a,b), entstehen bei einer Niedertemperaturabscheidung wie der FSP spitzenartige Strukturen (Abbildung 15 c,d), die durch relativ schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Im Ergebnis sind die so abgeschiedenen FSP-Filme mechanisch instabil.^[51]

Die bekannt schlechte mechanische Stabilität der FSP-Filme war auch ein Hauptgrund, weshalb sie nicht für industrielle Anwendungen in Betracht gezogen wurden. Bereits 1997 wurde die Aerosolabscheidung von Al_2O_3 -, Mn_2O_3 -, ZrO_2 - und Y_2O_3 - ZrO_2 -Nanopartikelfilmen durch ein Flammensprayverfahren mit metallorganischen Vorstufen erreicht.^[137] Die Autoren berichteten seinerzeit, dass sich „*der Prozess der Flammenspraysynthese als geeigneter für die Herstellung von Pulvern als für eine Abscheidung erwies. Die Effizienz der Abscheidung der Beschichtungen lag bei unter 10 %. Darüber hinaus hatte die Beschichtung eine pulvartige Struktur fast ohne Adhäsion zum Substrat*“.^[137]

Die mechanische Stabilisierung von SnO_2 -Filmen auf dem Sensorsubstrat sollte durch 10 min langes Tempern in einem

Bandofen bei 500 °C gelingen.^[50] Dem Sinterverhalten von SnO₂^[26] entsprechend sollte eine Verbesserung der mechanischen Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen allerdings gering ausfallen. Andererseits könnte auch eine hohe Sintertemperatur (> 1000 °C) ungünstig sein, da hochporöse Partikelfilme ab einer bestimmten Temperatur zum Zerfall neigen.^[79]

Jüngst gelang die Stabilisierung von FSP-SnO₂-Filmen durch schnelles (30 s) In-situ-Tempern mit einer partikel-freien Flamme.^[51] Die Größe der SnO₂-Kristalle veränderte sich dabei nicht, aber die Porosität des Films nahm drastisch ab, was den Film mechanisch stabiler machte.^[51] Die Stabilität der strukturierten SnO₂-Filme auf Mikrogassensoren genügte, um Wafer-Sägen und Wasserstrahlreinigung^[51] zu widerstehen, und die Filme konnten leicht in CMOS-kompatible Prozesse integriert werden.^[13,138]

5. Materialien durch Trockensynthese

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Materialien für Gassensoren, wobei die Oxide des Sn, Ti, W und Zn mit den in Tabelle 1 aufgeführten Trockenverfahren synthetisiert wurden. Gegenübergestellt werden dabei in erster Linie Unterschiede in der erhaltenen Kristallinität und der Möglichkeit einer Zugabe von Dotierstoffen während der Synthese. Umfassendere Übersichten über den Einfluss der Materialeigenschaften (Zusammensetzung, Größe, Kristallinität, Dotierung) auf die Leistungsfähigkeit von Gassensoren enthält die zitierte Literatur.^[3,26] In Tabelle 2 sind auch die Dicke des abgeschiedenen Films sowie die Art der nachgewiesenen Gase angegeben. Diese Aufstellung könnte ein Wegweiser bei der Auswahl einer geeigneten Trockenmethode sein, wenn ein nanostrukturierter Film (Korngröße, Dicke) oder Gassensor (Detektion eines Analyten) einer bestimmten Spezifikation benötigt wird.

5.1. Kristallinität und Korngröße

Die meisten Verfahren zur Trockenabscheidung ergeben amorphe Filme, die nachgetempert werden müssen, um kristalline Strukturen zu erhalten. Dies ist für eine stabile Leistung bei den typischen hohen Betriebstemperaturen von Metalloxidgassensoren (250–600 °C) wichtig. Anzumerken ist, dass sich die in Tabelle 2 angegebene Kristallinität auf den Film im Zustand unmittelbar nach seiner Herstellung bezieht (sofern bekannt), während die meisten Studien aber nur Angaben zur Struktur und Leistung getempelter Schichten enthalten.

Gewöhnlich wird die Kristallisation von Kornwachstum und Filmverdichtung begleitet, was die Empfindlichkeit verringern könnte, weshalb die Temperbedingungen optimiert werden müssen. (Abbildungen 3 und 4). Die Strukturumwandlung bei der Wärmebehandlung polykristalliner In₂O₃-Filme wird in vier Schritte unterteilt: Verbesserung der Strukturstabilität (bis 500 °C), Koaleszenz von Körnern zu Agglomeraten (500–700 °C), lokale (700–1000 °C) sowie globale Rekristallisation (> 1000 °C).^[26] Die Wärmebehandlung

kann die Empfindlichkeit wesentlich beeinflussen, weil die Reaktion polykristalliner Filme auf Gase nicht nur von den Körnern und Agglomeraten selbst, sondern auch von den Kontaktten zwischen den Körnern und zwischen den Agglomeraten abhängt.^[26] Außerdem kann sich das Adsorptionsverhalten der Sauerstoffspezies auf der Metalloxidoberfläche durch die Wärmebehandlungen ändern, was wiederum die Empfindlichkeit beeinflusst (Abbildung 2).^[26]

Das Nachtempern von SnO₂ findet gewöhnlich bei 400–500 °C statt,^[76,139] die Temperatur hängt aber stark von den zuvor angewendeten Synthesebedingungen und/oder der Ausgangsstruktur des Films ab,^[26] z. B. von der Atmosphäre des RF-SPU-Prozesses.^[140] Man hat die Phasenänderungen von Zinnoxid bei der thermischen Oxidation von RGTO-SnO₂-Schichten untersucht.^[117] Zuerst wurden die Filme mit DC-SPU auf einem Substrat abgeschieden, dessen Temperatur über dem Schmelzpunkt von Sn lag, und danach wurde die thermische Oxidation durchgeführt.^[117] Anfangs wandelt sich das abgeschiedene β -Sn teilweise in SnO um, und mit fortwährender Oxidation bei höheren Temperaturen steigt das SnO/Sn-Verhältnis, bis schließlich bei ca. 500 °C Cassiterit-SnO₂ gebildet wird.^[117]

Bei der In-situ-Abscheidung wird die Kristallinität des Films gewöhnlich durch das Aufheizen des Zielsubstrates kontrolliert. Mit dieser Methode erhält man zwar direkt kristalline Filme, auf empfindliche Substrate wie CMOS-Mikrosensoren ist sie aber nur eingeschränkt anwendbar.^[51] Abbildung 16 zeigt die XRD-Muster von SnO₂-Filmen, die mit

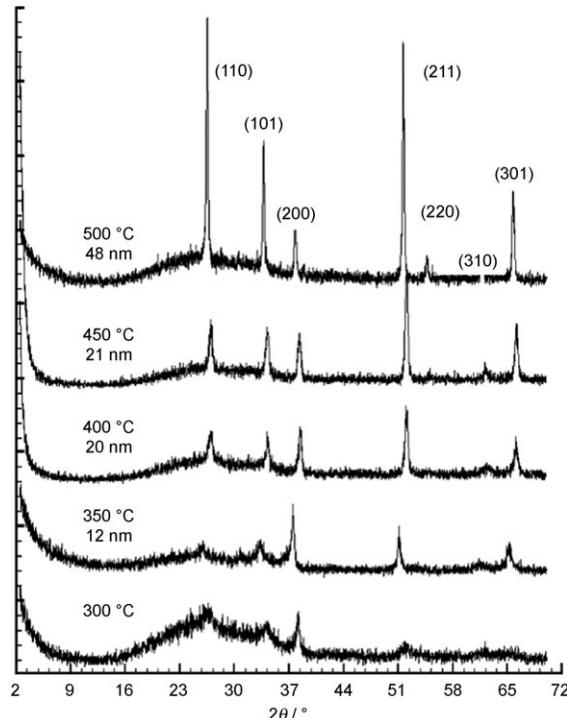


Abbildung 16. XRD-Spektren von SnO₂-Filmen, die durch SP-Abscheidung auf einem Substrat bei 300–500 °C gebildet wurden. Bei ≥ 350 °C abgeschiedene Filme sind polykristallin und haben eine tetragonale Cassiteritstruktur. Die Intensitäten von bestimmten Peaks, besonders von (110) und (211), werden mit zunehmender Temperatur und fortgesetztem Kristallwachstum (12–48 nm) stärker.^[141]

Tabelle 2: Mit Trockenverfahren hergestellte Gassensorfilme verschiedener Materialien (siehe Tabelle 1).^[a]

Material	Synthesemethode	Kristallphase	Korngröße [nm]	Filmdicke [nm]	Dotierstoff	Analyt	Lit.
Cr	PLD	CrTiO ₃	–	120–200	Ti		[142]
Fe	ALD	α-Fe ₂ O ₃	–	100		CO	[143]
	PECVD	α-Fe ₂ O ₃	17	100–300		CO, EtOH	[144, 145]
	RF-SPU	α-Fe ₂ O ₃	–	–		C ₇ H ₁₆ , C ₅ H ₁₂ , C ₈ H ₁₈ , EtOH, H ₂ , Tol	[146]
In	PLD	In ₂ O ₃	–	500	In(acac)	NO _x , O ₃	[147]
	RF-SPU	In ₂ O ₃	–	300–500	MgO, ZnO	Cl ₂	[148]
Sn	ACVD	SnO ₂	6–15	200	Pd	CH ₄ , CO, EtOH, H ₂	[97, 98, 104, 105, 149]
	ALD	SnO _x , SnO ₂	–	1.5–110		CO	[72, 76]
	CCVD	SnO ₂	30	1000		EtOH	[74]
	DC-SPU	SnO ₂	–	1500–2000	Pd	LPG	[4]
	EVP	SnO ₂	5–20	10000		EtOH	[21]
	FSP	SnO ₂	5–25	1000–40000	Pt, SiO ₂	CO, EtOH	[13, 32, 50, 51, 138]
	HWLP	SnO _x	20	1500	Ag	EtOH	[39]
	IAD	am, SnO _x , SnO ₂	8–30	100–500	Ca, Pt	CH ₄ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , H ₂	[109, 120, 150]
	OMCVD	am, SnO _x , SnO ₂	5–30	20–300		CH ₄ , CO, EtOH, H ₂ O, H ₂ S, NO ₂	[87, 95, 96]
MBE	PECVD	SnO ₂	–	30–1000		EtOH	[73, 151]
	PECVD	SnO _x , SnO ₂	15–30	70–900	Cu, PdO, Pt, Sb	CH ₄ , CO, EtOH, Gaso, H ₂ , H ₂ S, Tol	[94, 100, 144, 152]
	PLD	SnO _x , SnO ₂	4–30	24–6000	Pd, Pt	CO, EtOH, H ₂	[75, 89, 112, 123, 153]
RGTO	RGTO	SnO _x , SnO ₂	5–1500	40–300	Au, Cd, Pt, Ti	Act, CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₆ H ₆ , CO, EtOH, H ₂ , NO ₂ , NO _x	[28, 47, 85, 118, 122, 142, 154]
	RF-SPU	SnO _x , SnO ₂	3–150	50–5000	Cu, TiO ₂	CO, EtOH, H ₂ , NO ₂	[58, 114, 115, 139, 140, 155, 156]
	SP	SnO _x , SnO ₂	8–70	20–250	La	EtOH, H ₂	[98, 107, 157, 158]
Ti	ALD	TiO ₂		5	Pd	H ₂	[159]
	EVP	am, TiO _x , TiO ₂	3	100		H ₂ , NH ₃	[160, 161]
	IAD	TiO ₂	10–20	300	NiO _x	Act, CO, EtOH, NH ₃ , NO ₂	[162]
	RF-SPU	am, TiO _x , TiO ₂	20–100	90–1000	Au, Cr, Fe ₂ O ₃ , W, WO ₃	CO, EtOH, H ₂ , NO ₂	[163–171]
SCBD	SCBD	am, TiO ₂	5–15	50–100		EtOH, MeOH, PrOH	[49, 78, 172, 173]
	V	DC-SPU	V ₂ O ₅	–	200	NO	[174]
W	DC-SPU	WO ₃ (mo)	–	300		H ₂ , NO _x , NO ₂	[90, 174, 175]
	EVP	am, WO ₃	17–800	150–20000		NO, NO ₂ , NH ₃	[176, 177]
	PECVD	am, WO ₃	–	100		NO ₂	[152]
	PLD	WO ₃	–	120–500		NO _x , O ₃	[142, 147]
RF-SPU	RF-SPU	am, WO ₃	10–400	15–4400	Au, ITO, Pd, Pt, Ru, SnO ₂ , ZnO	Ben, CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, EtOH, H ₂ , H ₂ S, NH ₃ , NO, NO ₂ , O ₃ , SO ₂	[123, 178–192]
	EVP	am	–	–	Al	H ₂	[160]
	OMCVD	ZnO	20	140	TiO ₂	Act, CO, EtOH	[193]
Zn	PLD	ZnO	–	5–400	Al	EtOH	[194]
	RF-SPU	ZnO	50–70	45–390	Al, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅	CO, EtOH, N(CH ₃) ₃	[195–197]
	SP	ZnO	12–400	50–500	Al, CdO, La	Act, C ₄ H ₁₀ , CO, EtOH, MeOH, NO ₂	[157, 198–201]

[a] Synthesemethode: Abkürzungen siehe Tabelle 1. Für Fälle, in denen keine Korngrößen bekannt sind, werden Kristallitgrößen angegeben. Kristallphase: am: amorph, SnO_x kennzeichnet nichtstöchiometrische Phasen wie SnO, Sn₃O₄, SnO_{2-x}. Dotierstoff: In(acac): Indiumacetylacetonat, ITO: Indiumzinnoxid. Analyten: Act: Aceton, Ben: Benzol, EtOH: Ethanol, Gaso: Benzin, LPG: Flüssiggas, MeOH: Methanol, PrOH: Propanol, Tol: Toluol.

SP auf Borosilikatglas als Substrat abgeschieden wurden, dessen Temperatur bei 300–500°C lag.^[141] Bei 300°C wurden vorwiegend amorphe – und bei höherer Substrattemperatur zunehmend kristalline (tetragonale Cassiteritstruktur) – Filme abgeschieden.^[141] Die Auswertung der Intensitäten der XRD-Peaks ergibt, dass die SnO_2 -Kristallite zwischen 350 und 500°C von 12 auf 48 nm wachsen.^[141] Für SnO_2 -Filme, die mit PLD auf einem Substrat abgeschieden wurden, hat man zwischen Raumtemperatur und 400°C eine analoge Änderung von Kristallinität und Kristallitgröße gefunden.^[123]

Amorphe TiO_2 -Rohfilme müssen für die Umwandlung in Anatas bis auf 400–500°C und für die Umwandlung in Rutil bis auf 700–800°C erhitzt werden, und für die vollständige Rekristallisation in Rutil könnten noch höhere Temperaturen notwendig sein.^[161, 167] Aus nasser Phase abgeschiedene Titaendioxidschichten aus FSP-Nanopartikeln werden binnen 6 h bei 900°C fast vollständig von Anatas in Rutil umgewandelt, wobei jedoch die 20 nm großen Anataskristallite in 160 nm großen Rutilkristallite überführt werden.^[202] Gleichzeitig treten ein Empfindlichkeitsverlust sowie ein Wechsel von n- zu p-Verhalten auf.^[202] Den Übergang vermutet man zwischen 75 Gew.-% und reinem Rutil.^[203] Dies illustriert nochmals die Bedeutung einer kontrollierten Wärmebehandlung, die die Sensoreigenschaften eines Films wesentlich verändern kann. Die Phasenübergänge von Wolframoxid sind noch komplexer und enthalten eine Reihe von Phasen von monoklinem ϵ -, triklinem δ -, monoklinem γ -, orthorhombischem β - nach tetragonalem α - WO_3 .^[187, 204] Wolframoxide werden gewöhnlich bei 350–600°C getempert.^[179, 184, 188, 205, 206]

Bei heterogenen Keimbildungsprozessen (Abbildung 7) werden kristalline Filme selten direkt bei der Abscheidung erhalten, wenn man das Substrat nicht, wie dies für PLD und SP beschrieben wurde, aufheizt.^[123, 141] Sind die beiden Reaktorzonen der Partikelbildung und Filmabscheidung voneinander getrennt (Keimbildung in der Gasphase: Abbildung 7), so können sich die kristallinen Filme direkt bilden, und Nachtempern ist überflüssig. Bei der HWLP werden z. B. Zinnoxidpartikel in einem Verdampfungsofen gebildet und in einem zweiten Ofen bei 650°C gesintert und kristallisiert, bevor sie auf dem Substrat abgeschieden werden.^[39] Diese abgeschiedenen $\text{SnO}_{1.8}$ -Partikel sind 20 nm groß und können mit Ag dotiert werden. Bei der SCBD-Abscheidung von Titaendioxidclustern werden ebenfalls kristalline Filme *in situ* ohne nachgelagerte Rekristallisation gebildet.^[207] In diesen SCBD-Filmen wurden neben den TiO_2 -Modifikationen Brookit und Anatas auch substöchiometrische (Rutil-)Krisallphasen nachgewiesen,^[49, 207] aber auch amorphe Schichten wurden gefunden.^[78] Aufgrund der hohen Temperaturen während der Partikelbildung in der Flamme entstehen auch bei der FSP kristalline Partikel.^[50] Aus der Flammensynthese werden Cassiterit- SnO_2 ,^[45] Anatas- TiO_2 ,^[202] oder ϵ - und γ - WO_3 ^[9] erhalten und als Partikelfilme (Abbildung 4) direkt auf einem Substrat abgeschieden (Abbildung 15). Die in Abbildung 18a gezeigten, 16 nm großen FSP- SnO_2 -Krisallite sind ein solches Beispiel (siehe Abschnitt 5.2).^[32] Die schlagartige Abkühlung des Aerosols bewirkt, dass die in der Flamme erzeugten Partikel oft in einer metastabilen Phase vorliegen, z. B. TiO_2 als Anatas anstatt des thermodynamisch bevorzugten Rutils.^[202] Weiteres Forcieren der Aerosolab-

kühlung durch Flammenlöschen (Flame-Quenching) macht auch substöchiometrische Phasen wie TiO_{2-x} zugänglich, die sich durch eine hohe Leitfähigkeit auszeichnen.^[80]

Stark orientierte kristalline Filme lassen sich durch Wachstum auf einem spezifischen Substrat gewinnen, um z. B. eine höhere Empfindlichkeit^[73] oder Selektivität^[208] für bestimmte Gase zu erreichen. Die Orientierung der TiO_2 -Filme kann durch RF-SPU-Wachstum auf Saphirsubstraten mit verschiedenen Orientierungen kontrolliert werden.^[208] Mit MBE erhält man beinahe monokristalline Filme,^[151] z. B. heteroepitaktische SnO_2 -Körner, die sich entlang der $<101>$ -Richtung anordnen.^[73] Durch den Substrateinfluss sollten sich die Gitterparameter der Dünnschichtkristalle von denen des Volumenmaterials unterscheiden, was bei RF-SPU- WO_3 -Filmen auf Saphir auch beobachtet wurde.^[187] Veränderte RF-SPU-Wachstumsbedingungen resultierten in der Bildung zufälliger polykristalliner Filme in einer für WO_3 -Volumenmaterial typischen monoklinen oder orthorhombischen Phase. Demgegenüber bestanden die lokal epitaktischen Filme aus einer kubischen Phase mit zahlreichen Gitterdefekten (Abbildung 17).^[187]

Die Korngrößen der porösen und partikulären Filme (Abbildung 7), die mit den beschriebenen Trockenverfahren (Tabelle 1) hergestellt werden, betragen charakteristischerweise einige zehn Nanometer. Für eine gegebene Abscheidungsmethode gibt es hier aber eine große Bandbreite (Tabelle 2), da viele unterschiedliche Prozessbedingungen möglich sind (Abbildung 8). Eine höhere Prozess- oder Substrattemperatur hat größere Körner oder Krisallite zur Folge, was in Abbildung 16 für einige Substrattemperaturen^[141] illustriert ist. Die Krisallitgrößen in abgeschiedenen Filmen kann man aus ihren XRD-Spektren (Abbildung 16) ermitteln, sofern die Filme nicht so dünn sind, dass die Peaks des Materials nicht gegen die dominierenden Substratpeaks erkennbar sind.

Den größten Einfluss auf die für Gassensoren relevanten Eigenschaften hat aber die Korngröße, und in polykristallinen Partikeln ist die Krisallitgröße kleiner als die Korngröße. Eine Bestimmung der Korngröße ist schwierig, besonders wenn der betreffende Film durch heterogene Keimbildung

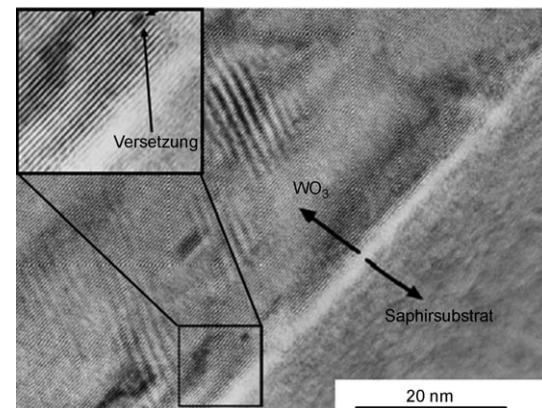


Abbildung 17. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bild eines 600 nm dicken, lokal epitaktischen WO_3 -Films, der auf einem Saphirsubstrat (R-Schnitt) mit RF-SPU hergestellt wurde. Stufenversetzungen sind erkennbar.^[187]

entstanden ist (Abbildung 7). Korngrößen können zwar in SEM- oder AFM-Bildern direkt ausgemessen werden, jedoch sind bei geringen Vergrößerungen Verwechslungen mit Clustern aus Primärpartikeln oder sogar Partikelagglomerationen möglich, da es schwierig ist, Einzelkörner sichtbar zu machen. Sind die Partikelbildung und das Filmwachstum voneinander getrennt (z.B. bei der FSP; Abbildung 7), können die Partikel (ohne Filmabscheidung) getrennt gesammelt werden, indem man sie z.B. aus einem Gasstrom herausfiltert. Danach kann die Korngröße mit Techniken wie Stickstoffadsorption und TEM-Analyse leichter bestimmt werden. Allerdings sollte darauf geachtet werden, ob die ermittelten Korneigenschaften auch bei der Filmabscheidung erhalten bleiben.^[51] Der Einfluss polydisperser Korngrößen auf die Gassensoreigenschaften bleibt noch zu untersuchen. Mit HWLP wurden monodisperse Ag- und SnO_{1.8}-Partikel, die gemäß einer TEM-Untersuchung jeweils 20 nm groß waren, abgeschieden, indem mit einem differenziellen Mobilitätsanalysator eine Größenauswahl des synthetisierten Aerosols vorgenommen wurde.^[39]

Die Empfindlichkeit von Gassensoren aus nanostrukturierten partikulären oder porösen Filmen nimmt bei abnehmender Korngröße zu (Abbildung 3).^[29] Auch die Größen der Agglomerate und deren Porosität (oder die des Films) beeinflussen die Sensoreigenschaften stark (Abbildung 4).^[26] Tabelle 2 illustriert die große Bandbreite der mit den meisten Aerosolverfahren zugänglichen Filmdicken, von einigen zehn Nanometern (dünn) bis zu mehreren Mikrometern (dick). Die Filmdicken sollten aber nicht unmittelbar miteinander verglichen werden, weil in den meisten Fällen Informationen über die Filmporosität fehlen. Sehr dünne Filme, wie die mit ALD erzeugten, sind eher dicht (Abbildung 4), epitaktisch und sollten sich wie ein einzelnes Korn verhalten.^[72] Deshalb wird die höchste Gasempfindlichkeit bei Filmdicken im Bereich der Debye-Länge des Sensormaterials gefunden.^[76] Demgegenüber ergibt die Abscheidung von Partikelfilmen, z.B. mit FSP, eine hohe Porosität von ca. 98% (Abbildung 15).^[50] Obwohl diese Filme eher dick sind (Tabelle 2), ist die effektive Filmdicke dank der hohen Porosität der Schicht dennoch klein.

5.2. Dotierstoffe

Häufig eingesetzte Dotierstoffe für Metallocide als Gas-sensoren sind Edelmetallnanopartikel (z.B. Pt, Pd, Au und Ag) und die Oxide anderer Elemente (z.B. Fe, Zn, Ti). Diese fungieren als Adsorptionsstellen für Analyten, als Oberflächenkatalysatoren oder als Elemente zur Verbesserung der thermischen Stabilität der Nanostrukturen.^[26] Dotierstoffe fügt man entweder in situ während der Filmabscheidung oder durch eine Kombination mehrerer Prozesse in den Sensorfilm ein. Normalerweise ist eine gute Verteilung der Dotierstoffpartikel über die Oberfläche des Oxidmaterials erwünscht (z.B. bei Edelmetallen), aber auch Mischoxide (z.B. feste Lösungen) und entmischte Strukturen (z.B. oxidische Mehrfachschichten) sind untersucht worden. Edelmetalle wirken auf der Partikeloberfläche normalerweise als Katalysatoren und beeinflussen nur selten die elektronische Struktur des

Halbleiters, während Elemente wie Fe, Zn, Ti in das Kristallgitter eindringen können, sodass ein „Mischoxidhalbleiter“ entsteht.

Bei Sputter-Prozessen können die Targets aus einer Mischung bestimmter Elemente bestehen, die simultan abgeschieden werden sollen, z.B. mit Cu dotiertes SnO₂^[155] oder mit Al₂O₃, TiO₂ oder V₂O₅ dotierte ZnO-Filme durch RF-SPU.^[196] Während der FSP-Synthese von Nanopartikeln können Dotierstoffe leicht in situ hinzugefügt werden.^[65] Ein Edelmetall hat oft einen höheren Dampfdruck als das Trägermetalloxid. Deshalb entstehen die Metallocidpartikel, z.B. SnO₂ oder TiO₂, zuerst in der Flamme, während die Edelmetallcluster einer heterogenen Keimbildung auf der Oberfläche des Trägers unterliegen. Dies wurde z.B. für Pt,^[50] Au^[209] und Cu^[210] bestätigt, und dotierte Partikel können direkt auf dem Sensorsubstrat abgeschieden werden.^[50] Durch FSP können auch Metallmischoxide hergestellt werden: Abbildung 18b,c zeigt ein Beispiel mit SiO₂-dotierten SnO₂-Partikeln, die mit FSP in einem Schritt hergestellt wurden. Die Größe des Sinterhalses kann durch die Zugabe geringer Siliciumdioxidmengen gesteuert werden, um so eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen.^[32] Ein Dotieren mit SiO₂-Partikeln verbessert außerdem die thermische Stabilität der Gassensornanostrukturen.

Bei der Abscheidung der Dotierstoffpartikel werden oft unterschiedliche Techniken miteinander kombiniert, z.B. beim Sputtern von Au-Nanopartikeln auf einen mit RGTO hergestellten SnO₂-Film (Abbildung 12b).^[14] Abbildung 19a zeigt einen (bei 500°C) getemperten TiO₂-Film, der durch ALD auf ein Si/SiO₂-Substrat und anschließendes Sputtern von Pd erzeugt wurde. Die Pd-Nanopartikel fungieren als Katalysatoren für den Nachweis von Wasserstoff bei Raumtemperatur.^[159] Pd-Nanopartikel wurden auch durch Elektronenstrahlverdampfen auf SnO₂-Nanostäbchen abgeschieden, die mit PECVD hergestellt worden waren.^[86] Abbildung 19b zeigt gut verteilte, durchschnittlich 3 nm große Pd-Nanopartikel, die empfindlicher für H₂ als undotierte SnO₂-Nanostäbchen sind. Es wurde auch über Kompositmaterialien

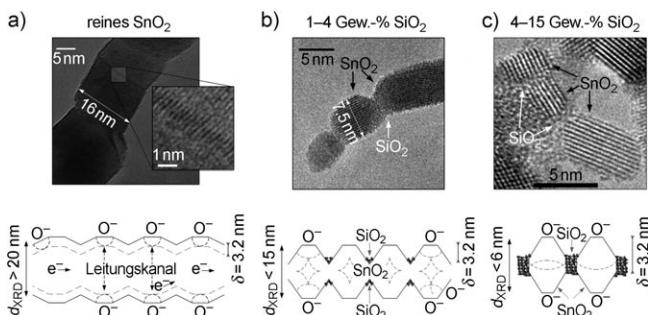


Abbildung 18. Steuerung von Größe und Form des Sinterhalses und somit der Sensormechanismen von FSP-SnO₂-Nanopartikeln durch eine Cosynthese von SiO₂. a) Bei reinen SnO₂-Partikeln bilden sich zwischen den Kristalliten große Sinterhälse, was die Sensorreaktion begrenzt. b) Die Cosynthese von SiO₂ vermindert und stabilisiert dagegen die Größe der Hälse, was zu einer äußerst hohen Empfindlichkeit führt. c) Bei einer weiteren Erhöhung des SiO₂-Anteils werden die empfindlichen SnO₂-Partikel voneinander isoliert, und die Sensorreaktion wird drastisch reduziert (siehe Lit. [32] für weitere Details).

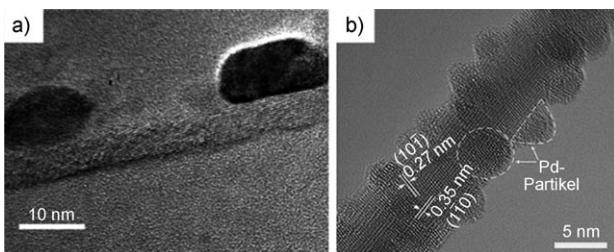


Abbildung 19. a) Hochauflößtes (HR-)TEM-Bild (Querschnitt) eines durch ALD erzeugten, 5 nm dicken, kompakten, polykristallinen TiO_2 -Films. Die (101)-Gitterebenen von Anatas liegen parallel zum Si/SiO_2 -Substrat. Die etwa 20 nm großen Pd-Nanopartikel sind auf dem darunter liegenden TiO_2 -Film gut voneinander isoliert angeordnet.^[159] b) HR-TEM-Bild von Pd-dotierten SnO_2 -Nanostäben.^[86] Der Film mit den SnO_2 -Nanostäben wurde durch PECVD hergestellt, und die Pd-Nano-partikel wurden durch Elektronenstrahlverdampfen abgeschieden.

mit höherer Empfindlichkeit berichtet, deren Einzelschichten in mehreren Prozess-Schritten aus verschiedenen Oxiden erzeugt werden. Bei SnO_2 -CuO-Sandwichstrukturen entsteht die CuO-Schicht durch Nassimprägnierung auf einer PECVD- SnO_2 -Schicht.^[152] Ebenso wurden durch PECVD Doppelschichtdünnschichten aus SnO_2 und Fe_2O_3 hergestellt und anschließend in der Nassphase mit Pd dotiert.^[144]

6. Anwendungen von Halbleitergassensoren aus der Trockensynthese

Halbleitergassensoren wurden für viele Einsatzgebiete wie Umweltüberwachung, Arbeitsschutz, Prozesskontrolle und medizinische Diagnostik erprobt. Beispiele für Analyten und ihre bei verschiedenen Anwendungen angestrebten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 3 aufgelistet und den einzelnen Herstellungsmethoden für Sensorfilme aus Materialien wie SnO_2 , TiO_2 und WO_3 gegenübergestellt. Für eine gegebene Anwendung werden die Reaktion im Bereich der Nachweisschwelle und die niedrigste Nachweisgrenze angegeben. Informationen über die maximale Prozesstemperatur und Betriebstemperatur werden ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt. Trockenverfahren liefern Gassensorhalbleiterfilme, die aus vielen Materialien erhalten werden können und eine gute Langzeitstabilität sowie eine hohe Empfindlichkeit für eine Reihe von Analyten (Tabellen 1 und 2) zeigen. Von den entwickelten Gassensorfilmen sind allerdings nur wenige in gebrauchsfertige Baueinheiten eingebaut und in ihrer Zielanwendung getestet worden. Der Betrieb dieser Gassensorreinheiten in einer komplexen, „realen“ Testumgebung (Temperaturänderungen, relative Feuchtigkeit, störende Gase usw.) ist schwierig, und die Verarbeitung der gesammelten Daten erfordert hochentwickelte Elektroniken und Algorithmen. Als Vorteile der Baueinheiten mit Metallocid-Halbleitergassensoren gelten ihre sehr hohe Empfindlichkeit, kurze Reaktions- und Erholungszeit (für Verbindungen mit geringem Molekulargewicht), Portabilität und geringen Kosten.^[211] Nachteile sind die erforderliche hohe Betriebstemperatur, ein hoher Energieverbrauch, die mögliche Vergiftung durch Schwefel und schwache Säuren sowie ihre

Feuchtigkeitsempfindlichkeit.^[211] Weiterhin ist die mangelnde Selektivität in der Gegenwart von Störgasen nachteilig. Ausgeglichen wurde dies zu einem Teil durch den sorgfältigen Entwurf der Materialien (z. B. durch die Kontrolle der Kristallphasen, Zugabe von Dotierstoffen), die Verwendung von Filtern in den Baueinheiten (z. B. zur Kontrolle der relativen Feuchtigkeit) und durch die Anordnung mehrerer Sensoren zu einem Feld (z. B. elektronische Nasen). In den folgenden Unterabschnitten soll über beispielhafte Anwendungen von Gassensoren in der Umweltüberwachung, Prozesskontrolle und medizinischen Diagnostik berichtet werden.

6.1. Umweltüberwachung

Die Gasdetektion ist für viele Umweltanwendungen^[212] im Freien und in Räumen von Bedeutung. Umweltschädliche Gase müssen normalerweise weit unterhalb der gesetzlich zugelassenen Maximalkonzentration erkannt werden, um die genaue und kontinuierliche Überwachung von Verschmutzungsvorgängen zu gewährleisten.^[213]

6.1.1. Luftqualität im Freien

Die Luftqualität unterliegt strengen gesetzlichen Auflagen, die auch eine genaue Überwachung einschließen.^[213] Die häufigsten Luftschaadstoffe sind Stickoxide (NO_x), Feinstaubpartikel (PM), Kohlenmonoxid (CO), flüchtige organische Verbindungen (VOCs) sowie Ozon (O_3), das das größte Problem darstellt.^[215] Als Beispiele sind in Tabelle 3 Ozon und NO_2 angeführt. Demnach wird mit Aerosolverfahren kaum die für eine spezifische Anwendung erforderliche Nachweisgrenze erreicht. Jedoch erreicht man mit RF-SPU- SnO_2 z. B. die Detektion von 0.1 ppm NO_2 mit einer relativ starken Reaktion (43), während RGTO- SnO_2 bis zu 0.05 ppm O_3 detektieren konnte. Die herkömmliche Bestimmung von Luftschaadstoffen erfolgt mit relativ teuren und zeitaufwändigen Analysenverfahren wie Gaschromatographie (GC), Messung der Chemilumineszenz, Massenspektrometrie (MS) sowie optischer und Infrarotspektroskopie.^[215] Dies sind genaue Methoden, doch ist eine Echtzeitüberwachung im Gelände problematisch, sodass ein Bedarf für ortsunabhängige und preiswerte Einheiten besteht.

Prototypen für ortsunabhängige Mikrostationen mit SnO_2 -Sensoren können O_3 - und NO_x -Konzentrationen bis 15 bzw. 50 ppb und CO-Konzentrationen bis 3 ppm in der Luft detektieren und erfüllen damit die Anforderungen an die unteren Nachweisgrenzen (Tabelle 3).^[216] Die Betriebstemperatur dieser Prototypen war bei kurzen Reaktionszeiten (1 min) eher niedrig (120–140°C), und die Elektronik ermöglichte eine Messung im Intervall von 10 bis 20 s.^[213] Die Einheit könnte letztlich bei einer relativen Feuchtigkeit von 10–100 % und bei 5–60°C eingesetzt werden. Zur schnellen Umweltüberwachung wurde eine Einheit mit einem ZnO -Sensor entwickelt, die Daten empfängt und überträgt (in einem Geoinformationssystem(GIS)-Netzwerk).^[217] Ein ortsunabhängiges Umweltüberwachungssystem für die Detektion von Ethanol und CH_4 mithilfe von Feldern aus Mikrosensoren, die aus reinen und Pd-dotierten SnO_2 -Dünnfil-

Tabelle 3: Analyt und annähernde Nachweisgrenze für verschiedene Anwendungen.^[a]

Anwendung	Analyt	Nachweisgrenze [ppm]	Prozess	Material	Reaktion [-] auf das Gas [ppm]	LOD [ppm]	T _{Prozess} [°C]	T _{Betrieb} [°C]	Lit.
Umwelt	NO ₂	0.1	ACVD	WO ₃	79.6 (0.2)	0.2	350	150	[219]
			CVD	C-Sn	5 (1)	1	500	200	[220]
			CVD	CeO ₂	38 (1)	1	400	200	[221]
			EVP	WO ₃	7.1 (1)	1	600	200	[222]
			RF-SPU	SnO ₂	43 (0.1)	0.05	375	150	[214]
	O ₃	0.02	EVP	WO ₃	17 (0.08)	0.08	600	400	[222]
			RF-SPU	WO ₃	15 (0.03)	0.03	450	523	[179]
			RGTO	Fe:In ₂ O ₃	100 (0.06) bei 50% r.h.	0.06	600	400	[223]
			RGTO	SnO ₂	10 (0.05)	0.05	600	350	[224]
Prozesskontrolle und Sicherheit	CH ₄	100	EVP	Bi:SnO ₂	0.03 (100)	100	600	450	[225]
			RGTO	Ti:SnO ₂	0.9 (150)	150	260	400	[118]
	CH ₂ O	0.01	RF-SPU	NiO	0.105 (0.75)	0.75	450	150	[226]
	CO	10	FSP	Pt:SnO ₂	3.4 (10) bei 25% r.h.	1	220	450	[51]
			OMCVD	SnO ₂	0.53 (10)	1	250	350	[95]
			RF-SPU	Fe:TiO ₂	30 (15) bei 30% r.h.	15	300	300	[163]
			RF-SPU	MoO ₃	1 (10)	1	500	400	[227]
	EtOH	100	ACVD	WO _x	7 (20)	20	625	400	[228]
			CCVD	SnO ₂	279 (100)	100	850	300	[74]
			FSP	Si:SnO ₂	318 (50)	10	220	320	[32]
			MBE	SnO ₂	1.8 (100) bei 40% r.h.	100	550	400	[73]
			OMCVD	SnO ₂	8 (100)	100	600	500	[87]
			PECVD	Pd:SnO ₂	14 (50)	50	600	300	[86]
			PECVD	SnO ₂	14 (50)	10	80	450	[94]
			PLD	SnO ₂	6 (60)	60	500	450	[75]
			RF-SPU	SnO ₂	1.5 (100)	10	400	350	[113]
			EVP	Bi:SnO ₂	20 (1000)	100	200	450	[229]
H ₂			IAD	SnO _x	0.99 (1000)	100	500	250	[108]
			MBE	SnO ₂	3.5 (1000)	1000	550	400	[73]
			RF-SPU	MoO ₃	18 (1000)	1000	500	300	[230]
			RF-SPU	SnO ₂	40 (1000)	500	600	550	[116]
	H ₂ S	10	CVD	Cu:SnO ₂	10 ⁶ (10)	5	550	140	[231]
			EVP	Cu:SnO ₂	500 (10)	0.02	600	200	[232]
			RF-SPU	Pt:WO ₃	300 (10)	1	650	220	[233]
			RGTO	SnO ₂	208 (10)	0.1	527	500	[234]
			EVP	In:ZnO	1.7 (10)	1	500	400	[235]
medizinisch	NH ₃	10	RF-SPU	CuBr	78 (10)	1	350	RT	[236]
			RF-SPU	WO ₃	1 (10)	10	400	350	[237]
			DC-SPU	SnO ₂	120 (100)	2	520	150	[238]
			OMCVD	SnO _x	14.8 (10)	10	RT	268	[239]
			RF-SPU	Bi:WO ₃	1 (10)	1	400	180	[240]
	Act	0.1							

[a] Reaktion auf reduzierendes Gas: $R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}} - 1$. Reaktion auf oxidierendes Gas: $R_{\text{Gas}}/R_{\text{Luft}} - 1$. Analytkonzentrationen sind in Klammern angegeben. LOD: Nachweisgrenze (limit of detection).

men (100–140 nm) aufgebaut sind, ist realisiert und getestet worden.^[218]

6.1.2. Raumluftqualität

Aufgrund der konstanteren Bedingungen (z. B. Temperatur, Feuchtigkeit, Störgase) ist die Luftqualitätsüberwachung in Innenräumen normalerweise einfacher als im Freien. Ein häufiger Raumluftschadstoff ist das in vielen Baustoffen enthaltene, kanzerogene Formaldehyd. Mit Mikrogassensoren, die empfindliche SnO₂-NiO-Filme enthalten, können

0.06 ppm Formaldehyd sogar in Gegenwart von Störgasen wie Alkohol, Aceton, Toluol und α -Pinen nachgewiesen werden.^[241] Mit einem metalloxidischen MEMS-Feld (reines, Pd- und Pt-dotiertes SnO₂; MEMS: mikroelektromechanisches System) gesammelte Sensordaten wurden mit den Daten über die menschliche Wahrnehmung von Zigarettenrauch, Essensgerüchen, Gülle und biologischen Abwässern kombiniert, um die Luftqualität im Inneren von Fahrzeugen mithilfe bedarfsgesteuerter Belüftungssysteme zu verbessern.^[242]

6.2. Prozesskontrolle und Sicherheit

Gasüberwachungssysteme sind ein wesentlicher Bestandteil der Prozesskontrolle und dienen der Qualitätssicherung hergestellter Produkte. Man hat Metalloxidgassensoren erprobt, um unhandlichere und teurere Analysenausrüstungen wie Gaschromatographen zu ersetzen oder zu ergänzen. Der Fokus der meisten Studien in diesem Bereich lag auf der Überwachung der Lebensmittelfrische.^[243] Verderbende Lebensmittel entwickeln meist einen charakteristischen Geruch, und jedes Stadium ist durch spezielle flüchtige Aromaverbindungen gekennzeichnet. Die unterschiedlichen Aromen, die beim Verderben von Fisch freigesetzt werden, (durch Verbindungen wie Propanon, Butanol und Trimethylamin, die sich mit GC nachweisen lassen) wurden mit SnO₂-Sensoren gemessen.^[243]

Elektronische Nasen (Systeme aus einem Feld von Sensorelementen mit den dazu passenden statistischen Methoden) enthalten oft Metalloxidhalbleiter. Das Muster der Reaktionen der Einzelsensoren ermöglicht hier die Unterscheidung zwischen verschiedenen Gasen und letztlich den Nachweis komplexer Gerüche.^[244,245] Elektronische Nasen gibt es für Lebensmittelmatrices wie Milch,^[116] Tomaten,^[246] Olivenöle^[247,248] und Fleisch.^[249] Im Zusammenspiel mit einem neuronalen Netzwerk können Sensorfelder mit Filmen aus Kupfer-, Zink- und Zinnoxid einzelne Fischarten unterscheiden und mit einer Auflösung von einem einzelnen Tag den Frischezustand bestimmen.^[250] Die Anwendbarkeit von SCBD-TiO₂-Dünnfilmen in den Gassensorfeldern elektronischer Nasen wurde anhand der Unterscheidung und Erkennung flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) demonstriert und erprobt.^[251]

Bei Sicherheitskontrollen kommen meist Feststoffgassensoren für toxische und explosive Gase zum Einsatz. Der CO-Nachweis mit einer einfachen Vorrichtung ist ein wichtiges Forschungsthema.^[252] Einige Herstellungsmethoden für CO-empfindliche Detektoren sind in Tabelle 3 angegeben. Der Erhöhung der Verkehrssicherheit dienen neue, einfache und genaue Ethanolensensoren für Atemtestgeräte. Es gibt mehrere Herstellungsverfahren für Ethanolensensoren, die meist auf SnO₂ beruhen. Von Bedeutung ist weiterhin die Lecküberwachung, die das Austreten hochexplosiver Gase wie H₂ anzeigt. In der Metallurgie entstehen Abgase wie SO₂, die hochgiftig sind und Probleme wie sauren Regen, photochemischen Smog und Korrosion verursachen. Sensormaterial, das mit Trockenverfahren wie Sputtern und CVD hergestellt wurde, kann die geforderten Nachweisgrenzen für die Überwachung solcher Industrieemissionen erreichen (Tabelle 3).

6.3. Medizinische Diagnostik

Die Analyse der Atemluft ist eine nichtinvasive, schmerzfreie Diagnosemethode und stellt eine Ergänzung klassischer Verfahren wie der Biopsie und der Analyse von Blut- und Urinproben dar.^[253–257] Schon in der Antike wusste man, dass unkontrollierte Diabetes mit einem süßlichen Acetongeruch der Atemluft, Lebererkrankungen mit einem

Fischgruch und Nierenversagen mit einem urinartigen Geruch zusammenhängen. Die moderne Atemluftanalyse hat ihren Ursprung in den 1970er Jahren, als Linus Pauling in der ausgeatmeten Luft mit GC etwa 200 verschiedene VOCs nachwies. N₂, O₂, CO₂, H₂O und Inertgase sind wesentliche Bestandteile des Atems. Der verbleibende, kleine Rest enthält mehr als 1000 flüchtige organische Spurenverbindungen, deren Konzentrationen Teile pro Million (ppm) bis Teile pro Billion (ppt) Volumeneile betragen.^[256,258,259] Verbindungen mit einer relativ hohen Konzentration sind Ammoniak (Mediankonzentration: 833 ppb), Aceton (477 ppb), Isopren (106 ppb), Methanol (461 ppb), Ethanol (112 ppb), Propanol (18 ppb) und Acetaldehyd (22 ppb).^[254] Die Analyse der menschlichen Ausatemluft mit verschiedenen Analysenverfahren ergab einen Zusammenhang zwischen den Konzentrationsmustern flüchtiger organischer Verbindungen und bestimmten Krankheiten. Bei Entzündungskrankheiten waren z. B. die Ethan- und Pentankonzentrationen im Atem erhöht.^[260,261] Aceton wurde mit dem Traubenzuckerstoffwechsel und Lipolyse^[262] und Isopren mit der Biosynthese von Cholesterin in Zusammenhang gebracht. Leberversagen und die Abstoßung von Allotransplantaten erhöhen die Konzentration an ausgeatmeten Schwefelverbindungen.^[263] Atopisches Asthma und Lungenentzündung vermehren die NO/NO₂-Konzentration in der ausgeatmeten Luft.^[264,265] Die Suche nach einem Satz flüchtiger Marker könnte sogar der Erkennung und Diagnose komplexer Erkrankungen wie Lungenkrebs und Brustkrebs dienen.^[266]

Die Techniken der Atemanalyse haben sich in den vergangenen Jahren stark entwickelt,^[267] doch müssen die Baueinheiten die Forderungen nach einer hohen Empfindlichkeit und Selektivität, einer schnellen Reaktion auf den Analyten, einer geringen Kreuzempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, einer geringen Größe sowie nach Einfachheit und geringen Produktions- und Unterhaltungskosten erfüllen. Wegen technischer Probleme bei der Probennahme oder der Analyse sowie wegen fehlender Standards gibt es enorme Unterschiede zwischen den Befunden aus verschiedenen Studien,^[266] weshalb die Analyse der Atemluft in der klinischen Praxis noch nicht durchgeführt wird.^[268] Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Sensorfeldern (elektronischen Nasen), die gegenüber der MS-basierten Analysetechnik die Vorteile einer preiswerten Herstellung und einer patientennahen Diagnostik hat.^[269] Ein solches Feld kann bis zu 40 Sensorelemente aus durch RF-Sputtern hergestellten WO₃- und SnO₂-Filmen enthalten, die (bei geringer Kreuzempfindlichkeit gegen Ethanol und Feuchtigkeit) den empfindlichen Nachweis verschiedener Atemluftbestandteile ermöglichen.^[270] SnO₂-Sensorfelder sind für den Nachweis von Aceton optimiert und bei der Erkennung von Probanden mit und ohne Diabetes erprobt worden.^[137] Mit nanometergroßen γ-Fe₂O₃-Sensoren kann 1 ppm Aceton im Hintergrund der menschlichen Atemluft selektiv nachgewiesen werden.^[271] Durch RF-Magnetron-Sputtern hergestellte, epitaktisch ausgerichtete polykristalline Dünnfilme auf WO₃-Basis sind hochempfindlich für Stickstoffdioxid.^[272] Mit diesen Sensoren ist die Überwachung von 0–100 ppb NO im menschlichen Atem möglich. NO wird mit einem Oxidationsmittel oxidiert, und störende Verbindungen wie Isopren werden mit einem

nichtpolaren Molsiebfilter entfernt.^[272] Zwar sind mit Aerosolverfahren synthetisierte Chemiresistorgassensoren für viele Gase und VOCs empfindlich, doch wurden die Empfindlichkeiten bei niedriger Konzentration, die für die Atemanalyse in der medizinischen Diagnostik gebraucht werden, bisher noch nicht erreicht (Tabelle 3). Für einige Analyten gibt es bereits Detektoren, die allerdings mit Nassverfahren hergestellt wurden. So wurden niedrige (0.2 ppm) Acetonkonzentrationen selektiv von WO_3 detektiert, das durch ein Flammenverfahren hergestellt und durch Tropfbeschichtung auf einem Sensorsubstrat abgeschieden worden war.^[9]

6.4. Weitere Anwendungen von Metalloxidfilmen

Außer den Gassensoren gibt es noch andere Anwendungen für Filme, die mit Trockenverfahren hergestellt werden, da Techniken wie ALD eine schnelle und preiswerte Verarbeitung sowie eine genaue Kontrolle des Materials und der Struktureigenschaften ermöglichen.^[64] Die Materialeigenschaften können für eine spezifische Anwendung optimiert werden, indem man funktionelle Oxide in eine bestimmte Richtung wachsen lässt, z.B. bei der Synthese von Ferroelektrika, Ferromagneten und Kombinationen aus beiden mithilfe von MBE und PLD.^[66] Verdünnte ferromagnetische oxidische Halbleiter werden mit PLD, MBE und RF-SPU durch das Dotieren von Materialien wie ZnO , TiO_2 und SnO_2 mit Übergangsmetallen erhalten.^[273] Transparente ZnO -Filme, die mit RF-SPU oder PLD hergestellt werden, eignen sich als Dünnschichttransistoren für großflächige, flexible elektronische Systeme.^[274] LiMn_2O_4 -Filme für die Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien wurden durch FSP abgeschieden und durch In-situ-Tempern stabilisiert.^[275]

Photokatalytische ZnO -, SnO_2 -, WO_3 - und Fe_2O_3 -Filme kommen in verschiedenen Umweltanwendungen beim Abbau organischer Schadstoffe zum Einsatz.^[276] Filme aus photoaktivem TiO_2 ,^[277] die gewöhnlich für die Reinigung von VOCs in Räumen eingesetzt werden, können durch CVD, MOCVD oder DC/RF-SPU abgeschieden werden.^[162] Mit Flammenverfahren hergestellte TiO_2 -Filme wurden in wasserspaltenden Photozellen verarbeitet, deren Wirkungsgrad für die Umwandlung von UV-Licht in Wasserstoff 11 % beträgt.^[82]

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit auf diesem Gebiet sind farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs), die konventionelle Solarzellen auf der Basis photovoltaischer Baueinheiten ersetzen könnten.^[278] Ein wesentlicher Nachteil der DSSCs ist ihr mangelhafter Wirkungsgrad, der aber durch neue Verarbeitungstechniken für die Herstellung flexibler Feststoffsolarzellen verbessert werden könnte.^[279] Die Rekombinationsverluste in diesen Solarzellen könnten durch das Abscheiden einer nanometerdicken Schicht eines isolierenden Oxids über dem halbleitenden Film vermindert werden.^[280] Mit Flammenaerosolreaktoren abgeschiedene Titandioxidfilme sind bereits als DSSCs getestet worden und haben einen maximalen Wirkungsgrad von 6.0 %.^[81,82]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Trockenprozesse ermöglichen eine schnelle und skalierbare Synthese nanostrukturierter Metalloxidfilme, die als Halbleitergassensoren verwendet werden können. Die Vielfalt an reinen und dotierten, Einzel- und Mischoxiden, deren Wachstum hinsichtlich der Kristallphase und Kristallflächen kontrollierbar ist, scheint unerschöpflich. Weiterhin ist die Kontrolle über die Filmmorphologie, d.h. über die Dicke und Porosität des Films, besser als bei den Nassverfahren, was für das Einstellen der Sensoreigenschaften relevant ist. Eine Steuerung der Materialeigenschaften wie auch der Strukturparameter des Films ist realisierbar.

Vollständig dichte Filme sind mit genauen ALD- oder MBE-Verfahren möglich, die eine Kontrolle über die Abscheidungsgeschwindigkeit auf dem Substrat auf atomarem oder molekularem Niveau erlauben. Dicke und Rauheit der gasdichten Filme können optimiert werden, um eine ausreichende Empfindlichkeit gemäß der theoretisch berechneten Raumladungsdicke (Debye-Länge) zu erhalten.

Poröse Filme lassen sich mit unterschiedlichen Verfahren wie Spraypyrolyse, Sputtern, PLD, CCVD und RGTO herstellen. Zwar zeigen sie eine inhomogene Morphologie mit partikulären und dichten Bereichen, die Gesamtporosität kann jedoch durch die Anpassung von Standardbetriebsparametern wie Temperatur, Druck und der Zufuhrgeschwindigkeit der Vorstufe kontrolliert werden. Die richtige Parameterauswahl sorgt für eine ausreichende Eindringtiefe des Gases in den Film, während gleichzeitig kleinere Körner erhalten bleiben als in den CCVD-Filmen, sodass auch die hohe Empfindlichkeit Bestand hat. Außerdem ermöglichen diese Verfahren die genaue Ausrichtung der Kristallflächen während des Filmwachstums, was eine Stellgröße zur Verbesserung der bisher mangelhaften Selektivität von Metalloxid-sensoren sein könnte.

Die Abscheidung von Nanopartikeln aus der Luft mit Aerosolverfahren wie HWLP, FSP und SCBD ergibt Partikelfilme, deren Korn- und Kristallgröße, Porosität und Dicke frei einstellbar sind. Diese neue Klasse von Abscheidungsmethoden verbindet die für (Dickfilm-)Nassverfahren typische gute Kontrolle über die Korneigenschaften mit einer genauen Kontrolle der Filmdicke, wie sie für (Dünnschicht-)Aerosolprozesse charakteristisch ist. Die mit diesen Aerosolverfahren erreichten Sensorreaktionen sind oft stärker als bei der Anwendung klassischer Trockenverfahren. Weiterhin sind die Filmmorphologien homogener als bei Nass- oder klassischen Trockenverfahren. Allerdings müssen die Einflüsse der Polydispersität der Korngrößen, der Größe der Sinterhälse und der Agglomeration auf die Leistung noch weiter untersucht werden. Die mechanische Stabilität solcher Partikelfilme ist im Allgemeinen schlecht, kann aber durch eine Nachbehandlung verbessert werden.

Mit Trockensyntheseverfahren hergestellte Metalloxidgassensoren können bereits eine große Bandbreite von Analyten detektieren, doch wurden erst wenige der synthetisierten Filme unter „realen“ Messbedingungen (z.B. in Gegenwart von Störgasen, bei veränderlicher Temperatur und relativer Feuchtigkeit) in ihren Zielanwendungen erprobt. Die künftige Forschung sollte sich der Selektivität

dieser Filme als Gassensoren und dem Aufbau „intelligenter“ Einheiten für Zielanwendungen widmen. Für die Integration solcher Sensorfilme in gebrauchsfertige Einheiten wären wohl noch weitere Anforderungen zu erfüllen, wie eine Abscheidung auf hitzeempfindlichem Substrat und eine hohe Selektivität, selbst auf Kosten einer geringeren Empfindlichkeit.

Wir danken Prof. S. E. Pratsinis (Labor für Partikeltechnologie, Departement Maschinenbau und Verfahrenstechnik, ETH Zürich) für seine Unterstützung und Beratung.

Eingegangen am 11. Juli 2009,
veränderte Fassung am 31. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 18. August 2010

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] R. K. Douglas, S. Alexander, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6550.
- [2] A. R. Baker, J. G. Firth, *Min. Eng.* **1969**, 237.
- [3] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, R. P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *29*, 111.
- [4] S. Majumder, S. Hussain, R. Bhar, A. K. Pal, *Vacuum* **2007**, *81*, 985.
- [5] P. Massok, M. Loesch, D. Bertrand, *Sens. Actuators B* **1995**, *25*, 525.
- [6] A. Katsuki, K. Fukui, *Sens. Actuators B* **1998**, *52*, 30.
- [7] J. S. G. Dos Santos-Alves, R. F. Patier, *Sens. Actuators B* **1999**, *59*, 69.
- [8] J. J. Ho, Y. K. Fang, K. H. Wu, W. T. Hsieh, C. H. Chen, G. S. Chen, M. S. Ju, J. J. Lin, S. B. Hwang, *Sens. Actuators B* **1998**, *50*, 227.
- [9] L. Wang, A. Teleki, S. E. Pratsinis, P. I. Gouma, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4794.
- [10] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 1502.
- [11] N. Taguchi, US Patent 3695848, **1972**.
- [12] N. S. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **2000**, *63*, 74.
- [13] S. Kühne, M. Graf, A. Tricoli, F. Mayer, S. E. Pratsinis, A. Hierlemann, *J. Micromech. Microeng.* **2008**, *18*, 035040.
- [14] I. Elmi, S. Zampolli, E. Cozzani, F. Mancarella, G. C. Cardinali, *Sens. Actuators B* **2008**, *135*, 342.
- [15] R. S. Juvet, S. Dalnogare, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 36R.
- [16] T. Seiyama, S. Kagawa, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1069.
- [17] M. Nitta, S. Kanefusa, M. Haradome, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1676.
- [18] M. Graf, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, A. Hierlemann, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 823.
- [19] M. Graf, D. Barretino, S. Taschini, C. Hagleitner, A. Hierlemann, H. Baltes, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 4437.
- [20] U. Frey, M. Graf, S. Taschini, K. U. Kirstein, A. Hierlemann, *IEEE J. Solid-State Circuits* **2007**, *42*, 441.
- [21] H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 4448.
- [22] P. G. Harrison, M. J. Willett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 1921.
- [23] J. Watson, K. Ihokura, G. S. V. Coles, *Meas. Sci. Technol.* **1993**, *4*, 711.
- [24] N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 143.
- [25] N. Barsan, U. Weimar, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R813.
- [26] G. Korotcenkov, *Sens. Actuators B* **2005**, *107*, 209.
- [27] A. Gurlo, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2041.
- [28] G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli in *Proc. 6th Int. Conf. Solid-State Sens. Actuators (Transducers'91)*, San Francisco (USA), **1991**, *S*, 165.
- [29] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, *3*, 147.
- [30] N. L. Wu, S. Y. Wang, I. A. Rusakova, *Science* **1999**, *285*, 1375.
- [31] R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1468.
- [32] A. Tricoli, M. Graf, S. E. Pratsinis, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1969.
- [33] M. Schweizer-Berberich, J. G. Zheng, U. Weimar, W. Göpel, N. Barsan, E. Pentia, A. Tomescu, *Sens. Actuators B* **1996**, *31*, 71.
- [34] C. Bittencourt, E. Llobet, P. Ivanov, X. Correig, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, J. J. Pireaux, J. Calderer, *Sens. Actuators B* **2004**, *97*, 67.
- [35] L. Mädler, T. Sahm, A. Gurlo, J.-D. Grunwald, N. Barsan, U. Weimar, S. E. Pratsinis, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 783.
- [36] G. Korotcenkov, V. Brinzari, Y. Boris, M. Ivanov, J. Schwank, J. Morante, *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 119.
- [37] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 76.
- [38] J. Zhang, B. K. Miremadi, K. Colbow, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13*, 1048.
- [39] R. K. Joshi, F. E. Kruis, O. Dmitrieva, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 797.
- [40] V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, K. Vijayamohanan, *Sens. Actuators B* **1999**, *55*, 154.
- [41] P. Nelli, G. Faglia, G. Sberveglieri, E. Cereda, G. Gabetta, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, *Thin Solid Films* **2000**, *371*, 249.
- [42] L. H. Qian, K. Wang, Y. Li, H. T. Fang, Q. H. Lu, X. L. Ma, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *100*, 82.
- [43] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 963.
- [44] P. R. J. Holody, R. E. Soltis, J. Hangas, *Scr. Mater.* **2001**, *44*, 1821.
- [45] T. Sahm, L. Mädler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2004**, *98*, 148.
- [46] H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, T. Hirano, Y. Higashi, T. Hamatani, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 681.
- [47] T. Becker, S. Ahlers, C. Bosch von Braunmühl, G. Müller, O. Kiesewetter, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 55.
- [48] A. Rothschild, Y. Komem, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 6374.
- [49] T. Mazza, E. Barborini, I. N. Kholmanov, P. Piseri, G. Bonfigorno, S. Vinati, P. Milani, C. Ducati, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C. E. Bottani, A. M. Taurino, P. Siciliano, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 103.
- [50] L. Mädler, A. Roessler, S. E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2006**, *114*, 283.
- [51] A. Tricoli, M. Graf, F. Mayer, S. Kühne, A. Hierlemann, S. E. Pratsinis, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3005.
- [52] L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller, S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.* **2002**, *33*, 369.
- [53] H. Kim, J. Kim, H. Yang, J. Suh, T. Kim, B. Han, S. Kim, D. S. Kim, P. V. Pikhitsa, M. Choi, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 117.
- [54] S. Kanefusa, M. Nitta, M. Haradome, *IEEE Trans. Electron Devices* **1988**, *35*, 65.
- [55] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36.
- [56] G. Jimenez-Cadena, J. Riu, F. X. Rius, *Analyst* **2007**, *132*, 1083.
- [57] T. Asefa, C. T. Duncan, K. K. Sharma, *Analyst* **2009**, *134*, 1980.
- [58] Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, C. Jin, T. Kikuta, N. Nakatani, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5111.
- [59] J. H. Lee, *Sens. Actuators B* **2009**, *140*, 319.
- [60] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3826.
- [61] T. Michael, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8376.
- [62] G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **1992**, *6*, 239.

- [63] A. P. Caricato, A. Luches, R. Rella, *Sensors* **2009**, *9*, 2682.
- [64] H. Kim, H. B. R. Lee, W. J. Maeng, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2563.
- [65] R. Strobel, S. E. Pratsinis, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4743.
- [66] D. G. Schlam, L. Q. Chen, X. Q. Pan, A. Schmehl, M. A. Zurbuchen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 2429.
- [67] J. N. Zemel, *Thin Solid Films* **1988**, *163*, 189.
- [68] S. R. Morrison, *The chemical physics of surfaces*, Plenum, New York, **1977**.
- [69] V. N. Mishra, R. P. Agarwal, *Microelectron. J.* **1998**, *29*, 861.
- [70] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. C. Horrillo, J. Rino, J. Getino, J. A. Agapito, *Sens. Actuators B* **1995**, *26*, 19.
- [71] A. Rosenthal, A. Tarre, A. Gerst, T. Uustare, V. Sammelselg, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 297.
- [72] A. Rosenthal, A. Tarre, A. Gerst, J. Sundqvist, A. Härsta, A. Aidla, J. Aarik, V. Sammelselg, T. Uustare, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 552.
- [73] M. Kroneld, S. Novikov, S. Saukko, P. Kuivalainen, P. Kostamo, V. Lantto, *Sens. Actuators B* **2006**, *118*, 110.
- [74] Y. Liu, E. Koep, M. L. Liu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3997.
- [75] Y. Zhao, Z. Feng, Y. Liang, *Sens. Actuators B* **1999**, *56*, 224.
- [76] X. Du, S. M. George, *Sens. Actuators B* **2008**, *135*, 152.
- [77] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, *Thin Solid Films* **2001**, *391*, 167.
- [78] E. Barborini, G. Bongiorno, A. Forleo, L. Franciosi, P. Milani, I. N. Kholmanov, P. Piseri, P. Siciliano, A. M. Taurino, S. Vinati, *Sens. Actuators B* **2005**, *111*–*112*, 22.
- [79] S. K. Andersen, T. Johannessen, M. Mosleh, S. Wedel, J. Tranto, H. Livbjerg, *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 405.
- [80] A. Teleki, S. E. Pratsinis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3742.
- [81] E. Thimsen, P. Biswas, *AIChE J.* **2007**, *53*, 1727.
- [82] E. Thimsen, N. Rastgar, P. Biswas, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4134.
- [83] E. D. Tolmachoff, A. D. Abid, D. J. Phares, C. S. Campbell, H. Wang, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1839.
- [84] M. Graf, D. Barretino, K. U. Kirstein, A. Hierlemann, *Sens. Actuators B* **2006**, *117*, 346.
- [85] J. G. Partridge, M. R. Field, J. L. Peng, A. Z. Sadek, K. Kalantar-zadeh, J. D. Plessis, D. G. McCulloch, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 125504.
- [86] Y. C. Lee, H. Huang, O. K. Tan, M. S. Tse, *Sens. Actuators B* **2008**, *132*, 239.
- [87] L. Bruno, C. Pijolat, R. Lalauze, *Sens. Actuators B* **1994**, *18*, 195.
- [88] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, A. Cerneavscii, *Mater. Sci. Eng. C* **2002**, *19*, 73.
- [89] R. Dolbec, M. A. El Khakani, A. M. Serventi, R. G. Saint-Jacques, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 566.
- [90] T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung, H. J. Jung, *Sens. Actuators B* **2000**, *62*, 102.
- [91] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.* **2009**, 2791.
- [92] D. Lincot, *Thin Solid Films* **2005**, *487*, 40.
- [93] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 166.
- [94] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux, *Sens. Actuators B* **2001**, *73*, 27.
- [95] J. R. Brown, M. T. Cheney, P. W. Haycock, D. J. Houlton, A. C. Jones, E. W. Williams, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 295.
- [96] J. R. Brown, P. W. Haycock, L. M. Smith, A. C. Jones, E. W. Williams, *Sens. Actuators B* **2000**, *63*, 109.
- [97] C. G. Borman, R. G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 3820.
- [98] S. Ansari, S. Gosavi, S. Gangal, R. Karekar, R. Aiyer, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **1997**, *8*, 23.
- [99] G. A. Shaw, I. P. Parkin, D. E. Williams, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2957.
- [100] P. Y. Liu, J. F. Chen, W. D. Sun, *Vacuum* **2004**, *76*, 7.
- [101] S. G. Ansari, Z. A. Ansari, H. K. Seo, G. S. Kim, Y. S. Kim, G. Khang, H. S. Shin, *Sens. Actuators B* **2008**, *132*, 265.
- [102] H. Huang, O. K. Tan, Y. C. Lee, M. S. Tse, *J. Cryst. Growth* **2006**, *288*, 70.
- [103] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vasiliev, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 244.
- [104] D. Briand, M. Labeau, J. F. Currie, G. Delabougline, *Sens. Actuators B* **1998**, *48*, 395.
- [105] A. Salehi, *Sens. Actuators B* **2003**, *96*, 88.
- [106] G. Choi, L. Satyanarayana, J. Park, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 7878.
- [107] T. Brousse, D. M. Schleich, *Sens. Actuators B* **1996**, *31*, 77.
- [108] W. K. Choi, S. K. Song, J. S. Cho, Y. S. Yoon, D. Choi, H. J. Jung, S. K. Koh, *Sens. Actuators B* **1997**, *40*, 21.
- [109] S.-K. Song, J.-S. Cho, W.-K. Choi, H.-J. Jung, D. Choi, J.-Y. Lee, H.-K. Baik, S.-K. Koh, *Sens. Actuators B* **1998**, *46*, 42.
- [110] Y.-S. Choe, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 200.
- [111] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, V. Patthanasetkul, T. Lomas, P. Chindaoudom, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, *6*, 261.
- [112] C. K. Kim, S. M. Choi, I. H. Noh, J. H. Lee, C. Hong, H. B. Chae, G. E. Jang, H. D. Park, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 463.
- [113] C. Bittencourt, E. Llobet, M. A. P. Silva, R. Landers, L. Nieto, K. O. Vicario, J. E. Sueiras, J. Calderer, X. Correig, *Sens. Actuators B* **2003**, *92*, 67.
- [114] G. Micocci, A. Serra, P. Siciliano, A. Tepore, Z. Ali-Adib, *Vacuum* **1996**, *47*, 1175.
- [115] M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, *Sens. Actuators B* **1995**, *23*, 193.
- [116] Y.-H. Choi, S.-H. Hong, *Sens. Actuators B* **2007**, *125*, 504.
- [117] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, L. Sangalli, L. E. Depero, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **2000**, *66*, 40.
- [118] M. Radecka, J. Przewoznik, K. Zakrzewska, *Thin Solid Films* **2001**, *391*, 247.
- [119] Z. N. Tang, G. P. Jiang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin, S. S. Lau, *Sens. Actuators B* **1997**, *43*, 161.
- [120] B.-K. Min, S.-D. Choi, *Sens. Actuators B* **2004**, *98*, 239.
- [121] H. E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, C. Bosch von Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **1996**, *36*, 353.
- [122] J. Szuber, J. Uljanow, T. Karczewska-Buczek, W. Jakubik, K. Waczynski, M. Kwoka, S. Konczak, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 54.
- [123] R. Khandelwal, A. P. Singh, A. Kapoor, S. Grigorescu, P. Miglietta, N. E. Stankova, A. Perrone, *Opt. Laser Technol.* **2009**, *41*, 89.
- [124] M. K. Akhtar, S. E. Pratsinis, S. V. R. Mastrangelo, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 3408.
- [125] S. Vemury, S. E. Pratsinis, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2984.
- [126] S. Vemury, S. E. Pratsinis, L. Kibbey, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 1031.
- [127] K. K. Akurati, A. Vital, R. Hany, B. Bommer, T. Graule, M. Winterer, *Int. J. Photoenergy* **2005**, *7*, 153.
- [128] A. Teleki, S. E. Pratsinis, K. Wegner, R. Jossen, F. Krumeich, *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1336.
- [129] S. E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 197.
- [130] A. Teleki, R. Wengeler, L. Wengeler, H. Nirschl, S. E. Pratsinis, *Powder Technol.* **2008**, *181*, 292.
- [131] M. J. Height, L. Madler, S. E. Pratsinis, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 572.
- [132] E. Barborini, I. N. Kholmanov, P. Piseri, C. Ducati, C. E. Bottani, P. Milani, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3052.
- [133] L. Mädler, A. A. Lall, S. K. Friedlander, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4783.
- [134] T. D. Elmøe, A. Tricoli, J.-D. Grunwaldt, S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.* **2009**, *40*, 965.
- [135] A. Tricoli, S. E. Pratsinis, *Int. J. Nanomanufact.* **2010**, im Druck.

- [136] T. Sahm, W. H. Rong, N. Barsan, L. Mädler, S. K. Friedlander, U. Weimar, *J. Mater. Res.* **2007**, 22, 850.
- [137] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkkanen, J. Y. Wang, A. H. King, H. Herman, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 137.
- [138] S. Kühne, M. Graf, A. Tricoli, H. Meier, F. Mayer, S. E. Pratsinis, A. Hierlemann in *Eurosensors X, Vol. 2*, Göteborg, Schweden, **2006**, S. 274.
- [139] S. I. Rembeza, E. S. Rembeza, T. V. Svistova, O. I. Borsiakova, *Phys. Status Solidi A* **2000**, 179, 147.
- [140] P. Serrini, V. Briois, M. C. Horrillo, A. Traverse, L. Manes, *Thin Solid Films* **1997**, 304, 113.
- [141] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sari, N. Tugluoglu, O. Pakma, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 209.
- [142] S. Nicoletti, S. Zampolli, I. Elmi, L. Dori, M. Severi, *IEEE Sens. J.* **2003**, 3, 454.
- [143] M. Aronniemi, J. Saino, J. Lahtinen, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 6110.
- [144] M. S. Tong, G. R. Dai, D. S. Gao, *Vacuum* **2000**, 59, 877.
- [145] B. P. Yan, J. Peng, C. C. Chai, *Thin Solid Films* **1994**, 245, 225.
- [146] K. Siroky, J. Jiresova, L. Hudec, *Thin Solid Films* **1994**, 245, 211.
- [147] R. Frycek, M. Vladimír, V. Martin, V. Filip, M. Jelinek, J. Nahlík, *Sens. Actuators B* **2004**, 98, 233.
- [148] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, *Sens. Actuators B* **2000**, 69, 16.
- [149] J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Harsta, *Chem. Vap. Deposition* **2004**, 10, 77.
- [150] B.-K. Min, S.-D. Choi, *Sens. Actuators B* **2005**, 108, 125.
- [151] M. E. White, M. Y. Tsai, F. Wu, J. S. Speck, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2008**, 26, 1300.
- [152] W. Yuanda, T. Maosong, H. Xiuli, Z. Yushu, D. Guorui, *Sens. Actuators B* **2001**, 79, 187.
- [153] A. Pereira, L. Cultrera, A. Dima, M. Susu, A. Perrone, H. L. Du, A. O. Volkov, R. Cutting, P. K. Datta, *Thin Solid Films* **2006**, 497, 142.
- [154] W. Hellmich, C. Bosch von Braunmühl, G. Müller, G. Sberveglieri, M. Berti, C. Perego, *Thin Solid Films* **1995**, 263, 231.
- [155] V. V. Kissine, S. A. Voroshilov, V. V. Sysoev, *Thin Solid Films* **1999**, 348, 304.
- [156] H. C. Lee, W. S. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 1889.
- [157] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, T. Tschacheva, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 63, 104.
- [158] G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank, V. Brinzari, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 77, 33.
- [159] M. K. Kumar, L. K. Tan, N. N. Gosvami, H. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6381.
- [160] V. Aroutiounian, V. Arakelyan, V. Galstyan, K. Martirosyan, P. Soukiassian, *IEEE Sens. J.* **2009**, 9, 9.
- [161] D. Manno, G. Micocci, R. Rella, A. Serra, A. Taurino, A. Tepore, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 54.
- [162] A. Wisitsraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, W. Włodarski, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2775.
- [163] E. Comini, G. Sberveglieri, M. Ferroni, V. Guidi, C. Frigeri, D. Boscarino, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 1559.
- [164] I. A. Al-Homoudi, J. S. Thakur, R. Naik, G. W. Auner, G. Newaz, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 8607.
- [165] I. Alessandri, E. Comini, E. Bontempi, G. Faglia, L. E. Depero, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **2007**, 128, 312.
- [166] J. Tan, W. Włodarski, K. Kalantar-Zadeh, *Thin Solid Films* **2007**, 515, 8738.
- [167] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey, *Sens. Actuators B* **2000**, 67, 282.
- [168] S. J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M. A. Alam, S. V. Rotkin, J. A. Rogers, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 230.
- [169] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, G. Sberveglieri, *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 793.
- [170] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, G. Faglia, P. Nelli, G. Sberveglieri, *Nanostruct. Mater.* **1996**, 7, 709.
- [171] E. Comini, G. Sberveglieri, V. Guidi, *Sens. Actuators B* **2000**, 70, 108.
- [172] A. M. Taurino, S. Capone, P. Siciliano, T. Toccoli, A. Boschetti, L. Guerini, S. Iannotta, *Sens. Actuators B* **2003**, 92, 292.
- [173] A. M. Taurino, S. Capone, P. Siciliano, T. Toccoli, A. Boschetti, L. Guerini, S. Iannotta, *Sens. Actuators B* **2003**, 92, 292.
- [174] S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, *Thin Solid Films* **1999**, 350, 264.
- [175] Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N. Nakatani, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2069.
- [176] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, *Sens. Actuators B* **2008**, 133, 321.
- [177] H. T. Sun, C. Cantalini, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, M. Pelino, *Thin Solid Films* **1996**, 287, 258.
- [178] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, *J. Phys. D* **1997**, 30, 3211.
- [179] M. Bendahan, R. Boulmani, J. L. Seguin, K. Aguir, *Sens. Actuators B* **2004**, 100, 320.
- [180] R. Boulmani, M. Bendahan, C. Lambert-Mauriat, M. Gillet, K. Aguir, *Sens. Actuators B* **2007**, 125, 622.
- [181] M. H. Yaacob, M. Breedon, K. Kalantar-Zadeh, W. Włodarski, *Sens. Actuator B* **2009**, 137, 115.
- [182] S. Vallejos, V. Khatko, J. Calderer, I. Gracia, C. Cane, E. Llobet, X. Correig, *Sens. Actuators B* **2008**, 132, 209.
- [183] A. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, C. Bitten-court, J. J. Pireaux, X. Coffeig, *Sens. Actuators B* **2005**, 105, 271.
- [184] M. Penza, M. A. Tagliente, L. Mirenghi, C. Gerardi, C. Martucci, G. Cassano, *Sens. Actuators B* **1998**, 50, 9.
- [185] M. Penza, C. Martucci, G. Cassano, *Sens. Actuators B* **1998**, 50, 52.
- [186] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, *Thin Solid Films* **1998**, 324, 44.
- [187] L. J. LeGore, R. J. Lad, S. C. Moulzolf, J. F. Vetelino, B. G. Frederick, E. A. Kenik, *Thin Solid Films* **2002**, 406, 79.
- [188] A. Labidi, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, M. Bendahan, M. Maaref, K. Aguir, *Sens. Actuators B* **2006**, 119, 374.
- [189] V. Khatko, S. Vallejos, J. Calderer, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, *Sens. Actuators B* **2007**, 126, 400.
- [190] H. Keskinen, A. Tricoli, M. Marjamäki, J. M. Mäkelä, S. E. Pratsinis, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 084316.
- [191] C. J. Jin, T. Yamazaki, Y. Shirai, T. Yoshizawa, T. Kikuta, N. Nakatani, H. Takeda, *Thin Solid Films* **2005**, 474, 255.
- [192] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini, *Thin Solid Films* **2005**, 484, 358.
- [193] D. Barreca, E. Comini, A. P. Ferrucci, A. Gasparotto, C. Macato, C. Maragno, G. Sberveglieri, E. Tondello, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5642.
- [194] S. K. Kim, J. Y. Son, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, J17.
- [195] J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, M. H. Hon, *Sens. Actuators B* **2002**, 84, 258.
- [196] T. H. Kwon, S. H. Park, J. Y. Ryu, H. H. Choi, *Sens. Actuators B* **1998**, 46, 75.
- [197] S. M. Chou, L. G. Teoh, W. H. Lai, Y. H. Su, M. H. Hon, *Sensors* **2006**, 6, 1420.
- [198] R. Ferro, J. A. Rodriguez, I. Jimenez, A. Cirera, J. Cerdá, J. R. Morante, *IEEE Sens. J.* **2005**, 5, 48.
- [199] M. T. Mohammad, A. A. Hashim, M. H. Al-Maamory, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 99, 382.
- [200] P. P. Sahay, R. K. Nath, *Sens. Actuators B* **2008**, 134, 654.
- [201] P. P. Sahay, *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 4383.
- [202] A. Teleki, S. E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P. I. Gouma, *Sens. Actuators B* **2006**, 119, 683.
- [203] N. O. Savage, S. Roberson, G. Gillen, M. J. Tarlov, S. Semancik, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4360.
- [204] E. Salje, K. Viswanathan, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1975**, 31, 356.

- [205] M. T. Ke, M. T. Lee, C. Y. Lee, L. M. Fu, *Sensors* **2009**, *9*, 2895.
- [206] M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, M. Vinaixa, I. Gracia, C. Cane, X. Correig, *Thin Solid Films* **2006**, *500*, 302.
- [207] T. Toccoli, S. Capone, L. Guerini, M. Anderle, A. Boschetti, E. Iacob, V. Micheli, P. Siciliano, S. Iannotta, *IEEE Sens. J.* **2003**, *3*, 199.
- [208] W. T. Moon, K. S. Lee, Y. K. Jun, H. S. Kim, S. H. Hong, *Sens. Actuators B* **2006**, *115*, 123.
- [209] L. Mädler, W. J. Stark, S. E. Pratsinis, *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 115.
- [210] A. Teleki, N. Bjelobrk, S. E. Pratsinis, *Sens. Actuators B* **2008**, *130*, 449.
- [211] A. D. Wilson, M. Baietto, *Sensors* **2009**, *9*, 5099.
- [212] J. Riu, A. Maroto, F. X. Rius, *Talanta* **2006**, *69*, 288.
- [213] M. I. Baraton, L. Merhari, *J. Nanopart. Res.* **2004**, *6*, 107.
- [214] M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos, L. Manes, *Sens. Actuators B* **1997**, *45*, 193.
- [215] M. M. Liang, L. H. Guo, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2283.
- [216] M. I. Baraton, L. Merhari, *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, *112*, 206.
- [217] O. Pummakarnchana, N. Tripathi, J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, *6*, 251.
- [218] A. Baschirotto, S. Capone, A. D'Amico, C. Di Natale, V. Ferragina, G. Ferri, L. Franciosi, M. Grassi, N. Guerrini, P. Malcovati, E. Martinelli, R. Siciliano, *Sens. Actuators B* **2008**, *130*, 164.
- [219] S. Ashraf, C. S. Blackman, R. G. Palgrave, S. C. Naisbitt, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3708.
- [220] R. Larciprete, E. Borsella, P. De Padova, P. Perfetti, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Thin Solid Films* **1998**, *323*, 291.
- [221] D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, G. Sberveglieri, E. Tondello, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 1012.
- [222] C. Cantalini, W. Włodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **2000**, *64*, 182.
- [223] C. Baratto, M. Ferroni, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **2006**, *118*, 221.
- [224] T. Becker, L. Tomasi, C. Bosch von Braunmühl, G. Müller, G. Faglia, E. Comini, *Sens. Actuators A* **1999**, *74*, 229.
- [225] G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **1995**, *23*, 103.
- [226] C. Y. Lee, C. M. Chiang, Y. H. Wang, R. H. Ma, *Sens. Actuators B* **2007**, *122*, 503.
- [227] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, M. Sacerdoti, G. Sberveglieri, *Thin Solid Films* **1997**, *307*, 148.
- [228] S. Ashraf, C. S. Blackman, S. C. Naisbitt, I. P. Parkin, *Meas. Sci. Technol.* **2008**, *19*, DOI: 10.1088/0957-0233/19/2/025203.
- [229] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Camanzi, *Sens. Actuators B* **1991**, *3*, 183.
- [230] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, E. Obermeier, *Sens. Actuators B* **2001**, *78*, 119.
- [231] A. Khanna, R. Kumar, S. S. Bhatti, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4388.
- [232] J. Tamaki, K. Shimano, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1998**, *49*, 121.
- [233] W. H. Tao, C. H. Tsai, *Sens. Actuators B* **2002**, *81*, 237.
- [234] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, C. Perego, G. Valdre, A. Camanzi, *Sens. Actuators B* **1993**, *15*, 86.
- [235] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, *Sens. Actuators B* **1995**, *25*, 588.
- [236] P. Lauque, M. Bendahan, J. L. Seguin, K. A. Ngo, P. Knauth, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *515*, 279.
- [237] B. T. Marquis, J. F. Vetelino, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 100.
- [238] J. Getino, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, M. C. Horrillo, I. Sayago, J. A. Agapito, *Sens. Actuators B* **1996**, *33*, 128.
- [239] J. Lancok, A. Santoni, M. Penza, S. Loret, I. Menicucci, C. Minarini, M. Jelinek, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *200*, 1057.
- [240] M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella, *Sens. Actuators B* **2001**, *81*, 115.
- [241] T. Delclos, C. Aime, E. Pouget, A. Brizard, I. Huc, M. H. Delville, R. Oda, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1929.
- [242] M. Blaschke, T. Tille, P. Robertson, S. Mair, U. Weimar, H. Ulmer, *IEEE Sens. J.* **2006**, *6*, 1298.
- [243] R. Ólafsson, E. Martinsdóttir, G. Ólafsdóttir, P. I. Sigfusson, J. W. Gardner in *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose* (Hrsg.: J. W. Gardner, P. N. Bartlett), Kluwer Academic Publishers, Niederlande, **1992**, S. 257.
- [244] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, W. T. O'Hare, *Microchim. Acta* **2005**, *149*, 1.
- [245] E. Schaller, J. O. Bosset, F. Escher, *Food Sci. Technol.* **1998**, *31*, 305.
- [246] A. H. Gomez, G. X. Hu, J. Wang, A. G. Pereira, *Comput. Electron. Agric.* **2006**, *54*, 44.
- [247] D. L. Garcia-Gonzalez, R. Aparicio, *Eur. Food Res. Technol.* **2002**, *215*, 118.
- [248] A. Taurino, S. Capone, C. Distante, M. Epifani, R. Rella, P. Siciliano, *Thin Solid Films* **2002**, *418*, 59.
- [249] D. D. H. Boothe, J. W. Arnold, *J. Sci. Food Agric.* **2002**, *82*, 315.
- [250] J. Hammond, B. Marquis, R. Michaels, B. Oickle, B. Segee, J. Vetelino, A. Bushway, M. E. Camire, K. Davis-Dentici, *Sens. Actuators B* **2002**, *84*, 113.
- [251] T. Toccoli, A. Boschetti, L. Guerini, S. Iannotta, S. Capone, P. Siciliano, A. Taurino, in *Proceedings of IEEE Sensors 2002. First IEEE International Conference on Sensors*, IEEE, **2002**, S. 647.
- [252] S. J. Jung, H. Yanagida, *Sens. Actuators B* **1996**, *37*, 55.
- [253] T. Ligor, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *39*, 2.
- [254] B. Buszewski, M. Kesy, T. Ligor, A. Amann, *Biomed. Chromatogr.* **2007**, *21*, 553.
- [255] A. Manolis, *Clin. Chem.* **1983**, *29*, 5.
- [256] R. Mukhopadhyay, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 273 A.
- [257] W. Miekisch, J. K. Schubert, G. F. E. Noedlge-Schomburg, *Clin. Chim. Acta* **2004**, *347*, 25.
- [258] W. Q. Cao, Y. X. Duan, *Clin. Chem.* **2006**, *52*, 800.
- [259] M. Phillips, J. Herrera, S. Krishnan, M. Zain, J. Greenberg, R. N. Cataneo, *J. Chromatogr. B* **1999**, *729*, 75.
- [260] C. O. Olopade, M. Zakkar, W. I. Swedler, I. Rubinstein, *Chest* **1997**, *111*, 862.
- [261] P. Paredi, S. A. Kharitonov, D. Leak, S. Ward, D. Cramer, P. J. Barnes, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **2000**, *162*, 369.
- [262] M. J. Sulway, J. M. Malins, *Lancet* **1970**, *296*, 736.
- [263] S. Chen, L. Zieve, V. Mahadeva, *J. Lab. Clin. Med.* **1970**, *75*, 628.
- [264] S. A. Kharitonov, P. J. Barnes, *Biomarkers* **2002**, *7*, 1.
- [265] F. Di Francesco, R. Fuoco, M. G. Trivella, A. Ceccarini, *Microchem. J.* **2005**, *79*, 405.
- [266] M. Phillips, R. N. Cataneo, A. R. C. Cummin, A. J. Gagliardi, K. Gleeson, J. Greenberg, R. A. Maxfield, W. N. Rom, *Chest* **2003**, *123*, 2115.
- [267] W. Q. Cao, Y. X. Duan, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 3.
- [268] T. H. Risby, S. F. Solga, *Appl. Phys. B* **2006**, *85*, 421.
- [269] J. W. Gardner, H. W. Shin, E. L. Hines, *Sens. Actuators B* **2000**, *70*, 19.
- [270] S. Ehrmann, J. Jungst, J. Goschnick, D. Everhard, *Sens. Actuators B* **2000**, *65*, 247.
- [271] S. Chakraborty, D. Banerjee, I. Ray, A. Sen, *Curr. Sci.* **2008**, *94*, 237.
- [272] B. Frühberger, N. Stirling, F. G. Grillo, S. Ma, D. Ruthven, R. J. Lad, B. G. Frederick, *Sens. Actuators B* **2001**, *76*, 226.
- [273] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **2004**, *19*, R59.
- [274] Y. G. Sun, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1897.

- [275] S. Y. Chew, T. J. Patey, O. Waser, S. H. Ng, R. Büchel, A. Tricoli, F. Krumeich, J. Wang, H. K. Liu, S. E. Pratsinis, P. Novák, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 449.
- [276] H. J. Zhang, G. H. Chen, D. W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5089.
- [277] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [278] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [279] J. N. Hart, Y. B. Cheng, G. P. Simon, L. Spiccia, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 2230.
- [280] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475.

Analysieren Sie richtig!



STAVROS KROMIDAS (Hrsg.)
HPLC richtig optimiert

Ein Handbuch für Praktiker

ISBN: 978-3527-31470-6

2006 810 S. mit 372 Abb., davon 4 in Farbe, und 86 Tab. Gebunden € 129,-

„Dieses Buch darf eigentlich in keinem HPLC-Labor fehlen - nicht zuletzt wegen des in den allgemeineren Kapiteln beschriebenen roten Fadens zur Vorgehensweise bei Methodenentwicklungen von HPLC-Trennung in unterschiedlichen Umgebungen bietet es einen hervorragenden Leitfaden, um eigene Strategien zu entwickeln oder auch um diese zu evaluieren.“

Pharmazie in unserer Zeit

Engl. Ausgabe:

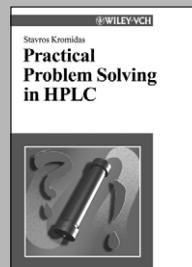
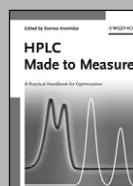
STAVROS KROMIDAS (Hrsg.)

HPLC Made to Measure

A Practical Handbook for Optimization

ISBN: 978-3527-31377-8

2006 786 S. mit 388 Abb., davon 4 in Farbe, und 86 Tab. Gebunden € 139,-



Stavros Kromidas
Practical Problem Solving in HPLC

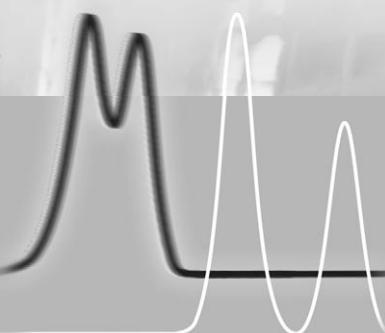
ISBN: 978-3527-29842-6

2000 193 S. mit 61 Abb. und 36 Tab. Broschur € 57,90

Schnelle und einfache Lösungen für HPLC-Probleme!

Antworten auf 45 typische Fragen von HPLC-Anwendern und allgemeine Schlussfolgerungen werden auf nicht mehr als jeweils vier Seiten dargestellt.

Das Buch enthält außerdem ein spezielles Kapitel über die Retention ionisierbarer Substanzen in der RP-HPLC, weiterführende Literatur, Tabellen mit nützlichen Daten sowie Checklisten. Es ist ein Erste-Hilfe-Set für jeden HPLC-Anwender!



STAVROS KROMIDAS
Practical Problem Solving in HPLC

ISBN: 978-3527-29842-6

2000 193 S. mit 61 Abb. und 36 Tab. Broschur € 57,90