

Anton Köck<sup>1</sup>, Alexandra Tischner<sup>1</sup>, Thomas Maier<sup>1</sup>, Michael Kast<sup>1</sup>, Christoph Stepper<sup>1</sup>, Judith Januschewsky<sup>2</sup> und Christian Edtmaier<sup>2</sup>

## Metalloxid-Nanostrukturen für die Gassensorik

### Einführung

Zahlreiche Anwendungen, beispielsweise Sicherheitssysteme in der Gebäudetechnik, industrielle Prozesskontrolle, Umweltmonitoring oder die medizinische Atemluftdiagnostik, benötigen möglichst empfindliche und selektive Gassensoren. Im speziellen stehen Metalloxid-Sensoren im Mittelpunkt des Interesses, da diese sehr robust und chemisch resistent sind und die Wechselwirkung mit dem umgebenden Gas direkt in ein elektrisches Signal umsetzen können [1-5]. Unter allen Metalloxiden ist Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) das am häufigsten verwendete Material.

Die Entwicklung von Metalloxid-Sensoren wurde in den letzten Jahren durch Implementierung von CMOS-Technologie vorangetrieben. Durch die Integration von thermisch isolierten Mikroheizelementen direkt auf dem Si-Chip und die Verwendung polykristalliner Materialien konnten Sensorelemente mit unterschiedlicher Gasselektivität hergestellt werden [6-10]. Eine viel versprechende Strategie zur Entwicklung hochempfindlicher Gassensoren ist die Verwendung von Nanostrukturen, wie nanokristalliner Schichten, Nanodrähte oder so genannter Nanobänder. Dabei wird vor allem das im Vergleich zu Bulk-Sensoren sehr große Oberflächen-Volumsverhältnis ausgenutzt, wodurch hohe Messempfindlichkeiten und schnelle Ansprechzeiten erzielt werden können.

Nanoband- und Nanodraht-Sensoren wurden bereits aus verschiedenen Materialsystemen, wie Polymeren, Metallen, Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Halbleitern hergestellt [11-18]. Hochempfindliche Sensoren für umweltrelevante Gase, wie  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_3$ , konnten auf diese Art und Weise realisiert werden. Im Hinblick auf die Umsetzbarkeit in Produkte haben Si-basierte Nanosensoren ein besonders großes Potential, da deren Herstellungsprozess mit Siliziumtechnologie kompatibel ist, mit der Auswert-Elektronik integriert werden kann und für eine Massenfertigung geeignet ist.

Wir haben neue Gassensoren entwickelt, die auf ultradünnen, nanokristallinen  $\text{SnO}_2$ -Filmen basieren und mit einem Spraypyrolyse-Prozess auf Silizium-Substraten hergestellt werden. Die Filme haben eine Schichtdicke zwischen 50 nm und 100 nm und werden mittels Halbleitertechnologie prozessiert. Bei Betriebstemperaturen zwischen 250 °C und 400 °C sind die Gassensoren in der Lage Feuchtigkeit und  $\text{CO}$  zu detektieren, wobei  $\text{CO}$ -Konzentrationen bis zu 5 ppm gemessen werden können. Durch die sehr dünnen gassensitiven Schichten wird bei diesen Sensoren die Leitfähigkeit des gesamten Sensorvolumens durch das Umgebungsgas beeinflusst, wodurch diese hohe Sensitivität erreicht wird. Parallel zu diesen Arbeiten werden einkristalline  $\text{SnO}_2$ -Nano-

1 Austrian Research Centers GmbH – ACR, Nano-Systemtechnologien, Wien

2 Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, Nano-Werkstoffe

drähte durch Tempern der nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Filme bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1100 °C hergestellt. Diese Nanodrähte werden auf oxidierte Si-Proben aufgebracht und elektrisch kontaktiert, um sie in weiterer Folge direkt als gassensitive Sensorelemente verwenden zu können.

## Theorie

Als Messsignal dient der elektrische Widerstand der gassensitiven Filme. Durch die Absorption von reduzierenden bzw. oxidierenden Gasen an der Sensoroberfläche kommt es zum Ladungsträgeraustausch und damit zur Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Betriebstemperatur von SnO<sub>2</sub>-Gassensoren liegt typischerweise im Bereich zwischen 200 °C und 500 °C, wo die Leitfähigkeit durch Elektronen dominiert ist und die Sauerstoff-Fehlstellen doppelt ionisiert sind. Bei SnO<sub>2</sub> wird aus der umgebenden Atmosphäre der Sauerstoff adsorbiert und liegt in molekularer (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) oder atomarer Form (O<sup>-</sup>) vor. Da O<sub>2</sub><sup>-</sup> eine niedrigere Aktivierungsenergie hat, dominieren oberhalb von etwa 200 °C die O<sup>-</sup>-Verbindungen [19, 20].

Im Fall eines reduzierenden Gases, wie CO, reagieren die adsorbierten CO-Moleküle mit dem negativ geladenen Sauerstoff O<sup>-</sup> zu CO<sub>2</sub>, wobei das überschüssige Elektron zur Oberfläche transferiert wird und zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des SnO<sub>2</sub>-Films beiträgt. Der umgekehrte Prozess spielt sich bei einem oxidierenden Gas wie dem stark elektronegativen NO<sub>2</sub> ab. Das adsorbierte NO<sub>2</sub>-Molekül verbraucht ein Elektron aus der Oberfläche und ionisiert zu NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, wodurch die elektrische Leitfähigkeit des SnO<sub>2</sub>-Films abnimmt.

Das Sensorverhalten gegenüber Feuchtigkeit ist komplexer. Drei Modelle wurden vorgeschlagen, um die experimentell beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit zu erklären [21, 22]: Eine Möglichkeit ist, dass die Wechselwirkung mit Wasser zur Absorption von molekularem Wasser und der Hydroxyl-Gruppe führt. Während die OH-Gruppen, die an Sn gebunden sind, isolierte Hydroxyl-Verbindungen darstellen, agieren die OH<sup>+</sup>-Gruppen, die an den Gitter-Sauerstoff binden, als ionisierte Donatoren und geben Elektronen ab. Eine andere Möglichkeit ist die Reaktion zwischen H-Atomen und Gitter-Sauerstoffatomen und die anschließende Bindung der dadurch entstehenden Hydroxyl-Gruppe an die Sn-Atome. Die dabei entstehenden O-Fehlstellen sind ionisiert und für die zusätzlichen Elektronen verantwortlich [23]. Das dritte Modell legt einen indirekten Effekt nahe, wie die Wechselwirkung zwischen der Hydroxyl-Gruppe oder dem Wasserstoffatom mit einem Akzeptor-Zustand an der Oberfläche. Durch die Anwesenheit von Wasser könnte es auch zu Umlagerungen von zuvor adsorbierten Sauerstoff-Atomen kommen, was ebenso Donator-Eigenschaften hätte und die Erhöhung der Leitfähigkeit erklären würde [24-26].

Das Messsignal entsteht also ausschließlich an der Oberfläche der gassensitiven Schicht. Konventionelle Gassensoren verwenden zumeist Bulk-Material oder relativ dicke polykristalline Schichten. Nachteil dieser Sensoren ist, dass der Oberflächenanteil der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zum Volumenanteil klein ist, wodurch die Sensitivität vermindert ist. Daher ist die Strategie der Implementierung möglichst dünner Schichten oder Nanostrukturen ideal geeignet, um die Sensorempfindlichkeit zu optimieren.

## Herstellung von nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Gassensoren

Im Rahmen dieser Arbeiten werden die gassensitiven SnO<sub>2</sub>-Schichten mittels Spraypyrolyse hergestellt. Dieses Verfahren ist einfach und flexibel, benötigt kein Vakuum und ermöglicht damit die kostengünstige Herstellung von gassensitiven Schichten auch auf großen Flächen. Mit der

Spraypyrolyse-Anlage wurden die SnO<sub>2</sub>-Schichten direkt auf oxidierten Si-Wafern hergestellt. Dazu wurden als Ausgangsprodukt folgende Lösungen verwendet:

Zinn(4)-Chlorid-Pentahydrat	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	(98 %)
Ethylacetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	(p.a. 99 %).

Das Zinnchlorid wird im Lösungsmittel Ethylacetat aufgelöst, so dass eine 0,28-molare Lösung entsteht. Diese Lösung wird auf Si-Proben aufgesprüht, die typischerweise auf 450 °C aufgeheizt werden. Dabei kommt es an der Oberfläche der Si-Proben zur Pyrolyse, deren chemische Reaktion vereinfacht folgendermaßen dargestellt werden kann:



Das SnO<sub>2</sub> entsteht als feste Schicht auf dem Si-Wafer und ist ein n-dotierter Breitbandhalbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,5 eV.

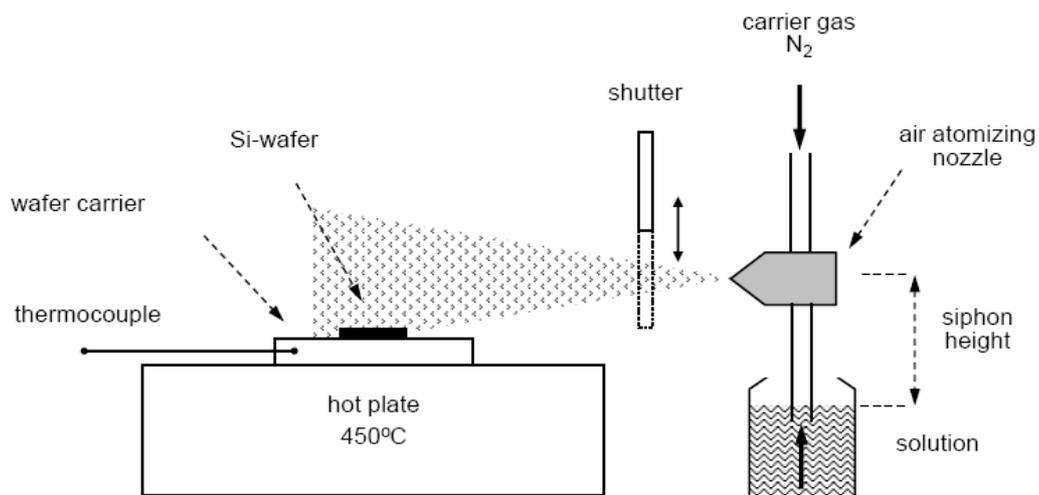


Abb. 1: Experimenteller Aufbau der Spraypyrolyse-Anlage zur Herstellung gassensitiver SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium

Als Trägergas wird Stickstoff verwendet; der Abstand von der Spraydüse zur Probe beträgt etwa 20 cm. In Abbildung 1 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Während bei den ersten Experimenten die Proben senkrecht von oben besprüht wurden, wurde in den weiteren Experimenten die horizontale Spraykonfiguration gewählt. Dadurch konnten homogenere Schichten hergestellt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einem parallelen Gasfluss das Auftreten von größeren Tröpfchen und die damit verbundene Abscheidung von größeren Mikrokristalliten vermieden wird. Die Verwendung eines mechanischen Shuttters erwies sich als vorteilhaft, um die in der Anfangsphase der Sprayabscheidung entstehenden größeren Tröpfchen abzuscheiden. In Abbildung 2 sind die für beide Spraykonfigurationen entstehenden SnO<sub>2</sub>-Schichtdicken in Abhängigkeit von der Spraydauer dargestellt.

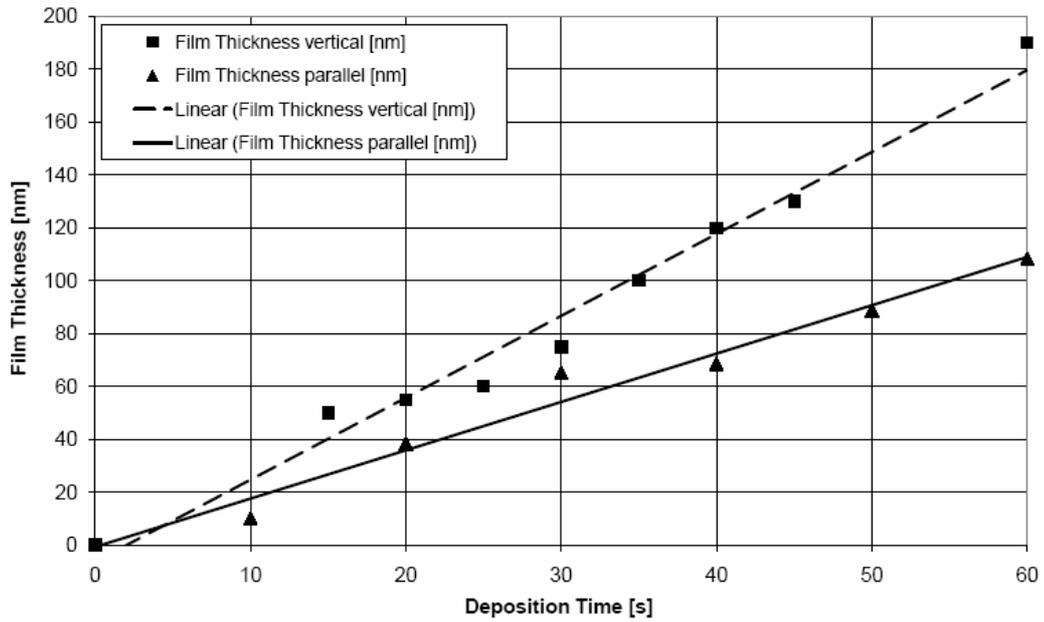


Abb. 2: Dicke der abgeschiedenen SnO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der Spraydauer für Gasfluss senkrecht und parallel zur Substratoberfläche

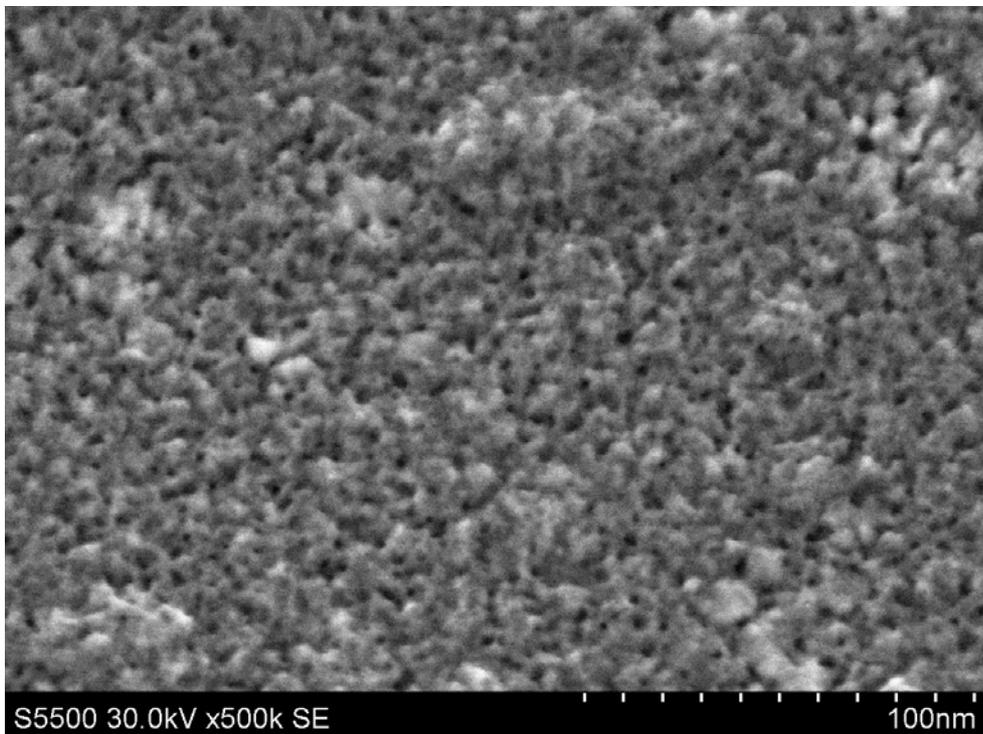


Abb. 3: SEM-Bild einer 80 nm dünnen, nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Schicht. (Die Aufnahme wurde von Hitachi High-Technologies Europe GmbH angefertigt.)

Die SnO<sub>2</sub>-Schichten wurden im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung mittels XPS-Verfahren analysiert. Dazu wurden vier verschieden dicke SnO<sub>2</sub>-Schichten (10, 20, 40, 60 sek Abscheidezeiten) hergestellt und analysiert. XPS-Spektren zeigen, dass das Sn 3d<sub>5/2</sub>-Maximum bei 488 eV liegt, was der charakteristische Wert für SnO<sub>2</sub> ist. Wäre reines Sn oder SnO in der Schicht vorhanden, müssten die Sn 3d<sub>5/2</sub>-Maxima bei 485 eV bzw. 486 eV liegen. Eventuelle Schultern könnten ein Hinweis auf andere Oxidationszustände, wie SnO, sein, jedoch sind die Kurvenverläufe der Spektren symmetrisch. Die charakteristischen Linien aller Proben liegen bei demselben Wert. Daher kann aus den Analysen eindeutig geschlossen werden, dass es sich um reine SnO<sub>2</sub>-Schichten handelt. In Abbildung 3 ist die SEM-Aufnahme einer 80 nm dicken SnO<sub>2</sub>-Schicht dargestellt. Deutlich ist eine sehr feinkörnige, nanokristalline Struktur zu erkennen, die ein großes Oberflächen-Volumsverhältnis aufweist und damit für das Sensorverhalten günstig sein sollte. AFM-Analysen zeigen Rauigkeitswerte der SnO<sub>2</sub>-Schicht mit einer RMS von etwa 5 nm.

Zur Herstellung der Gassensoren wurden als Trägermaterial thermisch oxidierte Si-Wafer, die mit einer 750 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht überzogen sind, verwendet. Die SnO<sub>2</sub>-Schichten wurden direkt auf die SiO<sub>2</sub>-Filme aufgesprüht und können unabhängig von etwaigen Substrateinflüssen auf ihre Gassensitivität hin vermessen werden. Die SnO<sub>2</sub>-Schichten wurden photolithographisch und mittels eines trockenchemischen Ätzprozesses strukturiert. Anschließend wurden Ti-Au-Kontakte aufgedampft, die eine ohmsche Kontaktierung der SnO<sub>2</sub>-Schichten gewährleisten.

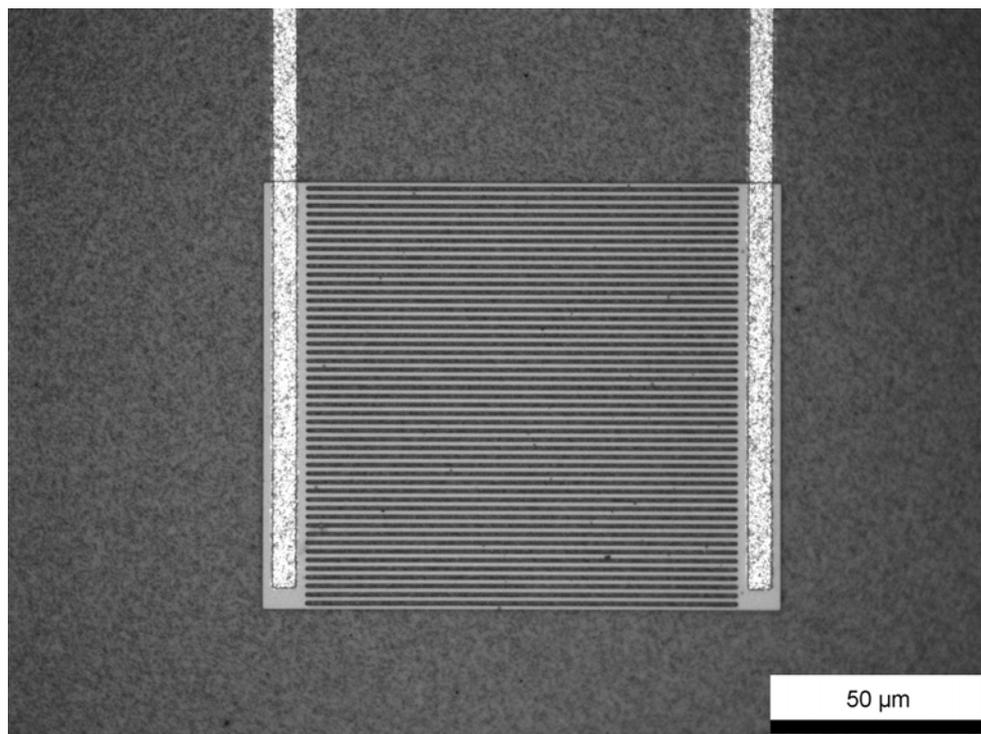


Abb. 4: Prozessiertes Sensorelement mit 100 µm langen, 2 µm breiten und 80 nm dünnen SnO<sub>2</sub>-Streifen

In Abbildung 4 ist ein einzelnes, fertig prozessiertes SnO<sub>2</sub>-Sensorelement dargestellt. Die äußere Sensorabmessung beträgt 100 x 120 µm<sup>2</sup>; die linken und rechten geätzten SnO<sub>2</sub>-Mesa (Größe 10 x 100 µm<sup>2</sup>) sind durch 2 µm breite parallele SnO<sub>2</sub>-Streifen verbunden und dienen zum Ankontaktieren der Sensoren. Die Proben wurden auf spezielle Mikroheizer (10x2 PT 6,8-0,4, Delta-R GmbH) gemeinsam mit einem Thermoelement (4x1 Pt100B, Delta-R GmbH) aufgeklebt und

weitgehend thermisch isoliert in einen Keramik-Sockel montiert und gebondet. In dieser Konfiguration können die Proben bis auf etwa 500 °C aufgeheizt werden.

### Messergebnisse: Feuchtigkeit und Kohlenmonoxid

Das Detektorsignal wird durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der SnO<sub>2</sub>-Filme in Abhängigkeit von der umgebenden Gas-Atmosphäre ermittelt. Dazu wird ein konstanter Strom von typischerweise 200 µA eingeprägt und der Spannungsabfall am Sensor gemessen. Als Messgröße dient daher der Widerstand der Sensorschicht. Die Strom-Spannungskennlinie der Sensoren ist linear und zeigt bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von typischerweise  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ . Der Widerstand sinkt bei steigender Temperatur mit einem typischen Koeffizient von  $-100 \Omega\text{K}^{-1}$ .

Die Charakterisierung der Sensoren erfolgte in einem speziellen Gasprüfmeßstand, in dem mittels entsprechender Mass-Flow-Controller computergesteuert mehrere unterschiedliche Gase in die Messkammer eingebracht werden können. Damit kann die Konzentration der Gase eingestellt und die Detektorempfindlichkeit gemessen werden. Als Hintergrundgas wird synthetische Luft (Linde-Gas), also eine definierte Mischung aus 20 % Sauerstoff und 80 % Stickstoff, verwendet. Dieses Hintergrundgas kann zusätzlich kontrolliert befeuchtet werden; die Feuchte wird parallel mit einem Referenzsensor gemessen. Als Testgase stehen derzeit CO, CO<sub>2</sub>, und CH<sub>4</sub> zur Verfügung. Diese werden dem Hintergrundgas zugemischt, so dass über den Massenfluss die Konzentration ermittelt werden kann. Bei den Messungen wurde der gesamte Massenfluss konstant gehalten, um etwaige thermische Einflüsse zu vermeiden. Die Temperatur der Sensoren wird zusätzlich mit dem Thermoelement permanent gemessen.

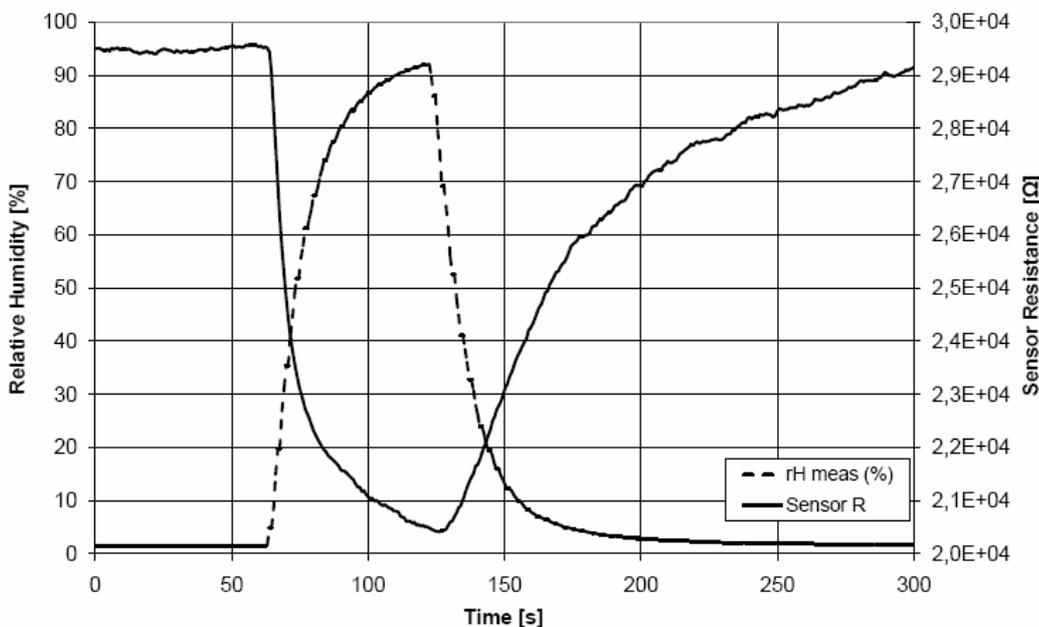


Abb. 5: Reaktion des Sensors bei 300 °C auf einen Puls von 0 % auf 92 % Feuchtigkeit. Die strichlierte Kurve zeigt das Signal eines Referenzsensors.

Die Sensoren reagieren sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. In Abbildung 5 ist die Reaktion

des Sensors bei einer Temperatur von 300 °C auf einen Puls von 0 % auf 92 % relative Feuchtigkeit dargestellt, die strichlierte Kurve zeigt die Antwort eines Referenzsensors (KOBOLD Messring GmbH, Typ AFK-E). Wie von der Theorie her erwartet wird, nimmt der Sensorwiderstand ab. Die Ansprechzeit und die Erholzeit des Sensors hängen von der Betriebstemperatur ab: Bei 250 °C liegt die Ansprechzeit bei ca. 30 sek. Wenn die Feuchtigkeit abgeschaltet wird, erreicht der Sensor innerhalb von 120 sek seinen ursprünglichen Widerstandswert. Bei 300 °C sinkt die Ansprechzeit auf 20 sek, während die Erholzeit auf 80 sek abnimmt. Bei 400 °C bleibt die Ansprechzeit gleich, die Erholzeit sinkt auf 20 sek. Wenn der Sensor einer Folge von Feuchtepulsen ausgesetzt ist (Abbildung 6), dann ist eine beginnende Drift des Sensorsignals festzustellen: der ursprüngliche Widerstandswert wird nicht mehr erreicht. Dies kann jedoch durch zwischenzeitliches Aufheizen des Sensors auf 450 °C rückgängig gemacht werden.

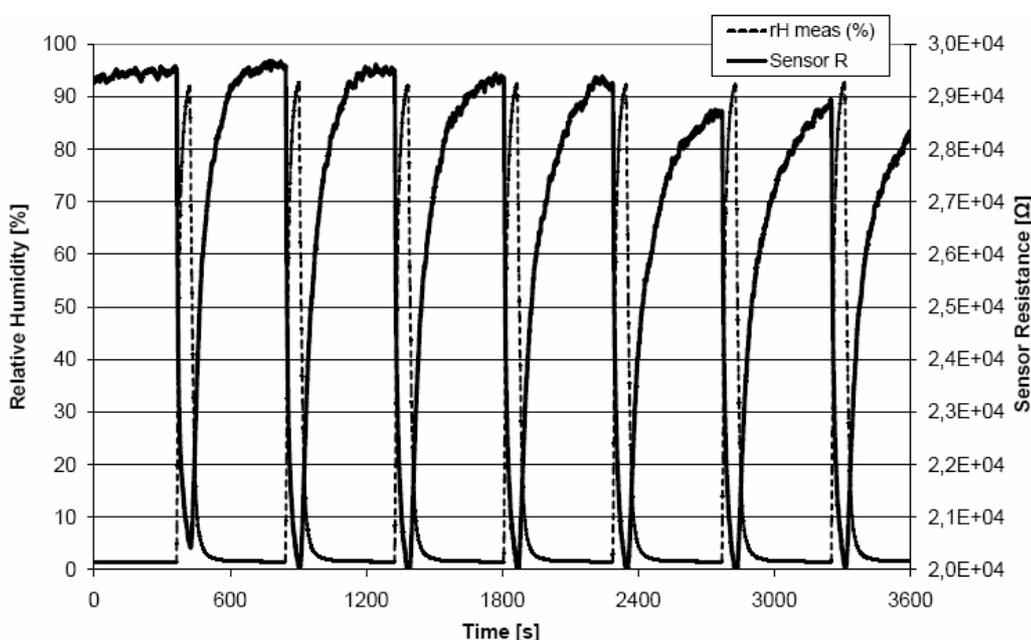


Abb. 6: Reaktion des Sensors bei 300 °C auf eine Folge von Feuchtigkeitspulsen. Die beginnende Drift kann durch zwischenzeitliches Aufheizen des Sensors auf 450 °C kompensiert werden.

In Abbildung 7 ist die Antwort des Sensors gegen einen einzelnen Kohlenmonoxid-Puls mit einer Konzentration von 200 ppm bei einer Betriebstemperatur von 250 °C dargestellt. Wie von der Theorie her erwartet, nimmt in Anwesenheit des reduzierenden Gases CO der Widerstand der Sensorschicht ab, da bei der an der Oberfläche stattfindenden chemischen Reaktion von CO zu CO<sub>2</sub> Elektronen in die Zinnoxidschicht transferiert werden. Abbildung 8 zeigt die Sensorantwort gegen drei aufeinander folgende CO-Pulse bei 350 °C mit einer Konzentration von nur 4 ppm. Diese Messung demonstriert, dass die Sensoren außerordentlich empfindlich gegen CO reagieren und am Markt erhältlichen Sensoren von der Empfindlichkeit her überlegen sind. In Abbildung 8 ist eine leichte Sensordrift erkennbar; der Widerstand erholt sich nach Abschalten des CO-Flusses nicht mehr vollständig. Analog wie bei den Feuchte-Messungen zeigt sich, dass diese Sensordrift zwar ein Problem darstellt, zwischenzeitliches Aufheizen jedoch auch hier eine geeignete Strategie ist, um die Drift zu beheben. Die Ansprechzeit und die Erholzeit des Sensors hängen auch in CO-Atmosphäre von der Betriebstemperatur ab: Bei 250 °C liegt die Ansprechzeit bei ca. 90 sek, die Erholzeit beträgt ca. 140 sek. Bei 300 °C sinkt die Ansprechzeit auf 35 sek, die Erholzeit auf

120 sek. Bei 400 °C nehmen die Ansprechzeit und Erholzeit gleichermaßen auf 30 sek ab.

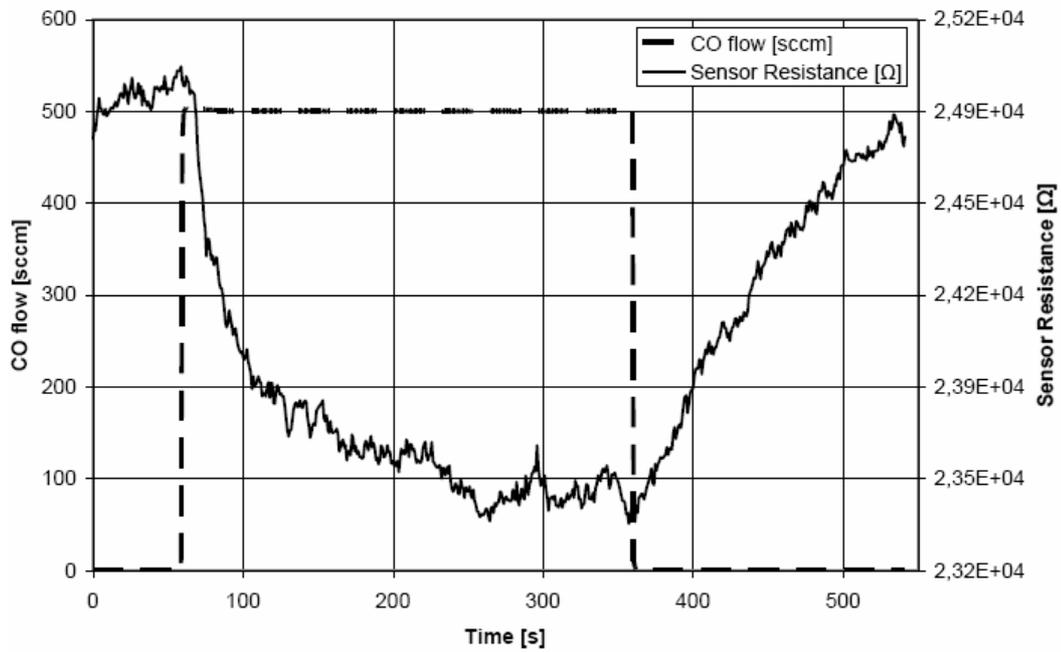


Abb. 7: Antwort des Sensors gegen einen einzelnen CO-Puls mit einer Konzentration von 200 ppm bei einer Betriebstemperatur von 250 °C.

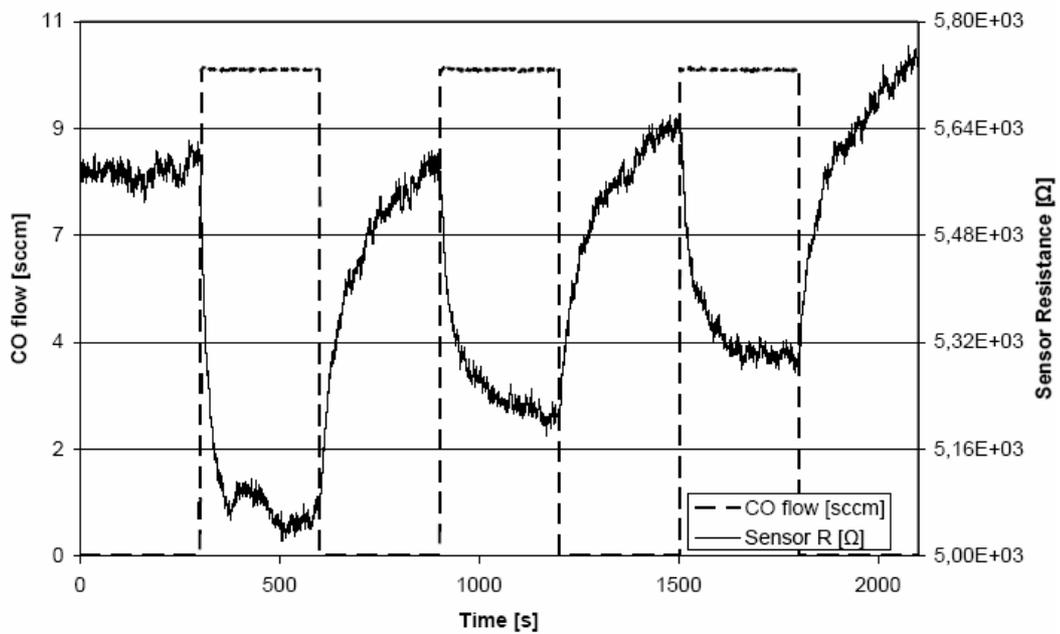


Abb. 8: Reaktion des Sensors bei 350 °C auf eine Kohlenmonoxid-Pulsfolge mit einer Konzentration von nur 4 ppm. Die Drift und die Abnahme des Signalhubs können durch Aufheizen auf 450 °C reversibel gemacht werden.

## Herstellung von SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten

Parallel zu allen Sensorentwicklungen, die auf nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Schichten beruhen, wurden einkristalline SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte hergestellt und als Sensoren implementiert. Dazu wurden mittels Spraypyrolyse SnO<sub>2</sub>-Schichten mit Dicken zwischen 150 nm und 250 nm auf Si-Proben und mit SiO<sub>2</sub> beschichteten Si-Proben abgeschieden. Dabei wurden teilweise 20 nm dünne Cu- und 5 nm dünne Au-Zwischenschichten verwendet, um einen eventuell katalytisch wirkenden Einfluss der beim Tempern entstehenden Metallpartikel feststellen zu können.

Anschließend wurden die Proben mit den nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Schichten in Ar-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1100 °C eine Stunde lang getempert. Dabei wurde das Wachstum von einkristallinen SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte festgestellt, wobei die Verwendung der dünnen metallischen Zwischenschichten das Wachstum offensichtlich fördert. Die physikalische Ursache für das Wachstum der einkristallinen SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte aus nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Schichten ist noch nicht geklärt. Es scheint sich aber nicht um einen reinen, diffusionsbedingten Rekristallisationsprozess in der festen Phase zu handeln. Das sukzessive Abdampfen des SnO<sub>2</sub>-Materials und der anschließende Übergang aus der gasförmigen Phase in die einkristalline feste Phase scheint eine wichtige Rolle zu spielen, da im Vakuum bei den selben Temperaturverhältnissen kein Nanodraht-Wachstum zu beobachten ist.

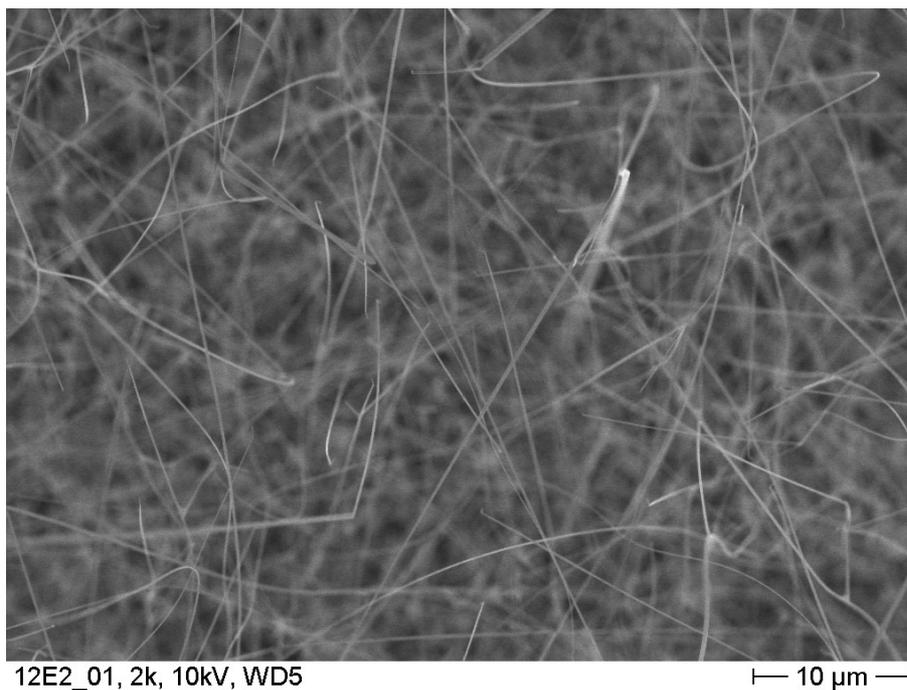


Abb. 9: SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte, hergestellt auf Si-Proben durch Tempern in Ar-Atmosphäre bei 900 °C. Die Nanodrähte haben zwischen 30 nm und 400 nm Durchmesser und sind bis zu einige 100 μm lang.

In Abbildung 9 sind SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte auf Si-Proben dargestellt, die durch Tempern bei 900 °C hergestellt wurden. Die Nanodrähte haben einen Durchmesser zwischen 30 nm und 400 nm und sind bis zu einige 100 μm lang. Bei höheren Wachstumstemperaturen beginnt ein selbstorganisiertes, baumähnliches Wachstum der SnO<sub>2</sub>-Strukturen. Abbildung 10 zeigt SnO<sub>2</sub>-Nanodraht-Strukturen, die bei 1000 °C hergestellt wurden.

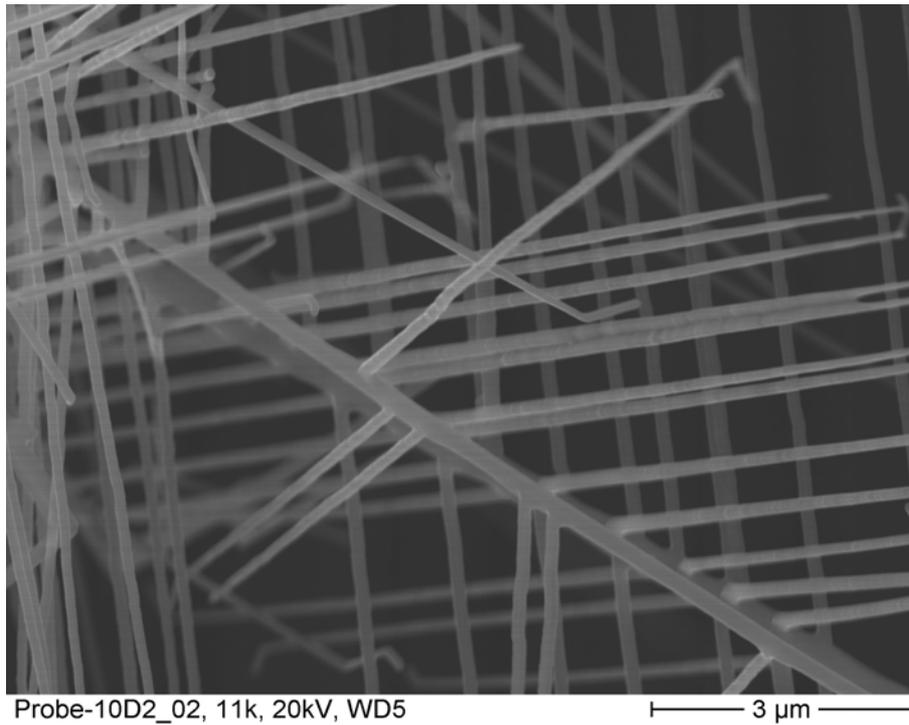


Abb. 10: SnO<sub>2</sub>-Nanodraht-Strukturen, hergestellt durch Tempern in Ar-Atmosphäre bei 1000 °C. Bei diesen Temperaturen beginnt ein selbst organisiert starkes Verzweigen der Strukturen.

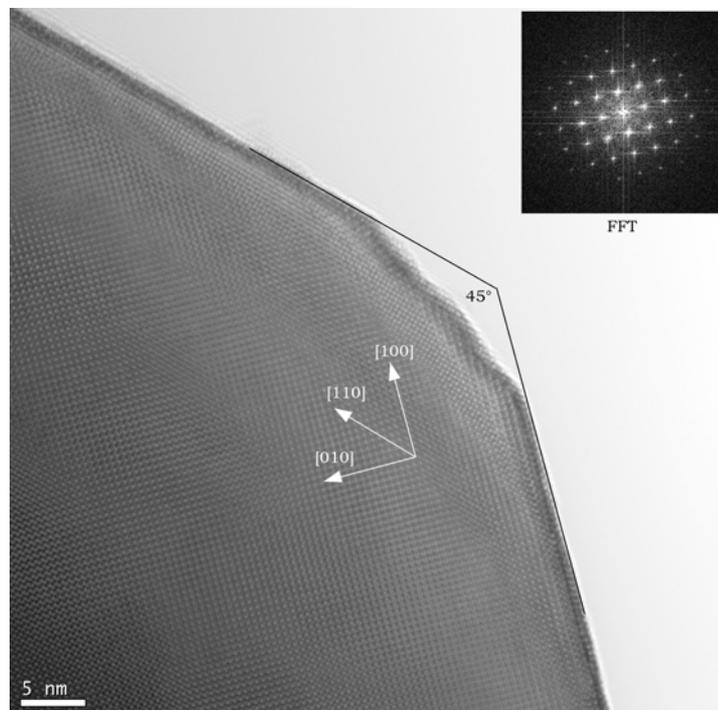


Abb. 11: TEM-Analysen zeigen die Einkristallinität der SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte und zwei bevorzugte Wachstumsrichtungen [100] und [110]. (Die Aufnahme wurde vom Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz, C. Gspan, G. Kothleitner, angefertigt.)

Am Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz (C. Gspan, G. Kothleitner) wurden TEM-Analysen der Nanodrähte durchgeführt. Diese zeigen, dass die Nanodrähte eine einkristalline Struktur mit zwei bevorzugten Wachstumsrichtungen [100] und [110] aufweisen (Abbildung 11). Nanodrähte mit Durchmesser über etwa 150 nm weisen glatte Oberflächen auf, während sehr dünne Nanodrähte mit etwa 50 nm Durchmesser einkristalline, pyramidenförmige Unebenheiten aufweisen (Abbildung 12).

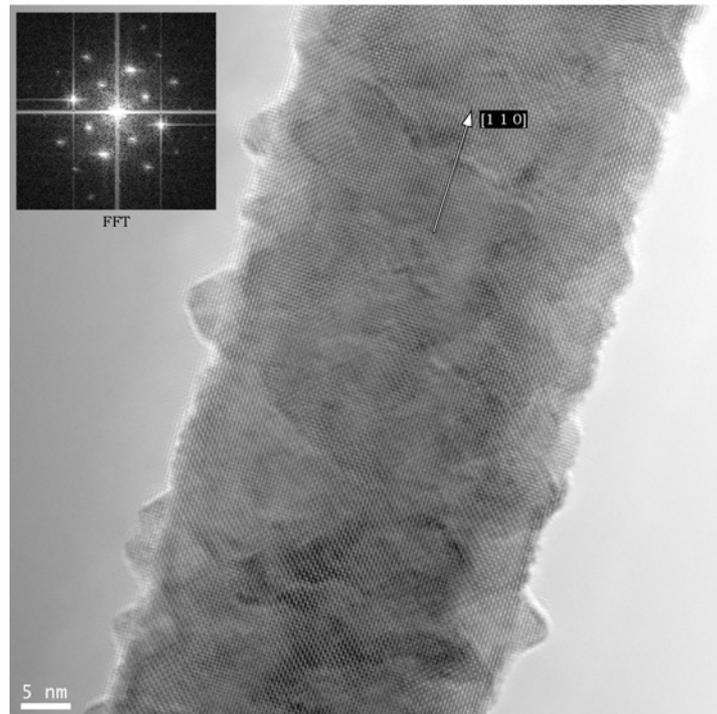


Abb. 12: Während dickere Nanodrähte glatt sind, zeigen sehr dünne SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte-Strukturen einkristalline, pyramidenförmige Unebenheiten. (Die Aufnahme wurde vom Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz, C. Gspan, G. Kothleitner, angefertigt.)

Zur Realisierung von Nanodraht-Sensoren wurden die bei 900°C hergestellten SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte mittels Propanol und mechanischer Manipulation auf oxidierte Si-Proben aufgebracht. Nach Verdunstung des Propanols haften die SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte auf der Oberfläche, wodurch eine photolithographische Aufbringung von statistisch verteilten ohmschen Kontakten aus Ti/Au möglich ist. Damit konnten einzelne SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte kontaktiert und elektrisch charakterisiert werden. Die Strom-Spannungskennlinien zeigen ein lineares Verhalten, die Metallkontakte zum SnO<sub>2</sub>-Nanodraht verhalten sich ohmsch.

### Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden neue Gassensoren entwickelt, die auf ultradünnen, nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Filmen basieren und mit einem Spraypyrolyse-Prozess auf Silizium-Substraten hergestellt werden. Die Filme haben eine Schichtdicke zwischen 50 nm und 100 nm und werden mittels Halbleitertechnologie prozessiert. Bei Betriebstemperaturen zwischen 250 °C und 400 °C sind die Gassensoren in der Lage Feuchtigkeit und CO zu detektieren, wobei CO-Konzentrationen bis zu

5 ppm gemessen werden können. Dies demonstriert die hohe Sensitivität, die mit diesen ultradünnen Schichten prinzipiell erreicht werden kann.

Das Erzielen einer wohl definierten Selektivität für Einzelgase und damit niedrige Querempfindlichkeiten sind ein generelles Problem bei allen Metalloxid-Sensoren. Im Fall unserer Gassensoren wird versucht durch gezieltes Dotieren der SnO<sub>2</sub>-Filme beispielsweise mit In oder Sb unterschiedliche Selektivitäten zu erreichen. Gerade der Spraypyrolyseprozess ermöglicht hier ein hohes Maß an Flexibilität, da eine Dotierung durch Zugabe der entsprechenden Chloridlösungen erreicht werden kann. Das zusätzliche Aufbringen dünnster katalytisch wirkender Metallfilme auf die SnO<sub>2</sub>-Schichten kann ebenso zum Erreichen bestimmter Selektivitäten verwendet werden.

Im Weiteren wurden einkristalline SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte durch Tempern der nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Filme bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1100 °C hergestellt. Diese Nanodrähte wurden bereits auf oxidierte Si-Proben aufgebracht und elektrisch kontaktiert, um sie in weiterer Folge direkt als gassensitive Sensorelemente zu verwenden. Der Vorteil von einkristallinen SnO<sub>2</sub>-Sensorelementen im Gegensatz zu den bisher verwendeten nanokristallinen SnO<sub>2</sub>-Schichten liegt darin, dass es bei einkristallinen Materialien keine Grenzflächen zwischen polykristallinen Körnern gibt und somit auch kein „sensor poisoning“ auftreten kann. Daher wird erwartet, dass einkristalline Nanowire-Sensoren wesentlich langzeitstabiler sind, als polykristalline Sensorstrukturen. Erste viel versprechende Experimente zur Bestimmung der Gassensitivität der SnO<sub>2</sub>-Nanowires werden derzeit durchgeführt.

## Literatur

- [1] H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer; Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 119–125
- [2] H. Meixner, U. Lampe; Metal oxide sensors, *Sensors and Actuators B* 33 (1996) 198–202.
- [3] M. Fleischer, H. Meixner; Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures, *Sensors and Actuators B* 43 (1997) 1–10
- [4] G. Korotcenkov; Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches, *Sensors and Actuators B, Chemical* 107 (2005) 209–232
- [5] G. Korotcenkov; Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 1–23
- [6] S. Semancik, R. Cavicchi, M. Wheeler, J. Tiffany, G. Poirier, R. Walton, J. Suehle, B. Panchapakesan, D.-L. DeVoe; Microhotplate platforms for chemical sensor research, *Sensors and Actuators B, Chemical* 77 (2001) 579–591
- [7] R. Cavicchi, R. Walton, M. Aquino-Class, J. Allen, B. Panchapakesan, D.-L. DeVoe; Spin-on nanoparticle tin oxide for microhotplate gas sensors, *Sensors and Actuators B, Chemical* 77 (2001) 145–154
- [8] T. Gessner, K. Gottfried, R. Hoffmann, C. Kaufmann, U. Weiss, E. Charetudinov, P. Hauptmann, R. Lucklum, B. Zimmermann, U. Dietel, G. Springer, M. Vogel; Metal oxide gas sensor for high temperature application, *Microsyst. Tech.* 6 (2000) 169–174
- [9] S. Capone, P. Siciliano, N. Bârsan, U. Weimar, L. Vasanelli; Analysis of CO and CH<sub>4</sub> gas mixtures by using a micromachined sensor array, *Sensors and Actuators B, Chemical* 78 (2001) 40–48
- [10] B. Dable, K. Booksh, R. Cavicchi, S. Semancik; Calibration of microhotplate conductometric gas sensors by non-linear multivariate regression methods, *Sensors and Actuators B, Chemical* 101 (2004) 284–294

- [11] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan, and Zhong L. Wang; Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 81 (10), 1869 – 1871 (2002)
- [12] Chao Li, Daihua Zhan, Xiaolei Liu, Song Han, Tao Tang, Jie Han, Chongwu Zhou; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors, *Appl. Phys. Lett.* 82 (10), 1613 – 1615 (2003)
- [13] Haiqing Liu, Jun Kammeoka, David A. Czaplewski, and H. G. Craighead; Polymeric nanowire chemical sensor, *Nano Lett.*, Vol. 4 (4), 671 – 674 (2004)
- [14] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park Charles M. Lieber; Nanowire Nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species, *Science* 293, 1289 – 1291 (2001)
- [15] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner; Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays, *Science* 293 (2001) 2227-2231
- [16] B. J. Murray, E. C. Walter, and R. M. Penner; Amine Vapor Sensing with Silver Mesowires, *Nano Letters* 4 (2004) 665-670
- [17] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai; Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science* 287 (2000) 622–625
- [18] F. Patolsky, and C. M. Lieber; Review feature, Nanowire nanosensors, *Materials Today*, 20 – 28, April 2005
- [19] D. Kohl; Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>- based devices, *Sensors and Actuators* 18 (1989) 71–113
- [20] N. Barsan, U. Weimar; Conduction model of metal oxide gas sensors, *Journal of Electroceramics* 7 (2001) 143–167
- [21] N. Barsan, U. Weimar; Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of co sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R813–R839
- [22] S. Morrison; *The Chemical Physics of Surfaces*, 2nd Edition, Plenum Press, 1990
- [23] G. Heiland, D. Kohl; Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors, in: T. Seiyama (Ed.), *Chemical Sensor Technology*, Vol. 1, 2nd Edition, Kodansha and Elsevier, 1988, pp. 15–38
- [24] V. Henrich, P. Cox; *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, 1994
- [25] M. Egashira, M. Nakashima, K. S.; Change of thermal desorption behaviour of adsorbed oxygen with water coadsorption on Ag<sup>+</sup>-doped tin (iv) oxide, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1981) 1047–1049
- [26] G. Korotcenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev; Electrical behaviour of SnO<sub>2</sub> thin films in humid atmosphere, *Sensors and Actuators B, Chemical* 54 (1999) 197–201

[20.02.08]

Anschrift der Autoren:

Univ.-Dozent Mag. Dr. Anton Köck  
Austrian Research Centers GmbH – ARC  
Nano-Systemtechnologien  
Tech Gate Tower  
Donau-City-Str. 1  
A – 1220 Wien