

**Vergleich von  
akustischen Mikrosensoren mit  
makromolekularer Beschichtung  
für die Gasanalytik**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Heiner Schäfer**

aus Andernach

Bonn (Februar) 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Februar 2004 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter Leitung von Prof. Dr. Joachim Bargon erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon

2. Referent: Prof. Dr. H. Wamhoff

Tag der Promotion:

*Für Babse und meine Eltern*

*Wie kann jemals Erfahrung gegeben werden, die einer Idee angemessen sein sollte; denn darin besteht eben das Eigentümliche der letzteren, dass ihr niemals eine Erfahrung kongruieren könne.*

Friedrich Schiller

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Akustische Mikrosensoren .....</b>	<b>3</b>
2.1	Arten Akustischer Mikrosensoren.....	4
2.2	Volumenwellen Sensoren.....	5
2.2.1	Grundlagen der Quarzmikrowaage.....	6
2.3	Oberflächenwellen-Sensoren.....	12
2.3.1	Grundlagen von Oberflächenwellen-Sensoren.....	13
2.3.2	Rayleigh-Oberflächenwellen.....	15
2.3.3	Transversale-Oberflächenwellen.....	16
2.3.4	Pseudo-Oberflächenwellen-Sensoren.....	18
2.3.5	Akustische Platten-Modus-Sensoren.....	19
2.3.6	Biege-Plattenwellen-Sensoren.....	20
2.3.7	SAW als Resonator.....	21
<b>3</b>	<b>Anwendungen akustischer Mikrosensoren.....</b>	<b>23</b>
3.1	Chemische und Biologische Sensoren.....	24
<b>4</b>	<b>Beschichtungsmethoden für chemische Sensoren.....</b>	<b>28</b>
4.1	Drop-Coating-Verfahren .....	28
4.2	Spin-Coating-Verfahren .....	28
4.3	Langmuir-Blodgett Filme.....	28
4.4	Air-Brush-Verfahren .....	29
4.5	Elektrospray-Verfahren .....	32
<b>5</b>	<b>Einflussgrößen auf das Messsignal.....</b>	<b>36</b>
5.1	Temperatur .....	36
5.2	Druck .....	37
5.3	Oberflächenleitfähigkeit und Oberflächenkapazität.....	38
5.4	Viskoelastizität .....	39
5.5	Massebelegung .....	42

<b>6</b>	<b>Wechselwirkungen zwischen Analyt und Sensorbeschichtung</b> .....	<b>45</b>
6.1	Adsorptionsisothermen .....	45
6.2	Wirt-Gast-Wechselwirkungen .....	48
<b>7</b>	<b>Versuchsanlage</b> .....	<b>50</b>
7.1	Aufbau der Gasmischanlage .....	50
7.2	Die QMB-Messkammer .....	52
7.3	Die SAW-Messkammer .....	54
<b>8</b>	<b>Methoden zur Auswertung der Messdaten</b> .....	<b>56</b>
8.1	Messdatenerfassung .....	56
8.2	Netzdiagramme .....	56
8.3	Sensitivitätsanalyse .....	57
<b>9</b>	<b>Sensitivitätsvergleichsmessungen SAW-QMB-Sensoren</b> .....	<b>64</b>
9.1	Verwendete sensoraktive Schichten.....	64
9.2	Analytbeaufschlagung.....	65
9.3	Rauschverhalten der Sensoren .....	65
9.4	Messergebnisse und Diskussion.....	70
9.4.1	Isothermenanalyse.....	75
9.4.2	Sensitivitätsanalyse .....	83
<b>10</b>	<b>Selektivitätsuntersuchungen mit SAW-Sensoren</b> .....	<b>88</b>
<b>11</b>	<b>Diskriminierung von chiralen Analyten mit QMB-Sensoren</b> .....	<b>93</b>
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>100</b>
<b>13</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>103</b>
<b>Anhang</b>	.....	<b>109</b>

# 1 Einleitung

Der Begriff akustischer Mikrosensor wurde mit der Entwicklung der Schwingquarzmikrowaage durch Sauerbrey [1] und die erste Anwendung zur Detektion von flüchtigen organischen Substanzen durch King [2] geprägt. Der Quarzkristall ist dabei das schwingende Element in einem Oszillatorschaltkreis. Eine Massenlagerung auf dem Kristall durch Adsorption der organischen Substanz aus der Gasphase führt zu einer leicht messbaren Erniedrigung der Resonanzfrequenz. Dieses Prinzip ist einfach und wurde auch bei anderen akustischen Mikrosensoren angewendet. Beispielhaft seien hier Oberflächenwellen-, akustische Plattenmoden-, und Biege-Plattenwellen-Sensoren genannt. Im Laufe der Weiterentwicklung dieser Sensoren wurden chemisch selektive Beschichtungen auf die Oberfläche der Sensoren aufgebracht und somit Chemosensoren entwickelt. Durch Beschichtung mit sensitiven Substanzen wurde es möglich, unterschiedliche flüchtige organische Substanzen zu unterscheiden. Durch geeignete Wahl der chemisch sensitiven Beschichtungen und die geschickte Kombination mehrerer solcher Einzelsensoren zu einem Sensor-Array gelingt sogar die Analyse von Stoffgemischen in Art und Konzentration.

Es gibt eine Reihe von etablierten Analysegeräten (Gaschromatographen, Massenspektrometer, IR-Spektrometer oder NMR-Spektrometer), die die beschriebene Analyse von flüchtigen organischen Substanzen präzise durchführen können. Entscheidende Gründe, die Entwicklung akustischer Chemosensoren voranzutreiben, sind ihre Größe (ein modernes akustisches Chemosensorsystem ist klein, leicht und transportabel), ihre geringen Herstellungskosten und ihre prinzipielle Anwendbarkeit zur Detektion jedes vorstellbaren, flüchtigen Analyten.

Bei der Vielzahl an chemischen und biologischen Substanzen, die sowohl als Analyt als auch als sensoraktive Substanz eingesetzt werden können, wird die Vielfalt an messtechnischen Problemstellungen beim Aufbau eines akustischen Mikrosensors deutlich. Es gibt weder **den** Chemosensor, noch **das** Sensorprinzip, weder **das** sensoraktive Material, noch **den** einzig wahren akustischen Mikrosensor. Konkurrierende Entwicklungen laufen oft nach dem Prinzip „schneller, kleiner, leistungsfähiger“ ab. Oft wird dabei vernachlässigt, dass diese Sensoren auch außerhalb des Labors als Analysengeräte eingesetzt werden sollen. Je nach Anwendungsgebiet erweist sich die Wahl eines geeigneten Sensorsystems als schwierig.

## Einleitung

---

In dieser Arbeit wird ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, verschiedene Sensorsysteme im Hinblick auf ihre Sensitivität zu vergleichen. Dieses Verfahren erfolgt auf der Grundlage fundamentaler Beziehungen, die das Frequenzverhalten der verschiedenen Sensoren abhängig von einer Massenbelegung auf ihrer Oberfläche beschreiben. Aus diesen Beziehungen wird eine die verschiedenen Sensoren bezüglich ihrer Sensitivität vergleichende Beziehung hergeleitet, die durch experimentell ermittelte Messdaten überprüft wird.

Damit wird eine Methode zugänglich, mit der verschiedene Sensorsysteme objektiv verglichen werden können, um dem Anwender akustischer Chemosensor-Systeme die Wahl des geeigneten Sensorsystems zu erleichtern.

## 2 Akustische Mikrosensoren

Akustische Mikrosensoren arbeiten, genau wie jeder Sensor, nach dem allgemeinen Prinzip, Informationen über die zu bestimmende Messgröße, bzw. über deren Änderung, in ein auswertbares Ausgangssignal zu wandeln. Allen akustischen Mikrosensoren ist gemeinsam, dass die zu messende Größe die Ausbreitung einer akustischen Welle im Sensor oder im zu untersuchenden Medium beeinflusst. Die bekanntesten Arten solcher akustischer Mikrosensoren sind die Schwingquarzwaage (QMB, Quartz-Micro-Balance oder QCR, Quartz-Cystal-Resonator) und SAW-Sensoren (Surface-Acoustic-Wave). Alle akustischen Mikrosensoren nutzen ein piezoelektrisches Material zur Erzeugung der akustischen Welle. Der piezoelektrische Effekt wurde von den Brüdern Pierre und Paul-Jaques Curie 1880 entdeckt und erhielt 1881 von Wilhelm Hankel seinen Namen (griechisch: piezein = drücken). Erst 1921 fand die Piezoelektrizität eine praktische Anwendung, als Walter Cady Quarzkristalle als stabilisierendes Element in Oszillatorschaltungen einsetzte [3]. Das Phänomen des piezoelektrischen Effekts tritt bei Kristallen ohne Symmetriezentrum im Kristallgitter auf. Bei mechanischen Beanspruchungen treten Polarisierungen auf, die durch Verschieben der Ladungsschwerpunkte im Kristallverbund verursacht werden. Akustische Mikrosensoren nutzen diese Oberflächenpotentiale an den Grenzflächen von Festkörpern als sensorisches Prinzip, d.h. die Umwandlung von elektrischen Impulsen in mechanische Deformationen, die sich dann als akustische Welle im piezoelektrischen Substrat ausbreiten.

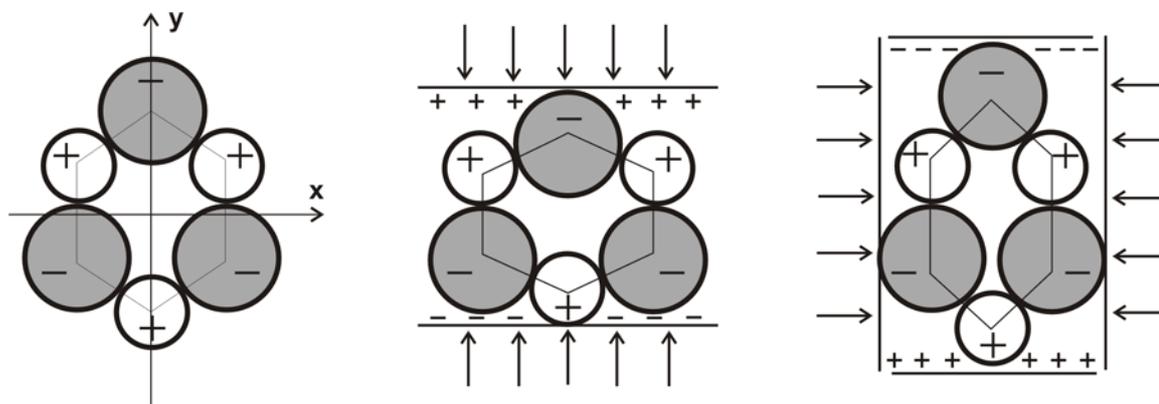


Abb. 1: Der Piezoelektrische Effekt am Beispiel eines  $\text{SiO}_2$ -Kristalls. Ein äußerer Druck (in der Abbildung als Pfeile dargestellt) führt zu einer Deformation des Kristallgitters, wodurch die Ladungsschwerpunkte im Kristall verschoben werden.

In den mehr als 60 Jahren kommerzieller Nutzung elektroakustischer Bauelemente wurden eine Vielzahl an verschiedener Typen solcher Elemente entwickelt. Viele Anwendungsfelder wurden erschlossen, wobei die Verwendung als Mikrosensor sicherlich eine der interessantesten Anwendungen darstellt. Einige grundlegende Artikel, die sich mit diesem Thema beschäftigen, sind in [4] genannt.

Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ ) oder Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) sind bevorzugt eingesetzte piezoelektrische Materialien. Interessante neue Materialien sind Galliumarsenid ( $\text{GaAs}$ ), Langasite [5], Galliumorthophosphat ( $\text{GaPO}_4$ ) [6], und Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ), Aluminiumnitrid ( $\text{AlN}$ ) sowie die von Ultraschallsensoren bekannten Bleizirkontitanate und Polyvinylidenfluoride. Der bislang größte Anwender akustischer Bauelemente ist die Telekommunikationsindustrie. Neu entstandene Märkte, wie in der Automobilindustrie, im medizinischen Bereich und für industrielle Anwendungen eröffnen akustischen Sensoren das Potential, eine ähnliche Bedeutung zu erlangen. Die elektroakustischen Grundelemente eines Sensors sind robust, zuverlässig und haben einen konkurrenzfähigen Preis. Sie sind relativ inert und arbeiten auch im direkten Kontakt mit Gasen, ohne ihre Eigenschaften zu verlieren. Jene Arten, die sich durch eine vorrangig transversale, horizontal polarisierte Partikelverschiebung an ihrer Oberfläche auszeichnen, können auch im Kontakt mit Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Arten akustischer Sensoren zusammengefasst und eine detaillierte Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten akustischen Sensoren gegeben werden.

### 2.1 Arten Akustischer Mikrosensoren

Unterschiedliche akustische Mikrosensoren folgen keiner einheitlichen, streng gegliederten Nomenklatur. Zur Bezeichnung werden die Art der akustischen Welle, der Schwingungsmode, das verwendete Material oder die Anwendung der Sensoren herangezogen. Üblicherweise werden Abkürzungen auf der Basis der englischen Bezeichnung verwendet, die fortan auch hier genutzt werden. Akustische Wellen lassen sich hinsichtlich ihrer Ausbreitung im Medium generell in zwei Klassen, in Oberflächenwellen (Surface-Acoustic-Waves - SAW) und akustische Volumenwellen (Bulk-Acoustic-Waves - BAW)

unterteilen. Die Ausbreitung von BAW erfolgt innerhalb des piezoelektrischen Materials. SAW breiten sich entlang der Oberfläche oder durch Reflexion an den Grenzflächen aus.

Die Abbildung 2 gibt einen Überblick der verschiedenen Typen akustischer Wellen, die von massensensitiven Sensoren genutzt werden [7] [8]. Die Einteilung erfolgt anhand der Art der Wellenausbreitung.

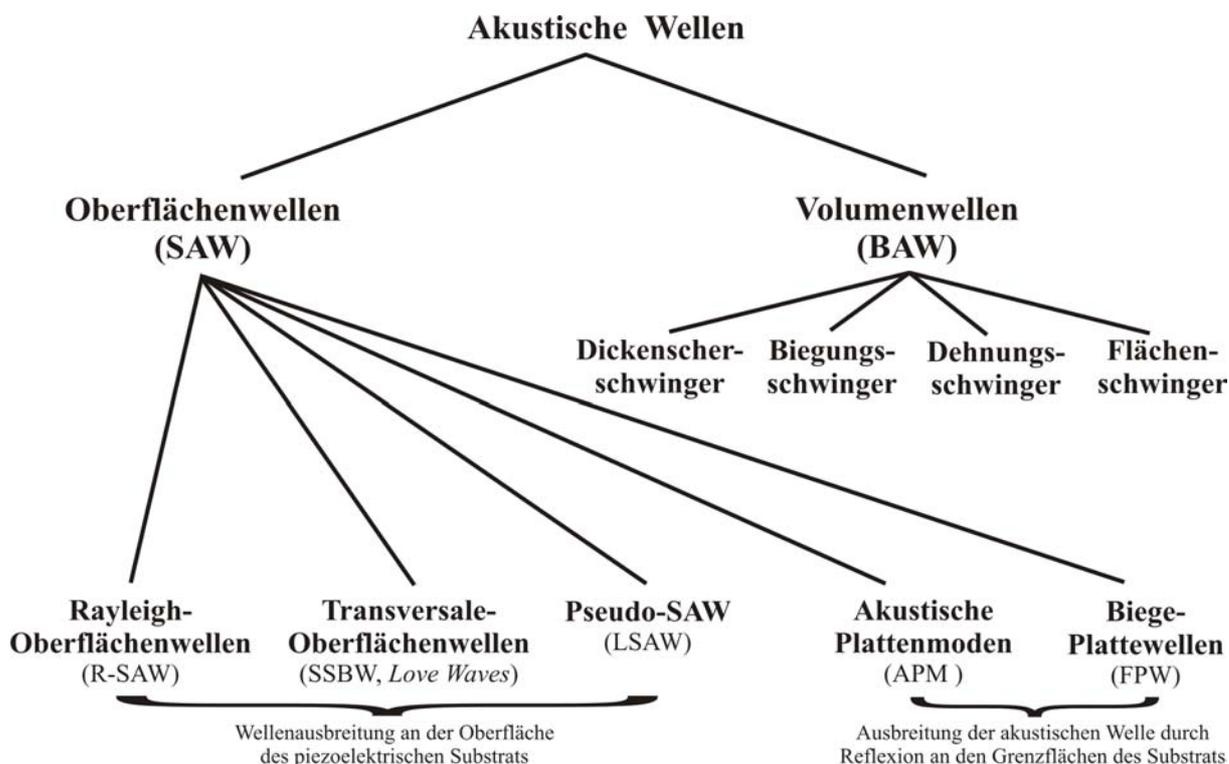


Abb. 2: Einteilung verschiedener Typen akustischer Wellen.

Im Folgenden werden die verschiedenen Bauelemente genauer besprochen. Besonderes Augenmerk gilt den in dieser Arbeit verwendeten BAW- und SAW-Sensoren.

## 2.2 Volumenwellen Sensoren

Der bekannteste Vertreter der BAW-Sensoren ist ein Schwingquarz, der im Wesentlichen eine Quarzscheibe mit beidseitig aufgetragenen Elektroden ist. Er wird als elektronisches Bauelement als stabile Zeit- und Taktfrequenzbasis verwendet. Abbildung 3 zeigt ein Foto und den schematischen Aufbau eines Schwingquarzes.

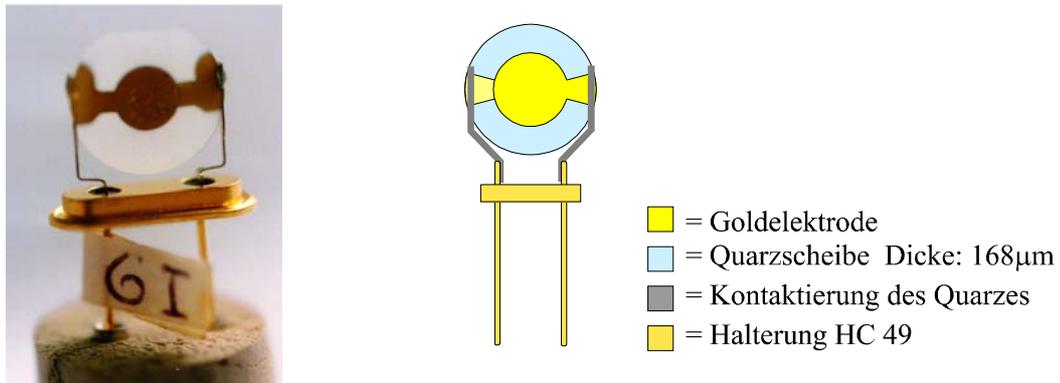


Abb. 3: Aufbau eines Schwingquarzes (10 MHz), Foto und schematische Darstellung.

Im prinzipiellen Aufbau und der Funktionsweise verschiedener Schwingquarze zueinander gibt es keine grundsätzlichen Unterschiede. Als Sensor müssen die Schwingquarze jedoch in einer bestimmten Weise mit ihrer Umgebung wechselwirken, während sie als elektronische Bauteile weitestgehend abgeschirmt sind. Diese Sensoren werden üblicherweise als QMB- (Quartz-Micro-Balance), QCM- (Quartz-Crystal-Microbalance) oder auch TSM- (Thickness-Shear-Mode) Sensoren bezeichnet. Beim Anlegen einer Wechselspannung an die Elektroden werden Dickenscherschwingungen erzeugt (umgekehrter piezoelektrischer Effekt), Massenanlagerungen an den Elektroden bewirken eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Quarzes. Diese Resonanzfrequenzverschiebung wird als sensorischer Effekt genutzt. Akustische Resonanz tritt auf, wenn die Dicke der Quarzscheibe ein ungeradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist. Die Resonanzfrequenz liegt üblicherweise zwischen 1 und 30 MHz. Auch Grundwellenquarze bis 200 MHz sind kommerziell verfügbar [9] und bis zu 1 GHz gefertigt [10]. Diese unterscheiden sich von den traditionellen Schwingquarzen dadurch, dass die Quarzscheibe in ihrem aktiven Bereich durch nasschemische Verfahren auf die erforderliche Schichtdicke (bis zu 1  $\mu\text{m}$ ) dünneätzt wird (chemical milling) [11].

### 2.2.1 Grundlagen der Quarzmikrowaage

Durch Umkehrung des piezoelektrischen Effektes erzeugt man eine mechanische Deformation eines piezoelektrischen Festkörpers. Beim Anlegen einer Wechselspannung kommt es zur Ausbildung von Schwingungsmodi, die im Resonanzfall ein Maximum der Schwingungsamplitude erreichen. Da bekannt ist, in welchen kristallographischen Richtungen der größte Piezomodul auftritt, schneidet man gitterorientierte Quarzscheiben aus einem

Einkristall heraus. Durch ein spezielles Anlegen des Schnittes werden die Eigenschaften der Quarzscheibe hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit (alle piezoelektrischen Festkörper besitzen pyroelektrische Eigenschaften) und hinsichtlich der Vorzugsrichtung der Schwingung bestimmt. Abbildung 4 zeigt links einen natürlichen Quarzkristall und rechts mögliche Schnittrichtungen. Aus Kostengründen werden heute vorwiegend synthetische Quarze zur Herstellung von Schwingquarzen verwendet.

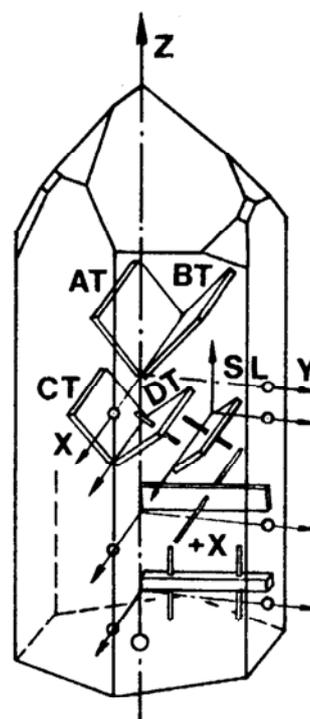


Abb. 4: Foto eines Quarzkristalls (links) mit möglichen kristallographischen Schnittrichtungen (rechts).

Man kennt Torsions-, Scher-, Flächen- und Biegeschwinger. Die als massensensitiven Sensoren eingesetzten Schwingquarze werden bevorzugt im Dickenschermodus, dem massenempfindlichsten Modus, angeregt. Dabei sind die Schnittwinkel der Kristallscheiben um die X-Achse aus der XY-Ebene herausgedreht [12] (AT- und BT-Schnitt, vgl. Abb.5).

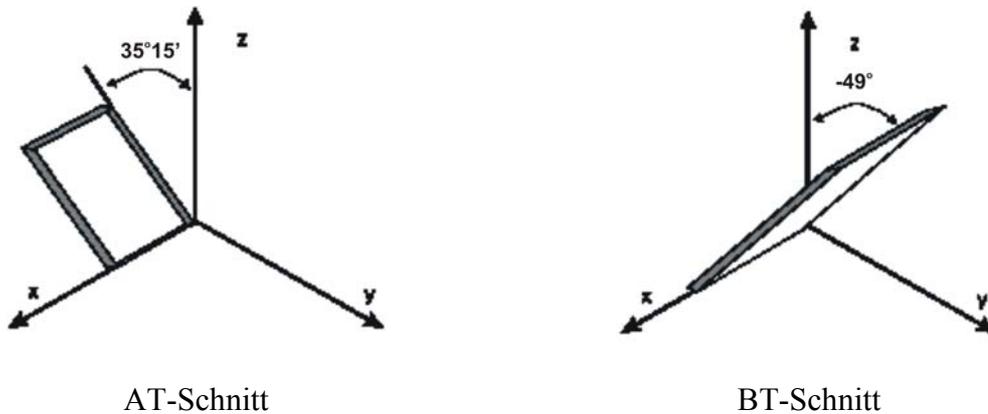


Abb. 5: AT- und BT-Schnitt von Quarzkristallen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schwingquarze (vgl. Abb. 3) sind ausschließlich Dickenschwinger mit AT-Schnitt.

Die verschiedenen in Abbildung 2 genannten Volumenschwingungsarten sind in Abbildung 6 verdeutlicht.

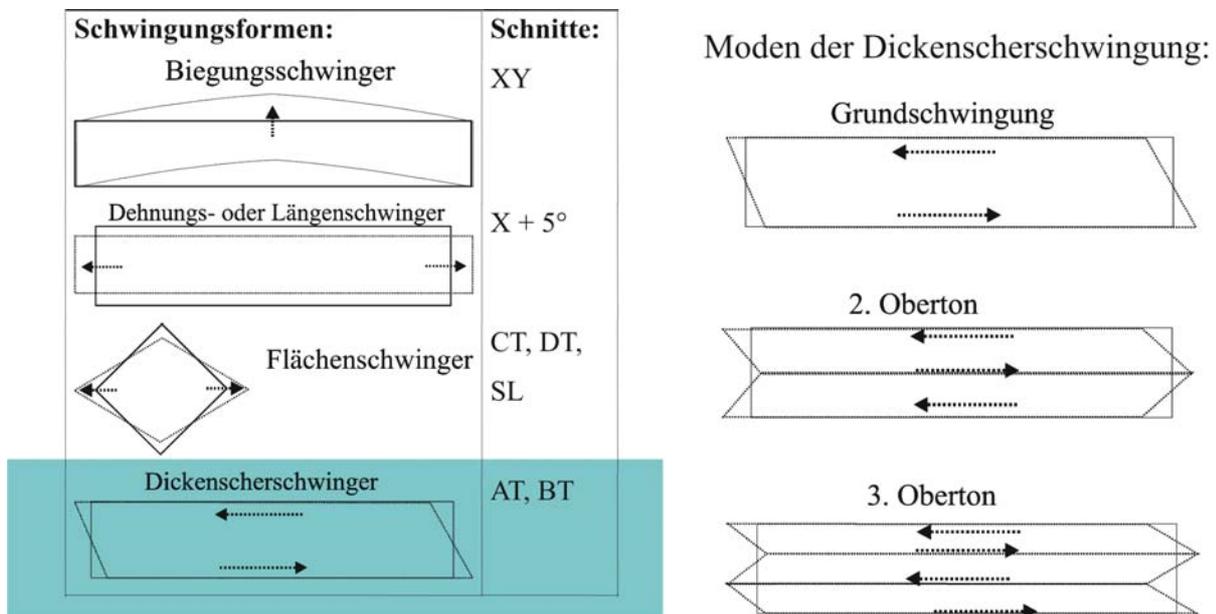


Abb. 6: Schwingungsformen von Schwingquarzen [13].

Außer durch die Eigenschaften des Quarzmaterials wird das Schwingungsverhalten eines Quarzes im Wesentlichen durch die Temperatur, durch Masseanlagerungen und durch Flüssigkeitskontakt beeinflusst.

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz von Schwingquarzen hat im Allgemeinen einen parabelförmigen Charakter (vgl. Abb. 21, DT-, XY- und NT-Schnitt). Eine Ausnahme sind Dickenscherschwinger mit AT-Schnitt, deren Temperaturabhängigkeit einer Gleichung dritten Grades folgt [13]:

$$\frac{\Delta f}{f} = a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 + c(T - T_0)^3. \quad (2.1)$$

Die Bezugstemperatur  $T_0$  ist in dieser Gleichung auf den praktischen Wert  $25^\circ\text{C}$  festgelegt. Die Resonanzfrequenzänderung  $\Delta f$  bei einer bestimmten Temperatur  $T$  ist abhängig von der Resonanzfrequenz  $f$  und den Temperaturkoeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sind vom Schnittwinkel abhängig und damit auch die Steigung der Kurve im Wendepunkt, ebenfalls die Maxima und Minima der Frequenz-Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 21). Durch diese charakteristischen Formen der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz ergibt sich für jeden Temperaturbereich ein anderer optimaler Schnittwinkel. Der lineare Temperaturkoeffizient ( $a$ ) ist bei den Schnittwinkeln  $35^\circ 13'$  und  $-49^\circ$  nahezu Null. AT- und BT-Schnitte zeichnen sich durch eine geringe Temperaturabhängigkeit ( $\Delta f/T \gg 1 \text{ Hz/K}$ ) aus [12]. Neben den temperaturstabilen Quarzschnitten für Frequenznormale gibt es auch solche mit genügend großer Sensitivität der Resonanzfrequenz gegenüber der Temperatur. Deutlich temperaturempfindlicher sind z.B. HT-geschnittene Quarze ( $\Delta f/T \gg 10^3 \text{ Hz/K}$ ), die als Temperatursensoren Verwendung finden [15] [16].

Die wohl älteste Anwendung akustischer Resonatoren als Sensoren zu messtechnischen Zwecken wurde 1959 von Sauerbrey entwickelt und theoretisch beschrieben [1]. Er schlug die Nutzung von Schwingquarzen zur Mikrowägung unter Ausnutzung der Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Massenlagerung vor. Nach der Resonanzbedingung muss die Dicke der Quarzscheibe  $d_q$  gleich der halben Wellenlänge der akustischen Welle  $\lambda_q$  sein:

$$d_q = \frac{\lambda_q}{2}. \quad (2.2)$$

Die Frequenzänderung  $\Delta f_q$  in Abhängigkeit von der Änderung der Schichtdicke  $\Delta d_q$  lässt sich nun unter Berücksichtigung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle  $v_q$ , die dem Produkt aus Wellenlänge  $\lambda_q$  und Resonanzfrequenz  $f_q$  des Quarzes entspricht,

$$v_q = \lambda_q \cdot f_q, \quad (2.3)$$

wie folgt angeben:

$$\frac{\Delta d_q}{d_q} = -\frac{\Delta f_q}{f_q}. \quad (2.4)$$

Ganz analog kann man diese Gleichung für die Änderung der Masse des Quarzes  $\Delta m_q$  aufstellen:

$$\frac{\Delta m_q}{m_q} = -\frac{\Delta f_q}{f_q}. \quad (2.5)$$

Für das Aufbringen einer Fremdschicht definiert Sauerbrey den Begriff der Massendichte  $M_F$  als Produkt aus Schichtdicke  $d_F$  und Dichte  $\rho_F$  der Fremdschicht. Voraussetzung für diese Annahme ist eine gleichmässige Verteilung des Fremdstoffs auf der Elektrodenoberfläche; die Fremdschicht muss dünn und starr sein, d.h. die viskoelastischen Eigenschaften der Fremdschicht müssen denen des Quarzmaterials ähnlich sein. Man bezeichnet dies auch als gravimetrisches Regime.

$$M_F = d_F \cdot \rho_F. \quad (2.6)$$

Für die Abhängigkeit der Frequenzänderung  $\Delta f_q$  von der Massendichte  $M_F$  gilt weiterhin die Beziehung:

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = -\frac{\Delta M_F}{M_q} \quad \text{oder} \quad \Delta f_q = -f_q \frac{\Delta M_F}{M_q}. \quad (2.7)$$

Einsetzen der Gleichungen (2.3) und (2.6) in Gleichung (2.7) unter Vernachlässigung des Dichteunterschiedes von Quarz und Fremdschicht ergibt:

$$\Delta f_q = -2f_q^2 \frac{1}{\rho_q v_q} M_F = -c_F M_F. \quad (2.8)$$

$$\rho_q = 2,65 \cdot 10^6 \text{ [}\mu\text{g/cm}^2\text{]}$$

$$v_q = 3,34 \cdot 10^5 \text{ [cm/s]}$$

Die Gleichung (2.8) gibt die Abhängigkeit der Frequenzänderung  $\Delta f$  von einer Konstante  $c_F$  an, die durch die Eigenschaften des Quarzes und von der Massendichte  $M_F$  der Fremdschicht bestimmt wird. Die Empfindlichkeit von Schwingquarzen ist demnach direkt proportional zum Quadrat der Anregungsfrequenz  $f_q$ . Aus Gleichung (2.8) geht weiterhin die Wägeempfindlichkeit hervor. Demnach entspricht eine Frequenzänderung von 1 Hz bei einer Elektrodenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  eines AT-geschnittenen 10 MHz Schwingquarzes einer Massenbelastung von 4,4 ng.

Wie bereits angesprochen ist auch die viskoelastische Beeinflussung der akustischen Welle durch angrenzende Medien zu beachten. Die akustische Welle dringt nur endlich in angrenzende Medien ein. Im Falle von Gasen als angrenzende Medien ist deren Einfluss auf die Resonanzfrequenz vernachlässigbar klein. Im Falle von Flüssigkeiten sind zusätzliche Überlegungen nötig. Die Fortpflanzung der Scheramplitude der akustischen Welle wird durch angrenzende Flüssigkeiten stark gedämpft. Diese Dämpfung in Abhängigkeit der Welle zur Quarzoberfläche ist in Abbildung 7 dargestellt.

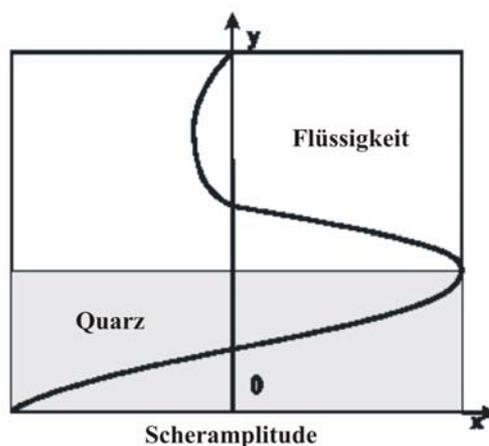


Abb. 7: Dämpfung einer akustischen Welle beim Eindringen in Flüssigkeiten durch die Viskosität des Mediums.

Gordon und Kanazawa stellten 1985 ein empirisches Modell vor, mit dem sie den Einfluss der Viskosität  $\eta_l$  und Dichte  $\rho_l$  von Flüssigkeiten auf die Änderung der Resonanzfrequenz beschreiben konnten [17] [18].

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_l \cdot \rho_l}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q}} \quad (2.9)$$

$\eta_l$  : Viskosität der Lösung [g/cm s]

$\rho_l$  : Dichte der Lösung [g/cm<sup>3</sup>]

$\mu_q = 2,947 \cdot 10^{11}$  [g/cm s<sup>2</sup>]

$\rho_q = 2,65 \cdot 10^6$  [μg/cm<sup>2</sup>]

Die Dichte  $\rho_q$  des Quarzes und der Schermodul  $\mu_q$  sind charakteristische Eigenschaften des Kristalls. Der Einfluss von Viskosität und Dichte der Grenzschicht kann somit den Effekt der Massenadsorption überlagern.

### 2.3 Oberflächenwellen-Sensoren

Bei einer Störung des Gleichgewichtszustands an der Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Dichte bilden sich Grenzwellen aus, in speziellen Fällen akustische Oberflächenwellen. Diese breiten sich in Form reiner Transversal- oder Transversalwellen mit longitudinalem Anteil entlang der Grenzfläche aus. Sie lassen sich mathematisch von Volumenwellen unendlich ausgedehnter Festkörper ableiten. Als Randbedingung wird die freie Oberfläche eingeführt und Kräftefreiheit außerhalb des Festkörpers angenommen. Wegen fehlender Bindungen weisen Festkörper an ihrer Oberfläche kleinere Rückstellkräfte als in ihrem Innern auf, wodurch die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche langsamer ist als im Innern des Festkörpers. Aufgrund dieses Effektes konvertieren die Oberflächenwellen nicht zu einer Volumenwelle sondern werden an der Oberfläche geführt [19].

Oberflächenwellen wurden erstmalig von Lord Rayleigh im Jahr 1885 beschrieben. Aufgrund ihrer Ausbreitung in nur 2 Dimensionen und ihrer großen Reichweite maß er ihnen eine wichtige Rolle bei Erdbeben zu [20]. Wie inzwischen gezeigt werden konnte, werden

Erdbebenschäden, die weit vom Epizentrum entfernt auftreten, hauptsächlich von solchen Oberflächenwellen verursacht [21].

Erst im Jahr 1946 wurden Oberflächenwellen für die technische Anwendung interessant, als Firestone und Frederick die piezoelektrische Anregung eines nach Lord Rayleigh benannten Oberflächenwellentyps („Rayleigh-Wellen“) auf elastischen Festkörpern gelang [22]. Eine erste Anwendung diente der Detektion kleiner Risse auf Oberflächen in der Materialprüfung. Die unkomplizierte Anregung von Oberflächenwellen mittels piezoelektrischer Kopplung auf piezoelektrischen Substraten wurde mit der Entwicklung des Interdigitaltransducers (IDT) von White und Voltmer im Jahre 1965 möglich [23]. Damit war die Grundlage zur Entwicklung von Oberflächenwellen-Bauelementen und ihrer breiten Anwendung in der Hochfrequenz-Nachrichtentechnik geschaffen.

Als Sensor müssen Oberflächenwellen-Bauelemente analog der Volumenwellen-Bauelemente mit ihrer Umgebung wechselwirken, wohingegen sie als elektronische Bauteile weitestgehend abgeschirmt sind. Eine Massenanlagerung erzeugt im Gegensatz zu Volumenwellen-Bauelementen eine Änderung der Geschwindigkeit der Oberflächenwellen und damit eine Veränderung der Resonanzfrequenz.

### 2.3.1 Grundlagen von Oberflächenwellen-Sensoren

SAW-Sensoren bestehen aus Platten einer Dicke, die mindestens der 10-fachen Wellenlänge der sich ausbreitenden akustischen Welle entspricht. Ihre Anregung gelingt am einfachsten durch piezoelektrische Einkopplung mit Hilfe von Interdigitaltransducern (IDT) auf piezoelektrischen Substraten. Diese IDT bestehen aus zwei planaren, kammförmig ineinandergreifenden Metallelektroden, die an einer Seite auf die Oberfläche des piezoelektrischen Substrats aufgebracht (vgl. Abb. 8) werden. Nebeneinanderliegende Metallstreifen gehören jeweils zu verschiedenen Kämmen. Die einzelnen Metallstreifen der Elektroden werden als Finger bezeichnet. Wird eine Wechselspannung an die gegenüberliegenden Kammelektroden einer solchen IDT angelegt, bilden sich zwischen den Fingern elektrische Felder aus, deren Richtungsänderung von der angelegten Spannung abhängig ist. Durch die piezoelektrische Kopplung bewirken diese Felder eine wechselnde mechanische Verzerrung der Substratoberfläche. Der Abstand zweier benachbarter IDT-

Finger wird mit  $a$  bezeichnet. Die Periodizität der Schwingung entspricht dem doppelten Abstand  $2a$  zweier benachbarter Finger; die entsprechende Wellenlänge sei  $\lambda_{\text{OFW}}$ .

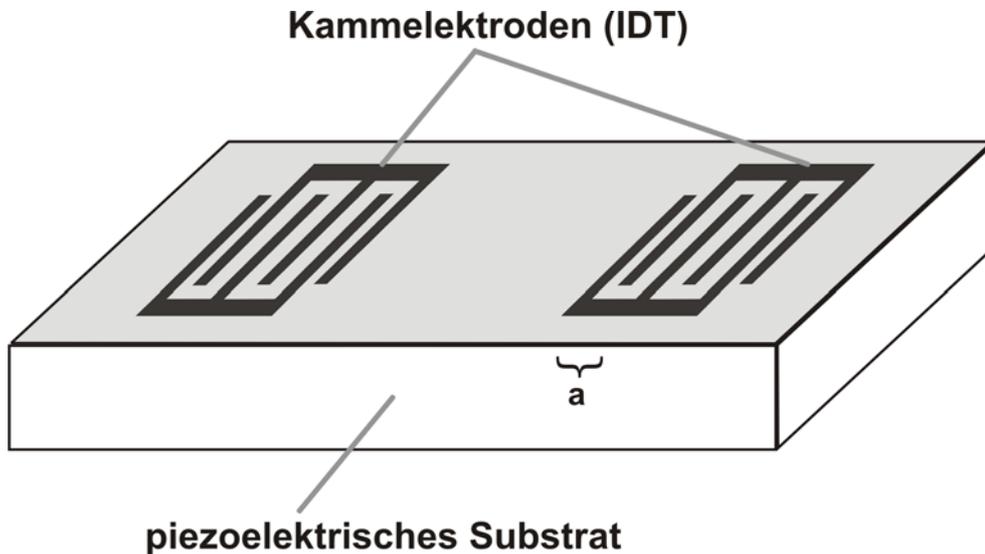


Abb. 8: Schematischer Aufbau eines SAW-Bauelements.

So erzeugte Oberflächenwellen breiten sich senkrecht zu den IDT-Fingern in beide Richtungen über das piezoelektrische Substrat aus. Ihre Frequenz  $f_{\text{OFW}}$  entspricht der Anregungsfrequenz der Wechselspannung nach folgender Gleichung:

$$f_{\text{OFW}} = \frac{v_{\text{OFW}}}{2a} = \frac{v_{\text{OFW}}}{\lambda_{\text{OFW}}} \quad (2.10)$$

- $f_{\text{OFW}}$  : Frequenz der Oberflächenwelle [Hz];
- $v_{\text{OFW}}$  : Geschwindigkeit der Oberflächenwelle [m/s]
- $a$  : Abstand zweier benachbarter IDT-Finger [m]
- $\lambda_{\text{OFW}}$  : Wellenlänge der Oberflächenwelle [m]

Wird in einigem Abstand zum ersten IDT (Sender) ein zweiter (Empfänger) mit genau den gleichen geometrischen Dimensionen auf das piezoelektrische Substrat aufgebracht, läuft die vom ersten IDT abgestrahlte Welle in diesen hinein. Dort erzeugt sie aufgrund des piezoelektrischen Effekts Influenzladungen, die zu einer Wechselspannung zwischen den beiden IDT-Kämmen des Empfangstransducers führen.

Die IDT von solchen SAW-Bauelementen bestehen meist aus Aluminium, welches aufgrund seiner geringen Dichte und sehr guten Haftung auf der Substratoberfläche die beste Eignung

als Transducermaterial aufweist. Die Herstellung erfolgt photolithographisch, wobei die Dicke der gefertigten Transducerstrukturen im Bereich von 50-200 nm liegt [24]. Die elektrische Kontaktierung der IDT auf dem piezoelektrischen Substrat erfolgt bei den SAW-Bauelementen über dünne, flexible Metalldrähte („Bond-Drähte“).

Als piezoelektrische Substrate werden speziell zugeschnittenen Einkristalle aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ ) oder Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) verwendet. Durch die Wahl des Kristallschnitts (siehe Kap. 2.2.1) und die Anordnung der IDT wird sowohl die Wellengeschwindigkeit als auch die Wellenart der Oberflächenwelle festgelegt, die mit den IDT auf diesem Substrat anregbar sind. Die Geschwindigkeiten von SAW auf piezoelektrischen Substraten liegt überwiegend im Bereich von 3000 bis 5000 m/s. Damit decken solche Bauelemente einen Frequenzbereich von 10 MHz bis zu einigen GHz ab. Kommerziell erhältliche SAW-Bauelemente haben im Allgemeinen eine Grundfrequenz von 80 bis 500 MHz.

Prinzipiell können IDT ein Spektrum von transversal horizontal und vertikal polarisierter, sowie longitudinaler Wellen erzeugen, die sich sowohl an der Oberfläche als auch ins Volumen des piezoelektrischen Materials ausbreiten [25].

### 2.3.2 Rayleigh-Oberflächenwellen

Für klassische SAW-Sensoren wird eine reine Rayleighwelle genutzt (R-SAW), bei der die akustische Energie in einer ca. eine Wellenlänge dicken Schicht konzentriert ist. Die Beiträge ihrer Auslenkungskomponenten nehmen mit zunehmenden Abstand von der Oberfläche exponentiell ab. Sie breitet sich in beide Richtungen der IDT mit Wellenfronten parallel zu den Elektrodenfingern der IDT aus. Die oberflächennahen Teilchen bewegen sich auf einer elliptischen Bahn mit einer oberflächennormalen und einer oberflächenparallelen Komponente (vgl. Abb. 9). Die Energiedichte der Rayleigh-Wellen an der Oberfläche ist damit größer als bei anderen Wellentypen, wodurch Rayleigh-Wellen durch eine zusätzlich auf die Oberfläche des Festkörpers aufgebrauchte Beschichtung stark gedämpft werden.

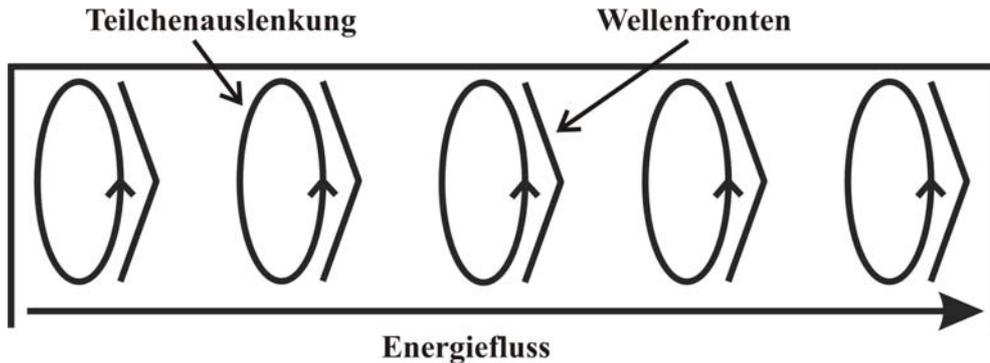


Abb. 9: Schematische Darstellung der Rayleigh-Welle mit Wellenfronten, Teilchenauslenkung und Energiefluss.

Die transversalen Auslenkungskomponenten der Rayleigh-Wellen bewirken auch periodische Dichteänderungen in dem an die Oberfläche angrenzenden Medium. Ist die longitudinale Schallgeschwindigkeit im angrenzenden Medium kleiner als die Rayleigh-Wellengeschwindigkeit, kommt es zu einer Abstrahlung von Kompressionswellen in das angrenzende Medium. Die auf die Kompressionswellen von der Rayleigh-Welle übertragene Wellenenergie bei zusätzlich auf die Oberfläche aufgebrachtener Beschichtung führt zu einer zusätzlichen Dämpfung der Welle [26] [27].

### 2.3.3 Transversale-Oberflächenwellen

Bei Transversalen-Oberflächenwellen (SSWB, Surface-Skimming-Bulk-Waves) ist die akustische Energie in einer etwas größeren Tiefe als bei Rayleigh-Oberflächenwellen konzentriert. SSWB sind rein transversale horizontal polarisierte Volumenwellen auf der freien Oberfläche elastisch isotroper Festkörper, ohne Auslenkungskomponente in Richtung des kräftefreien äußeren Halbraumes. Die Teilchenverschiebung erfolgt parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Die Welle wandert mit zunehmender Ausbreitung langsam ins Festkörperinnere (vgl. Abb. 10), da die Wellenvektoren nicht genau parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind [28].

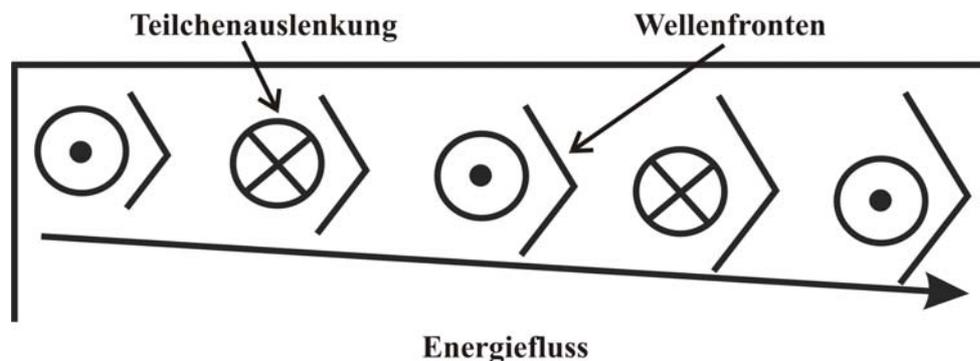


Abb. 10: Schematische Darstellung der SSBW mit Wellenfronten, Teilchenauslenkung und Energiefluss.

Um SSBW für Sensorapplikationen nutzen zu können, ist ein ausreichender piezoelektrischer Kopplungsfaktor erforderlich. Quarz, Lithiumtantalat oder Lithiumniobat besitzen SSBW-Orientierungen. Im Vergleich zur normalen SAW auf gleichem Substrat ist die Ausbreitungsrichtung der horizontal polarisierten Welle bei deutlich höherer Ausbreitungsgeschwindigkeit um  $90^\circ$  gedreht. Die Schwingungsamplitude nimmt mit dem Quadrat des inversen Abstandes ab. Wegen der geringeren Energiedichte der SSBW gegenüber Rayleigh-Wellen, werden sie durch eine zusätzliche Beschichtung auf der Festkörperoberfläche weniger stark gedämpft [27] [29]. Aufgrund der größeren Eindringtiefe ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Fremdmassen auf der Oberfläche erniedrigt.

Um den Nachteil des „Abtauchens“ der SSBW ins Festkörperinnere auszugleichen, kann man zum einen die Laufstrecke sehr kurz wählen oder nach Auld ein sogenanntes „grating“ nutzen [30]. Um eine Wellenausbreitung ins Festkörperinnere zu unterbinden und damit Ausbreitungsverluste zu minimieren, werden Metallstreifen aus Aluminium periodisch im Abstand der halben Wellenlänge parallel zur Wellenfront angebracht. Durch die so entstehende zusätzliche periodische Massebeladung und die daraus resultierende kleinere Wellengeschwindigkeit wird die SSBW an der Festkörperoberfläche verlangsamt und damit an der Oberfläche gehalten. Auf diese Art modifizierte SSBW werden Surface-Traverse-Wave (STW) genannt (vgl. Abb. 11). Ein zusätzlicher Vorteil des Masegitters der Metallstreifen ist neben der wellenführenden auch seine frequenzselektierende Wirkung. Durch die periodischen Metallstreifen wird der transversalen Oberflächenwelle ein periodisches Massepotential aufgeprägt, das nur Wellenlängen gleicher Periodizität an der Oberfläche bindet.

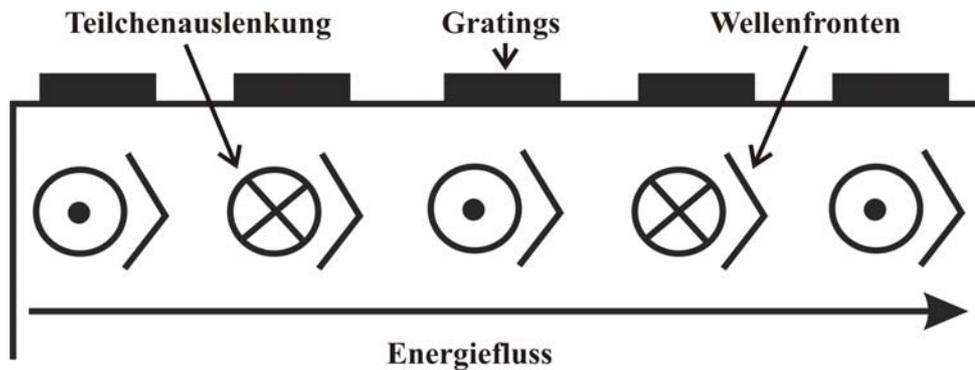


Abb. 11: Schematische Darstellung der STW mit Wellenfronten, Teilchenauslenkung und Energiefluss.

Durch diese Eigenschaften haben STW eine sehr geringe Empfindlichkeit gegenüber Störungen an der Oberfläche und eine sehr geringe Laufstreckendämpfung, die in etwa in der Größenordnung von Rayleigh-Wellen liegt [19]. Sie eignen sich damit gut für technische Anwendungen.

Aus den gleichen Gründen eignet sich dieser Wellentyp gut zur Flüssigkeitssensorik, nicht jedoch zur Verwendung in der Gassensorik. Die Wellen können nicht in die Flüssigkeit abgestrahlt werden, da keine Auslenkungskomponente an die Flüssigkeit ankoppeln kann [31]. Damit ist die Dämpfung der Welle, bei einer gleichzeitigen Erniedrigung der Empfindlichkeit, gering.

SSBW bieten weiterhin die Möglichkeit, sogenannte Love-Waves zu erzeugen. Dazu wird zwischen Sende- und Empfangs-IDT eine bestimmte Schicht aufgebracht. Der Love-Mode (LM) tritt auf, wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Schicht kleiner als im Substrat und größer als im angrenzenden Medium ist [32]. Der Anteil akustischer Energie, der in der Schicht gespeichert wird, nimmt mit der Differenz der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Schichtdicke zu, wodurch der Love-Mode zunehmend in der aufgetragenen Schicht lokalisiert ist. Solche LM-Elemente eignen sich besser als reine SSBW-Elemente für die Flüssigkeitssensorik [33], aber auch der Einsatz in der Gassensorik ist möglich [34].

### 2.3.4 Pseudo-Oberflächenwellen-Sensoren

Pseudo-SAW (auch Leaky-SAW (LSAW) genannt) breiten sich ebenfalls entlang der Substratoberfläche aus. Die Welle besitzt vorrangig eine Scherkomponente in der Substratebene und dabei einen höheren Kopplungsfaktor und eine größere Ausbreitungs-

geschwindigkeit als SAW. Bei bestimmten Kristallschnitten ist die Dämpfung solcher Pseudo-SAW vernachlässigbar, z.B. bei XY-Schnitten von  $\text{LiTaO}_3$  oder  $\text{LiNbO}_3$ . Bei einem Schnittwinkel von  $36^\circ$  ( $\text{LiTaO}_3$ , freie Oberfläche) oder  $42^\circ$  ( $\text{LiTaO}_3$ , Al „gratings“) oder  $64^\circ$  ( $\text{LiNbO}_3$ , metallisiert). Damit eignen sich Pseudo-SAW auch zum Einsatz in der Flüssigkeitssensorik. Anwendung fanden solche Sensoren zum enzymatischen Nachweis von Harnstoff [35] und als Geschmackssensoren [36].

### 2.3.5 Akustische Platten-Modus-Sensoren

Unter akustischen Wellen im Platten-Modus versteht man Wellen, die innerhalb der Kristallscheibe angeregt werden können. Die Ausbreitung der akustischen Welle erfolgt parallel zur Substratoberfläche durch Reflexion an den Grenzflächen. Die Geschwindigkeit der Wellenausbreitung liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Oberflächenwellensensoren und wird durch das Kristallmaterial und die Kristalldicke bestimmt. Die Partikelbewegung, die diese sogenannten Lamb-Waves (LW) auslösen, entspricht der der Rayleigh-Wellen [37]. Durch die Belegung der Substratoberfläche mit einer sensitiven Schicht kommt es zu Phasenverschiebung der reflektierten Welle. Da keine Energie in angrenzende Medien abgestrahlt wird, sind die Sensoren gleichermaßen für den Einsatz in Gasen und Flüssigkeiten geeignet [38]. Eine schematische Darstellung eines APM-Sensors ist in Abbildung 12 gezeigt.

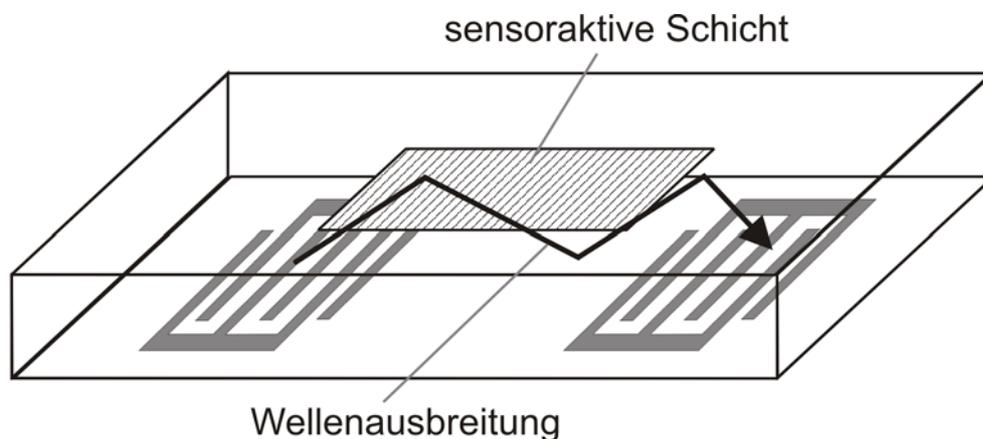


Abb. 12: Akustischer Platten-Modus-Sensor (APM-Sensor) mit Wellenausbreitung und sensoraktiver Schicht.

Analog zu den SAW-Sensoren werden auch hier IDT zur Erzeugung der Welle verwendet, die die Wellenlänge definieren. Dies ist allerdings etwas aufwändiger als bei SAW, da APM die

in der Platte erlaubten akustischen Wellenleitermoden sind. Es handelt sich dabei um eine Serie von Plattenmoden mit geringfügig unterschiedlichen Frequenzen. Der Abstand zwischen den einzelnen Frequenzen nimmt mit abnehmender Plattendicke zu. Plattendicke, IDT-Design und Oszillatorelektronik müssen daher so optimiert werden, dass der Sensor nur auf einem bestimmten Schwingungsmode arbeitet. Die IDT werden auf der der sensitiven Schicht abgewandten Seite angebracht, wodurch die Kammelektroden vor störenden Einflüssen des umgebenden Mediums geschützt sind.

Anwendung finden sie z.B. zur Viskositätsmessung nach Ricco und Martin [39].

### 2.3.6 Biege-Plattenwellen-Sensoren

Die empfindlichsten Bauelemente, die die Ausbreitung akustischer Wellen beschreiben, sind Biege-Plattenwellen-Sensoren (auch Flexural-Plate-Waves (FPW) genannt). Ursache für die hohe Sensitivität ist die geringe Schichtdicke des piezoelektrischen Materials, die kleiner ist als die Wellenlänge der akustischen Welle (Membran,  $\sim 3 \mu\text{m}$ ). Gleichzeitig ist auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit deutlich geringer ( $\sim 450 \text{ m/s}$ ) als z.B. bei Rayleigh-Wellen. Die FPW-Elemente bestehen aus einer freistehenden Siliziumnitridmembran ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ), auf die in geeigneter Weise eine Aluminium- und eine piezoelektrische-Schicht (ZnO) mit den IDT aufgebracht wird (vgl. Abb. 13). FPW-Sensoren sind hervorragend zur Untersuchung von Flüssigkeiten geeignet. Da die Flüssigkeit von den IDT getrennt ist, besteht auch die Möglichkeit, leitfähige Medien zu untersuchen.

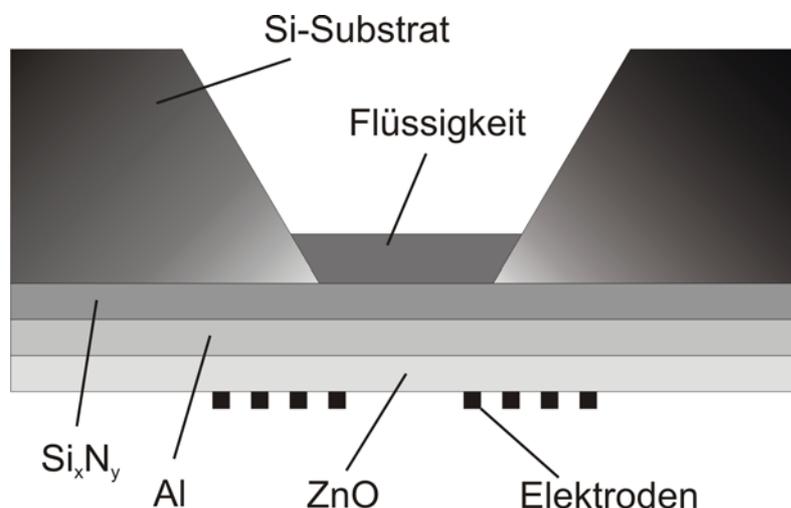


Abb. 13: Biege-Plattenwellen-Sensor (FPW-Sensor)

Nachteile dieser extrem sensitiven Elemente ist die Zerbrechlichkeit der Membran und der große Herstellungsaufwand, da die Membran mit Hilfe der Mikrosystemtechnik erzeugt wird.

### 2.3.7 SAW als Resonator

Es gibt verschiedene Betriebsmöglichkeiten für SAW-Bauelemente. Der Betrieb als Resonator stellt die am häufigsten verwendete Form dar. Alle SAW-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit SAW-Bauelementen in Resonator-Betrieb durchgeführt. In Abbildung 14 sind Fotos eines der verwendeten SAW-Bauelemente zu sehen, der Aufbau ist in Abb. 15 schematisch dargestellt. Im mittleren Bereich befinden sich der Empfangs- und Sende-IDT, im Aussenbereich daran anschliessend die Reflektorfinger.

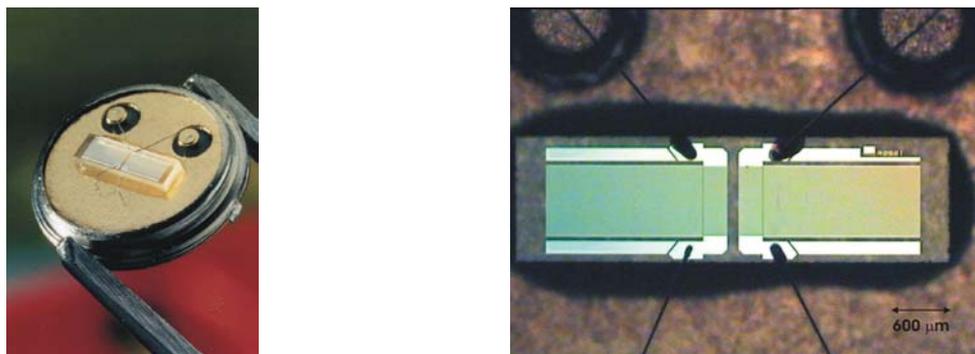


Abb. 14: Foto eines SAW-Bauelements, rechts vergrösserte Darstellung der IDT.

Eine an den Sende-IDT angelegte hochfrequente Wechselspannung bewirkt eine beidseitige Abstrahlung einer Oberflächenwelle, welche von den Reflektorfingern reflektiert wird. Die Anzahl an Reflektorfingern ist dabei um ein Vielfaches größer als die Anzahl der IDT-Finger, da ein Reflektorfinger nur ungefähr 1% der Welle reflektiert. Die entstehenden gegenläufig fortschreitenden Wellen gleicher Frequenz bilden stehende Wellen aus, welche am Empfangs-IDT in eine hochfrequente Wechselspannung gewandelt werden.

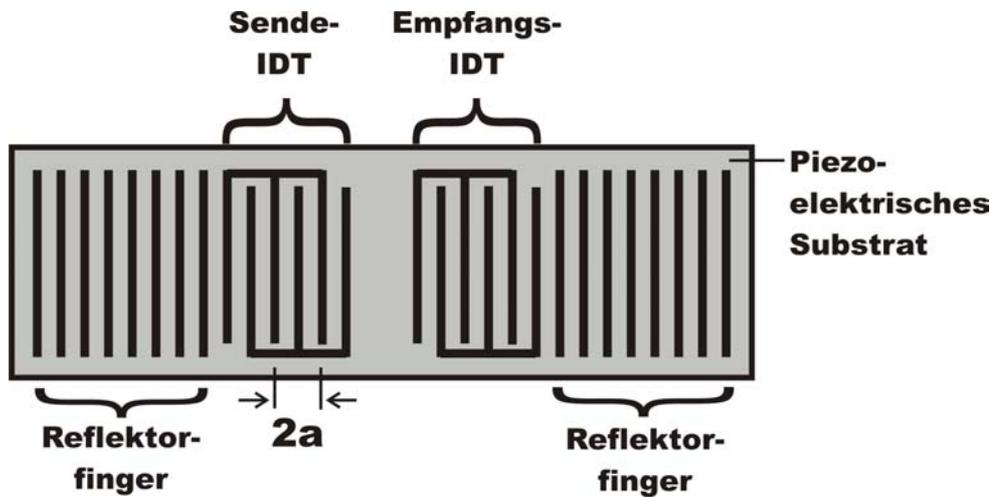


Abb. 15: Schematischer Aufbau eines SAW-Bauelements als Resonator.

Durch die Vielzahl an Reflektorfingern, die Mehrfachdurchgänge der Oberflächenwelle in Resonanz (Resonanzüberhöhung) und optimale impedanzangepasste IDT haben SAW-Bauelemente in Resonator-Betrieb eine sehr kleine relative Bandbreite und ein kleines Frequenzrauschen [40] [41].

### 3 Anwendungen akustischer Mikrosensoren

Eine der ersten Anwendungen akustischer Mikrosensoren zu messtechnischen Zwecken stammt, wie schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben, von Sauerbrey [1]. Untersuchungen mit verschiedenen Quarzschnitten brachten neben temperaturkompensierenden Schnitten für Frequenznormale auch solche mit großer Sensitivität der Resonanzfrequenz gegenüber der Temperatur zum Vorschein. Damit wurde die Anwendung von Schwingquarzen als Temperatursensoren möglich [42]. Die Entwicklung brachte vor allem Sensoren mit hoher Präzision und solche mit verminderter Genauigkeit bei vergleichsweise geringem Preis hervor. Aufgrund der Druckempfindlichkeit von Schwingquarzen wurden auch Sensoren zur Kraft- bzw. Druckmessung entwickelt. Diese Entwicklungen gehen auf Ballaton und Bechmann zurück, die den Kraft-Frequenz-Effekt systematisch an einfach gedrehten Y-geschnittenen Quarzen untersuchten [43]. Anwendung finden kommerziell verfügbare Drucksensoren z.B. in der Öl- und Gasindustrie, wo besondere Anforderungen aus hohem Druck, hoher Temperatur, starken Beschleunigungen und Vibrationen resultieren.

Ebenso wie bei den Quarzkristallen Untersuchungen des Einflusses mechanischer Größen auf ihr Verhalten als elektronisches Filterelement Ausgangspunkt späterer Nutzung dieser Bauelemente in Sensoranwendungen waren, so war die Entwicklung bei SAW-Elementen nicht anders [44]. Als mechanischer Sensor wirkt auf das SAW-Bauelement analog eines mechanischen Quarzsensors eine Kraft und deformiert das Substrat. Die Sensitivität von SAW-Elementen gegenüber diesen Einflüssen beruht auf dem nichtlinearen elastischen Verhalten des piezoelektrischen Substrats und der linearen Veränderung der Laufstrecke des akustischen Signals, was eine Resonanzfrequenzverschiebung bewirkt. Diese mechanisch bedingten Effekte liegen in der Größenordnung thermischer Störungen, weshalb bei solchen SAW-Sensoranwendungen der Temperaturkompensation eine sehr große Bedeutung zukommt. Temperaturkompensation kann durch spezielle Kristallschnitte des piezoelektrischen Substrats (Quarz: AT-Schnitt, vgl. Kap. 2.2.1 und Kap. 5.1) und durch Verwendung eines dem Messelements identischen Referenzelements gleicher Resonanzfrequenz, das aber kräftefrei betrieben wird, realisiert werden (vgl. Kap. 7.3).

Die Temperaturempfindlichkeit ermöglicht die Entwicklung von SAW-Temperatursensoren. Sie basieren auf der Änderung der Länge des akustischen Weges und der Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle durch die temperaturabhängige

Deformation des piezoelektrischen Substrats. Die Sensitivität hängt wiederum vom verwendeten piezoelektrischen Material und vom Kristallschnitt ab. SAW-Temperatur Sensoren wurden von  $-196\text{ °C}$  bis  $300\text{ °C}$  auf Basis von  $\text{LiNbO}_3$  und bis  $1000\text{ °C}$  auf Basis von  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  getestet [45].

SAW-Elemente sind auch als Sensoren zur Messung der elektrischen Spannung (AC und DC) geeignet. Bei SAW-Spannungssensoren führt ein senkrecht zur Substratoberfläche bzw. ein parallel zur Substratoberfläche aber senkrecht zur Ausbreitungsrichtung erzeugtes elektrisches Feld wegen des piezoelektrischen Effekts zu einer Vergrößerung der effektiven akustischen Weglänge und somit zu einer Erhöhung der Laufstrecke des akustischen Signals [46]. Eine Temperaturkompensation ist auch bei dieser Anwendung von SAW-Sensoren unumgänglich.

Eine weitere attraktive Sensoranwendung resultiert aus der Kombinierbarkeit von SAW-Sensoren mit der Radartechnik. Auf diese Art und Weise können passive, fernabfragbare Sensorsysteme realisiert werden [47]. Ihre Reichweite beträgt mehrere Meter, die Energieversorgung der SAW-Sensoren erfolgt durch die hochfrequente elektromagnetische Welle, die von der Sendeeinheit abgestrahlt wird. Solche Sensoren ermöglichen zudem die Kodierung von Signalen. Dazu werden die den Reflektor bildenden Metallstreifen in einer bestimmten Weise angeordnet, so dass die reflektierte Welle entsprechend dieser Anordnung kodiert wird. Diese besondere Form des Reflektors wird als ID-Tag bezeichnet [48]. Die am IDT in ein elektrisches Signal rückgewandelte akustische Welle trägt damit sowohl Information über physikalische Parameter der Laufstrecke als auch einen Code zur Identifizierung der Laufstrecke. Fernabfragbare SAW-Sensoren haben industrielle Anwendung zur Identifikation von Fahrzeugen, in der Motordiagnose zur Messung von Vibrationen, Drehmoment und Temperatur gefunden.

### 3.1 Chemische und Biologische Sensoren

Die bekannteste und herausragende Eigenschaft akustischer Mikrosensoren ist ihre Sensitivität gegenüber Fremdmassen auf ihrer Oberfläche. Chemische und biologische Sensoren nutzen diesen Effekt. Die akustischen Grundelemente wie QMB oder SAW sind jedoch von sich aus weder ausreichend chemisch sensitiv noch selektiv. Um den Effekt der Massensensitivität für chemische und biologische Sensoren nutzen zu können, muss die

## Anwendungen akustischer Mikrosensoren

---

Oberfläche funktionalisiert werden. Dazu wird sie mit chemisch und/oder biologisch aktiven Substanzen beschichtet. Die so gebildete Funktionsschicht oder auch sensoraktive Schicht soll eine stabile, sensitive und selektive Grenzfläche zum Analyten bilden. Analyt steht synonym für das gesuchte Molekül. Das Gas oder die Flüssigkeit, in der sich dieses Molekül befindet, wird mit „Probe“ bezeichnet. Ziel ist, dass der Analyt physikalische, chemische oder biochemische Wechselwirkungen mit der sensoraktiven Schicht eingeht. Die erste Anwendung akustischer Sensoren in der chemischen Analytik geht auf King zurück [2]. Er nutzte die von Sauerbrey beschriebene Quarzmikrowägung als chemischen Sensor.

Der Nachweis chemischer oder biologischer Analyten erfolgt somit in zwei Stufen der Signalwandlung. Im ersten Schritt bewirkt die Wechselwirkung von Analyt und sensoraktiver Schicht eine Veränderung der akustischen Eigenschaften der Schicht. Die veränderten akustischen Eigenschaften der sensoraktiven Schicht führen im zweiten Schritt zu veränderten Ausbreitungsbedingungen der akustischen Welle und damit im Sensor zur Änderung charakteristischer Größen, vornehmlich der Resonanzfrequenz.

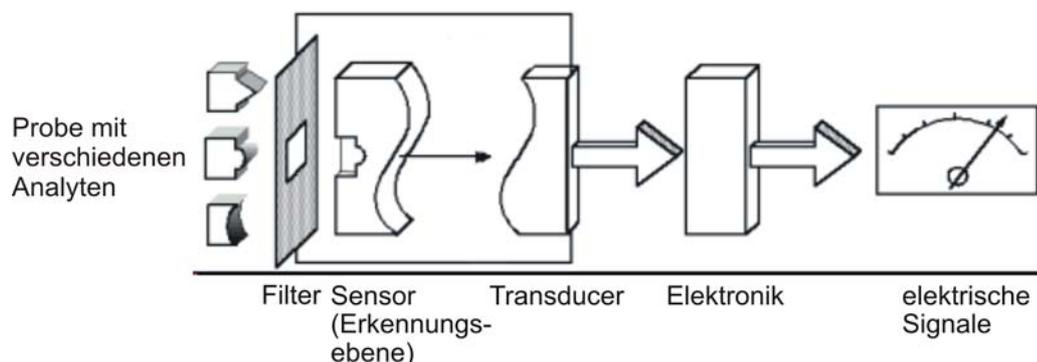


Abb. 16: Schematische Darstellung eines modular aufgebauten Sensorsystems [49]

In Abbildung 16 sind diese Schritte verdeutlicht und gleichzeitig der Gesamtaufbau eines modularen Sensorsystems gezeigt. Für den Fall von akustischen Mikrosensoren ist der Transducer ein QMB oder SAW. Mit Hilfe einer geeigneten Elektronik lassen sich Änderungen charakteristischer Größen des Transducers in elektrische Signale umwandeln, die in einer geeigneten Form darstell- und auswertbar sind.

Durch die räumliche Trennung zwischen die Sensitivität und Selektivität des chemischen und/oder biologischen Sensors ausmachenden Schritt und dem akustisch determinierten, unspezifischen Schritt der Signalwandlung, kann ein akustisches Grundelement durch

Funktionalisierung der Oberfläche an eine Vielzahl von Problemstellungen der chemischen und biologischen Sensorik angepasst werden.

Damit ein akustischer Sensor als chemischer Sensor erfolgreich sein kann, muss die sensoraktive Schicht eine Reihe von Anforderungen erfüllen:

- möglichst einfache und vor allem reproduzierbare Beschichtung
- Langzeitstabilität der Beschichtung, insbesondere widerstandsfähig gegenüber strömenden Gasen oder Flüssigkeiten
- keine irreversiblen physikalischen oder chemischen Veränderungen der sensoraktiven Substanz während der Beschichtung
- keine irreversiblen physikalischen oder chemischen Veränderungen der sensoraktiven Substanz durch den Analyten oder andere Substanzen, die in der Probe enthalten sein können
- adäquate Sensitivität und Selektivität der sensoraktiven Substanz gegenüber dem Analyten
- möglichst kurze Antwortzeit
- möglichst lineare Beziehung zwischen Analytkonzentration und Antwortsignal
- möglichst geringes Signal-Rausch-Verhältnis

Die Sensitivität und Selektivität wird in erster Linie von der chemischen Natur der sensitiven Schicht bestimmt, die Reproduzierbarkeit der Beschichtung und damit der Messergebnisse maßgeblich von der Art des Beschichtungsverfahrens. Zu beachten ist bei der Wahl der Beschichtung, dass es i.A. keine Substanz gibt, die als sensitive Schicht nur einen bestimmten Analyten bindet. Daraus ergibt sich für die Auswahl geeigneter Substanzen zunächst einmal eine vielfältige Wahlmöglichkeit. Weiterhin muss man somit auch die Querempfindlichkeit der jeweiligen Substanz zu anderen möglichen Bestandteilen der Probe berücksichtigen. Als Beschichtungssubstanz kommen zunächst einmal lipophile Verbindungen und Polymere, wie sie aus der Gaschromatographie bekannt sind, in Frage. Um die Selektivität der Beschichtung

gegenüber Analyten zu erhöhen, bietet sich die Wahl von supramolekularen Stoffen an, die durch ihre Käfig- Kelch- oder Hohlraumstrukturen ausgewiesene Adsorptionsplätze aufweisen [50] [81].

Um auch kompliziertere Stoffsysteme analysieren zu können benutzt man in der chemischen Sensorik typischerweise Arrays aus mehreren mit verschiedenen Substanzen beschichtete Sensoren. Die Beschichtungen der einzelnen Sensoren haben dabei verschiedene Sensitivitäten zum Analyten und, wenn möglich, zu anderen Substanzen, die in der Probe enthalten sein können. Dabei hängt die Leistungsfähigkeit solcher Sensorarrays weniger von der Anzahl der Elemente als von der Auswahl geeigneter Substanzen ab, die voneinander unabhängige Informationen liefern. Bei der sehr großen Anzahl an verschiedenen Polymeren und makromolekularen Substanzen stellt diese Auswahl die größte Herausforderung beim Aufbau eines Sensorarrays dar.

Die Wahl eines geeigneten Sensorsystems für eine bestimmte Problemstellung wird durch verschiedene Faktoren erschwert. An erster Stelle ist hier die Sensitivität zu nennen, weiterhin die Querempfindlichkeit zu Störgrößen und die untere Nachweisgrenze, also die kleinste detektierbare Eingangsgröße. Ferner gilt es die Reproduzierbarkeit bzgl. der Austauschbarkeit der Sensoren, die Zuverlässigkeit, Anforderungen an die Sensorelektronik und die Art der Sensorfertigung zu beachten. Schließlich kommen noch kommerzielle Aspekte wie universelle Einsatzmöglichkeiten, Preis und Verfügbarkeit der Substanzen respektive der Bauteile hinzu.

Bisher ist es nicht möglich eine, bestimmte Art eines akustischen Sensors allgemeingültig zu favorisieren. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, vergleichende Studien über Leistungsfähigkeit von SAW- und QMB-Chemosensoren durchzuführen und damit Probleme sowie Vor- und Nachteile der jeweiligen Systeme zu verdeutlichen und die Wahl eines geeigneten Sensorsystems so zu vereinfachen.

# 4 Beschichtungsmethoden für chemische Sensoren

## 4.1 Drop-Coating-Verfahren

Beim Drop-Coating-Verfahren wird eine gelöste Substanz auf das Substrat aufgetropft. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die Substanz auf der Oberfläche des akustischen Transducers zurück. Man erhält eine inhomogene Schicht, die mit tiefen Furchen durchzogen ist. Da es häufig nötig ist, das Verfahren mehrere Male zu wiederholen, um zu der gewünschten Schichtdicke zu gelangen, bilden sich oft unterschiedlich dicke Substanzschichten. Eine Online-Schichtdickenbestimmung ist nicht möglich, da die Schicht nach jedem Auftropfvorgang getrocknet werden muss. Erst dann kann die Resonanzfrequenz bestimmt werden, um daraus die erzielte Schichtdicke zu ermitteln. Der grösste Vorteil der Methode liegt im geringen apparativen Aufwand.

## 4.2 Spin-Coating-Verfahren

Das Spin-Coating-Verfahren wird im Bereich der Photolithographie zur Beschichtung von Siliciumwafern mit Photolacken benutzt. Dazu werden diese mit einer hochviskosen Lösung des Lackes benetzt. Diese wird dann durch Rotation des Wafers um eine Achse senkrecht zur Oberfläche mit Winkelgeschwindigkeiten von 1.000 bis 10.000 Umdrehungen in der Minute verteilt. Dieses Verfahren erzeugt sehr glatte, homogene Oberflächen. Es ist allerdings nicht für alle Substanzen geeignet, da es nicht immer möglich ist, hochviskose Lösungen der gewünschten Substanzen zu erzeugen. Auch die erzeugte Schichtdicke ist nicht immer gleichmäßig. Auch ist der Verbrauch an Substanz recht hoch.

## 4.3 Langmuir-Blodgett Filme

Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, das in den 30er Jahren von Langmuir und Blodgett entwickelt wurde, um organisierte Monolagen amphiphiler Moleküle kontrolliert auf Substratoberflächen aufzubringen [51]. Diese sogenannte Langmuir-Blodgett Technik ist in Abbildung 17 kurz dargestellt.

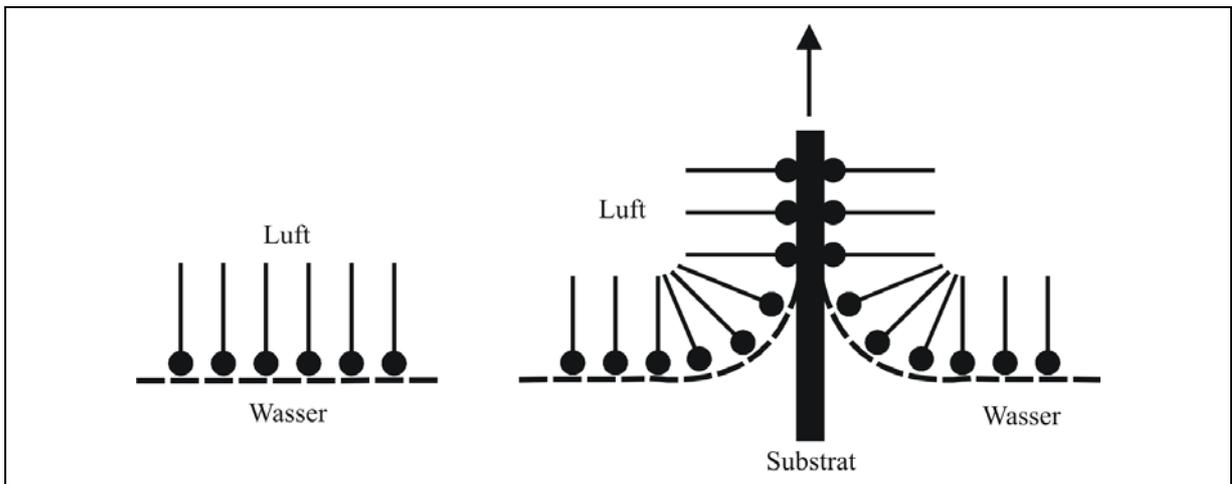


Abb. 17: Langmuir-Blodgett Technik [51].

Die amphiphilen Moleküle ordnen sich an der Wasser/Luft-Phasengrenze zu Monolagen an. Durch gleichmäßiges Herausziehen des Substrates wird diese Anordnung auf das Substrat übertragen. Dies lässt sich mehrmals wiederholen, um dadurch eine Vielfachbeschichtung zu erzeugen.

Das Verfahren ist in seiner Anwendbarkeit auf amphiphile Moleküle wie Fettsäuren, Phosphorlipide und Proteine beschränkt. Da die Filme nur physisorbiert sind, ist ihre Stabilität bezüglich mechanischer Beanspruchung gegenüber strömenden Gasen oder Flüssigkeiten und Lösemiteleinflüssen klein bzw. fraglich.

### 4.4 Air-Brush-Verfahren

Beim Air-Brush-Verfahren wird eine Lösung der Substanz in einer Düse mit Druckluft zerstäubt. Der feine Nebel schlägt sich auf dem Substrat nieder, das Lösungsmittel verdampft, und man erhält im Idealfall eine homogene Oberfläche.

Die Reproduzierbarkeit solcher Schichten wird entscheidend von folgenden Parametern bestimmt:

- Lösungsmittel:

Das Lösungsmittel muss die Beschichtungssubstanz gut lösen und einen geeignet hohen Dampfdruck aufweisen. Sowohl zu rasches als auch zu langsames Verdunsten des Lösungsmittel wirkt sich nachteilig auf die optimale Schichtbildung aus.

- Sprühdruck des Air-Brush:

Der Sprühdruck sollte so gering wie möglich gewählt werden, da ein zu großer Druck die Beschichtung undefiniert zur Seite drückt. Der wählbare Sprühdruck ist allerdings bauartbedingt und von der Viskosität der Beschichtungslösung abhängig.

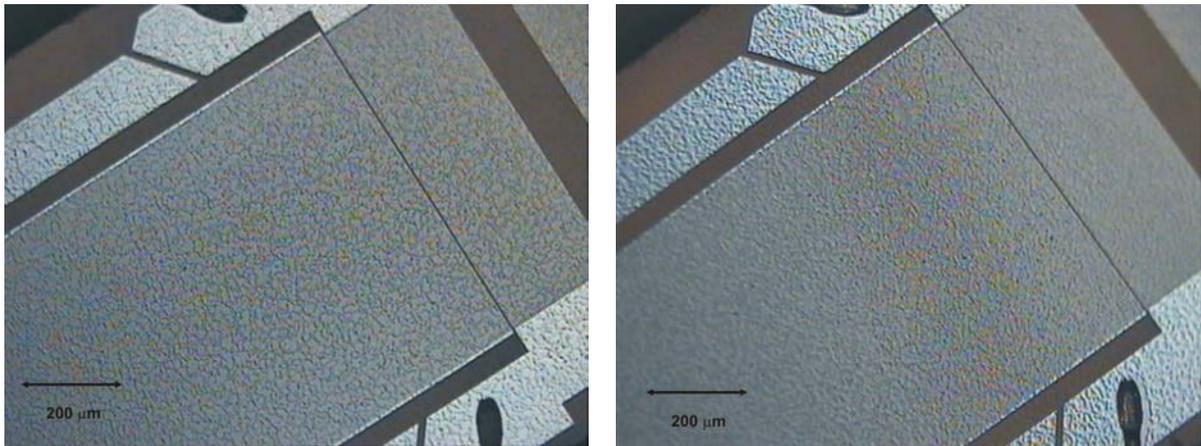
- Größe der Düse des Air-Brush:

Bei zu geringer Düsenöffnung wird kein oder nur ein kleiner, ungleichmäßiger und unreproduzierbarer Strahl erzeugt, welcher eine unreproduzierbare Beschichtung zur Folge hat. Ist die Öffnung zu groß gewählt, wird ein großer Sprühkegel erzeugt der die Beschichtung anlösen und unter Umständen sogar entfernen kann.

- Konzentration der Sprühlösung:

Auf der Strecke zwischen Düsenöffnung und Substratoberfläche verdunstet ein Teil des Lösungsmittels. Je konzentrierter die Lösung ist, umso größer sind die Substanztropfen, die auf die Oberfläche treffen und desto unebener wird die Beschichtung. Sehr verdünnte Lösungen ergeben homogenere Schichten, da die Substanztropfen kleiner werden. Allerdings steigt die nötige Beschichtungszeit an.

Die in dieser Arbeit vermessenen polymerbeschichteten SAW-Sensoren wurden im Forschungszentrum Karlsruhe mit einer dort entwickelten Air-Brush Apparatur hergestellt. Beispielhafte lichtmikroskopische Aufnahmen so erzeugter Schichten sind in Abbildung 18 dargestellt.



p-t-Butylcalix[8]aren

4-t-Butylcalix[4]aren-tetraessigsäure

Abb. 18: Lichtmikroskopische Aufnahmen mit Air-Brush-Verfahren hergestellter SAW-Beschichtungen (vgl. Kap. 10).

Die Apparatur besteht aus einem Air-Brush-Dispenser, der beweglich aufgehängt ist und die Substratoberfläche computergesteuert überfährt. Die oben genannten Parameter werden dabei berücksichtigt und sind in vielen Beschichtungsversuchen optimiert worden. Ein weiterer Parameter, der bei dieser Anordnung zu beachten ist, ist die Überfahrgeschwindigkeit. Diese darf nicht zu langsam gewählt werden, da sonst neu aufgebrachte Sprühlösung bereits aufgetragene Schicht herunterwäscht. Je nach Anzahl der Überfahrungen lässt sich so bei fest eingestellten Parametern die Schichthöhe in gewünschter Art erzeugen.

Eine Online-Schichtdickenbestimmung ist in dieser Apparatur nicht integriert, was es nötig macht, die Resonanzfrequenz nach einer bestimmten Anzahl an Überfahrungen regelmäßig zu messen. Daher ist es trotz optimierter Parameter immer noch nötig, mehrere Beschichtungen durchzuführen, bis eine als Sensor einsetzbare Beschichtung erzeugt ist. Die Resonanzfrequenz eines SAW-Sensors wird mit Hilfe eines 4-Pol-Netzwerkanalysators bestimmt. In Abbildung 19 sind zwei Beispiele der erhaltenen Frequenz- und Phasenkurven dargestellt.

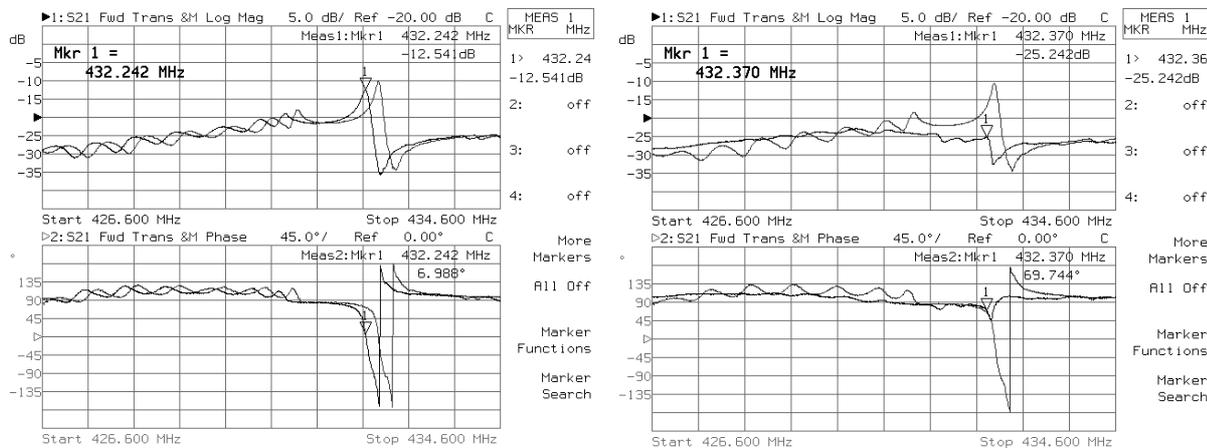


Abb. 19: Frequenz und Phasenlage eines SAW-Bauelements, die mit dem Marker gekennzeichneten Kurven zeigen den Verlauf nach der Beschichtung.

Im linken Bild ist der Frequenz- und Phasenverlauf für eine gute Beschichtung zu sehen. Die Resonanzfrequenzverschiebung erfolgt mit geringer Dämpfungszunahme und optimaler Phasenlage. Das rechte Bild zeigt den Verlauf für eine unbrauchbare Beschichtung. Die Dämpfung ist bei einer vergleichbar großen Resonanzfrequenzänderung so groß, dass die Schwingung fast zusammengebrochen ist.

### 4.5 Elektrospray-Verfahren

Das Elektrospray-Verfahren ist eine hydrodynamische Zerstäubungsmethode, wie sie seit Jahren erfolgreich in der Massenspektroskopie eingesetzt wird. In der hier vorgestellten Modifikation dieses Verfahrens (vgl. Abb. 20) wird die aufzutragende Substanz zuerst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Als Lösemittel sind alle flüssigen organischen Substanzen geeignet, die sich elektrisch polarisieren lassen. Wie in Abbildung 20 gezeigt, wird die Lösung aus einer Hamilton-Spritze mit 1  $\mu$ l Fassungsvermögen mittels eines Schrittmotors herausgedrückt. Zwischen dem Flüssigkeitstropfen, der sich an der Spitze der Spritzenkapillare bildet und der ca. 10 cm entfernten Goldelektrode eines Schwingquarzes wird eine Hochspannung von 2,5 bis 3,5 kV angelegt. In diesem elektrischen Feld wird der Tropfen hydrodynamisch in einen feinen Nebel zerrissen und auf die Elektrode des Quarzes beschleunigt. Dort scheidet sich die Substanz als gleichmäßiger Film auf der Elektrodenoberfläche ab.

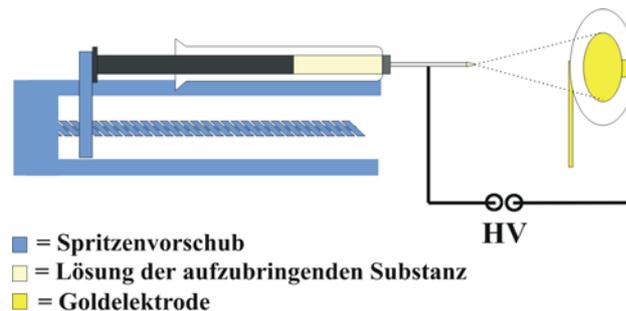


Abb. 20: Schema der Elektrospray-Apparatur.

Da der Spraykegel auf die Elektrode des Quarzes fokussiert ist - die Tröpfchen im Spray-Nebel folgen den elektrischen Feldlinien - wird nur diese mit der Substanz belegt. Das Verfahren arbeitet deshalb sehr ökonomisch mit kleinsten Mengen an Substanz.

Auch bei diesem Verfahren wird die Reproduzierbarkeit der Beschichtung von einigen Parametern bestimmt:

- Lösungsmittel:

Es muss elektrisch polarisierbar sein, die Substanz gut lösen und einen geeignet hohen Dampfdruck aufweisen. Auch bei diesem Verfahren wirkt sich sowohl zu rasches als auch zu langsames Verdunsten des Lösungsmittel nachteilig auf die Schichtbildung aus.

- Durchmesser der Spritzenkapillare:

Allgemein ist ein kleiner Durchmesser günstiger für die Ausbildung eines homogenen Spraykegels, die Viskosität der Lösung bedingt letztendlich den minimal wählbaren Durchmesser.

- Abstand von Spritzen spitze zur Substratoberfläche:

Der Abstand darf nicht zu groß gewählt werden, da sonst zu viel Substanz nicht mehr am Target ankommt. Ein zu kleiner Abstand bewirkt, dass noch zu viel Lösungsmittel auf der Substratoberfläche ankommt und die Schicht dadurch anlöst und undefiniert verwischt.

- Winkel zwischen Spritzenkapillare und Substratoberfläche:

Die Spritzenkapillare in einen bestimmten Winkel zur Substratoberfläche zu platzieren bringt den Vorteil, dass zu grosse Substanztropfen aufgrund ihrer Masse am Substrat vorbeifliegen, wodurch eine homogenere Beschichtung entstehen kann.

- Konzentration der Lösung:

Wie beim Air-Brush-Verfahren gilt auch hier je konzentrierter die Lösung ist, umso größer sind die Substanztropfen, die auf die Oberfläche treffen und desto unebener wird die Beschichtung. Sehr verdünnte Lösungen ergeben homogenere Schichten, da die Substanztropfen kleiner werden. Die Beschichtungszeit nimmt mit stark verdünnten Lösungen zu.

- Vorschubgeschwindigkeit:

Die Vorschubgeschwindigkeit muss anhand der vorher diskutierten Faktoren gewählt werden. Sie darf nicht zu groß gewählt werden, da sich sonst zu große Substanztropfen bilden, welche Inhomogenitäten innerhalb der Schicht erzeugen.

- Größe der Hochspannung:

Wie bereits erwähnt, sollte die Hochspannung zwischen 2,5 und 3,5 kV gewählt werden, um optimale Spraykegel erzeugen zu können. Der genaue Wert hängt stark von den vorher diskutierten Parametern ab.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist eine Schichtdickenbestimmung während der Beschichtung von Schwingquarzen. Eine geeignete Elektronik ermöglicht das Bestimmen der Resonanzfrequenz während der Beschichtung. Allerdings sind auch bei diesem Verfahren oft mehrere Versuche nötig, um die oben genannten Parameter optimal einstellen zu können.

Ein Nachteil dieser Form des Elektrospray-Verfahrens ist, dass sich SAW-Elemente nicht so einfach beschichten lassen wie QMB-Bauteile. Da SAW-Elemente im Gegensatz zu QMB-Elementen keine durchgängige Elektrodenfläche aufweisen, entstehen bei gleicher Schaltung sehr hohe Feldstärken an den Kontaktstellen der Bonddrähte, bei gleichzeitiger Feldfreiheit zwischen Sende- und Empfangs-IDT. Entsprechende Versuche ergaben nur unbefriedigende Beschichtungen, wie in Abbildung 21 zu sehen ist.

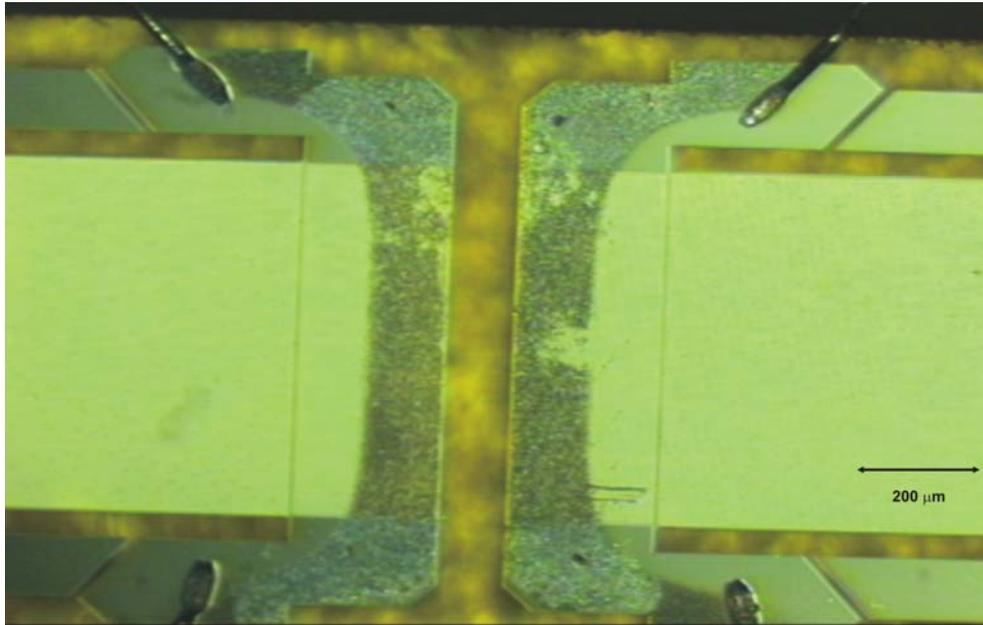


Abb. 21: SAW-Element nach Beschichtung mit dem Elektrospray-Verfahren.

Die Beschichtung von SAW-Elementen mit dem Elektrospray-Verfahren ist nur in einer abgewandelten Form möglich. Das Verfahren wurde von L. Wächter entwickelt und ermöglicht das Beschichten von nicht leitenden Oberflächen mithilfe des Elektrospray-Verfahrens [52].

Im Elektrospray-Verfahren werden hohe Spannungen verwendet. Das bedeutet eine Beanspruchung der aufgetragenen Moleküle. MALDI-TOF- (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight) Massenspektroskopie Untersuchungen haben gezeigt, dass die Beschichtung mit dem Elektrospray-Verfahren generell zu keiner Veränderung der Wirtsubstanz führt [50].

### 5 Einflussgrößen auf das Messsignal

Ein bedeutender Vorteil akustischer Mikrosensoren besteht darin, dass das Sensorsignal allein auf Basis der Massebelegung auf der Substratoberfläche erzeugt werden kann. Sensoren, die mit einer sensoraktiven Schicht beschichtet sind, erzeugen so ein Messsignal durch die Zunahme an Masse des Analyten, der sich in der Schicht einlagert. Um mit dieser einfachen Beschreibung arbeiten zu können, ist es nötig, die möglichen Einflüsse von weiteren physikalischen Größen zu diskutieren, um deren Einfluss bei Messungen ausschließen bzw. berücksichtigen zu können. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle lassen sich formal in folgender Differentialgleichung zusammenfassen [53]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p + \frac{\partial v}{\partial \sigma_{OF}} \Delta \sigma_{OF} + \frac{\partial v}{\partial C_{OF}} \Delta C_{OF} + \frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial G^*} \Delta G^* \right) \quad (5.1)$$

T : Temperatur [K]

p : Druck der Gasphase der wellenführenden Schicht [Pa]

$\sigma_{OF}$  : Oberflächenleitfähigkeit der wellenführenden Schicht [S]

$C_{OF}$  : Oberflächenkapazität der wellenführenden Schicht [F/m]

$\Delta m$  : Massebelegung der wellenführenden Schicht [kg/m<sup>2</sup>]

$G^*$  : komplexer Scher-Modul der wellenführenden Schicht [Pa]

#### 5.1 Temperatur

Eine Temperaturänderung bewirkt eine Änderung der elastischen Konstanten des piezoelektrischen Substrats und damit eine Beeinflussung der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle. Die genaue Temperaturabhängigkeit ist vom Substratmaterial und der Art des Kristallschnitts abhängig (vgl. Kap. 2.2.1). Für Quarzkristalle ergibt sich abhängig vom Schnitt folgende Temperaturabhängigkeit (vgl. Gl. (2.1)):

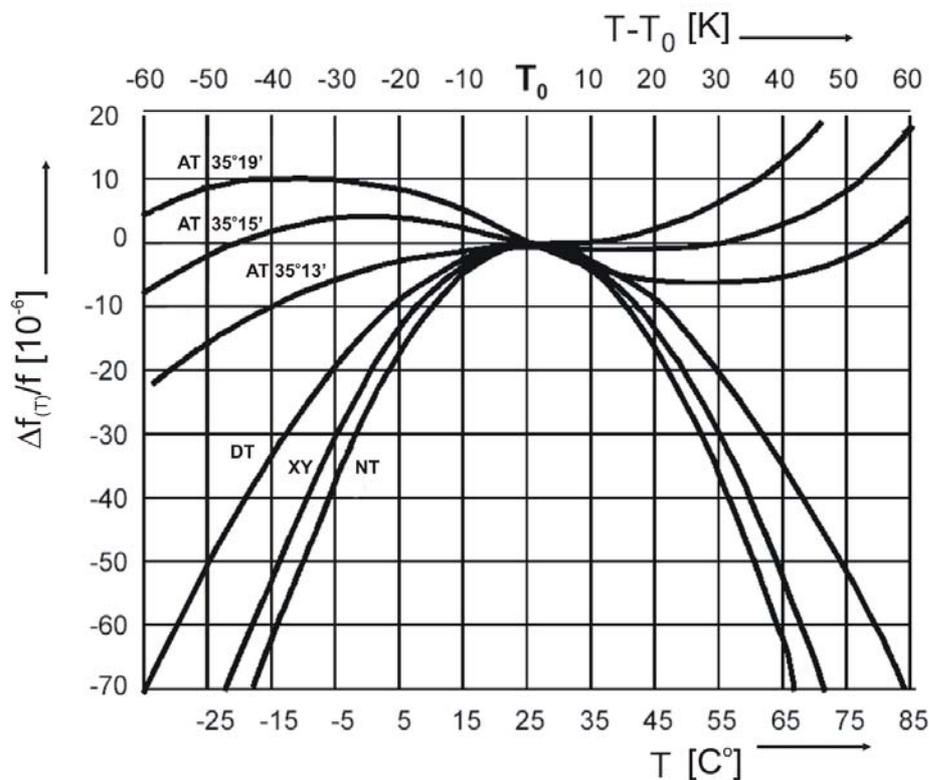


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung von Schwingquarzen aus piezoelektrischen Substraten für verschiedene Quarzkristallschnitte,  $T_0 = 25^{\circ}\text{C}$  [11].

Um den Temperatureinfluss zu minimieren, werden möglichst temperaturunabhängige Kristallschnitte als piezoelektrisches Substrat eingesetzt. Dies lässt sich erreichen, indem man Kristallschnitte wählt, die in der in Abbildung 22 gezeigten Funktion im gewünschten Temperaturbereich ein Extremum (Wendepunkt) aufweisen. Für Messungen im Bereich von  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  ist somit ein AT-Schnitt ( $35^{\circ}13'$ ) bestens geeignet. Für diesen Temperaturbereich ändern sich die piezoelektrischen Eigenschaften des Substrats nicht wesentlich mit der Temperatur.

## 5.2 Druck

Der Druck einer an die wellenführende Schicht angrenzende Gasphase beeinflusst die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle. Bei hinreichend kleinen Druckänderungen ist die dadurch bewirkte Änderung der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle proportional der Druckänderung.

$$\frac{dv}{v_0} = -e \left( \frac{dp}{p_0} \right) \quad (5.2)$$

e : Proportionalitätskonstante

dp : Druckänderung [Pa]

p<sub>0</sub> : Druck vor der Druckänderung [Pa]

Die Proportionalitätskonstante e wird durch die Art des piezoelektrischen Substrates und der Art der Oberflächenwelle bestimmt, sie ist unabhängig vom Molekulargewicht des Gases [54]. Für den Messbetrieb muss gewährleistet werden, dass Druckänderungen durch Durchflussschwankungen der die Messkammer durchströmenden Spül- und Messgasströme möglichst gering sind. Ferner muss die Durchflussgeschwindigkeit der durchströmenden Gasströme dem Messkammervolumen angepasst werden, da ansonsten der Wärmetransport zwischen der Oberfläche der wellenführenden Schicht und der angrenzenden Gasphase beeinflusst werden kann. Durch die in Kapitel 5.1 beschriebene Temperaturabhängigkeit kann so ebenfalls eine Störung des Messsignals entstehen.

### 5.3 Oberflächenleitfähigkeit und Oberflächenkapazität

Die Diskussion des Einflusses der Oberflächenleitfähigkeit und der Oberflächenkapazität auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle ist nicht trivial und erfordert einige Überlegungen. Wie schon in Kapitel 2.3.1 beschrieben werden Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten von elektrischen Feldern begleitet. Änderungen der Oberflächenleitfähigkeit oder der Oberflächenkapazität wirken sich auf das elektrische Feld aus und beeinflussen so die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle. Kapazität und Leitfähigkeit des akustischen Mikrosensors selbst sind jeweils konstant. Veränderungen kommen nur durch die elektrischen Eigenschaften der Beschichtung, des angrenzenden Mediums und den Wechselwirkungen zwischen Analyt und Beschichtung zustande. Für hinreichend dünne Beschichtungen und nicht zu hohe Analytkonzentrationen sind die Frequenzänderungen aufgrund von Leitfähigkeits- oder Kapazitätsänderungen vernachlässigbar klein. Arbeiten zur Oberflächenleitfähigkeit [55] [56] und Oberflächenkapazität [57] [58] zeigen, wie diese

Effekte zu messtechnischen Zwecken genutzt werden können. Eine weiterführende genauere Diskussion würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen.

### 5.4 Viskoelastizität

Die auf akustische Sensoren aufgebrachten Beschichtungen bestehen wie in Kapitel 3.1 beschrieben in der Regel aus polymeren oder makromolekularen Substanzen. Diese Substanzen zeigen viskoelastisches Verhalten, welches die Geschwindigkeit von Oberflächenwellen maßgeblich beeinflussen kann. Viskoelastisch bedeutet dies, dass diese Materialien elastische und viskose Eigenschaften besitzen. Wird ein solches viskoelastisches Material mechanischen Spannungen ausgesetzt, so wird es in einem bestimmten Maß elastisch deformiert und fließt in einem bestimmten Maß viskos, um so die mechanische Spannung abbauen zu können. Viskoelastische Materialien speichern also mechanische Energie und wandeln sie in andere Energieformen um, z.B. in Wärme. Eine akustische Oberflächenwelle koppelt an die Beschichtung an und erzeugt so eine hochfrequente Deformation der Beschichtung.

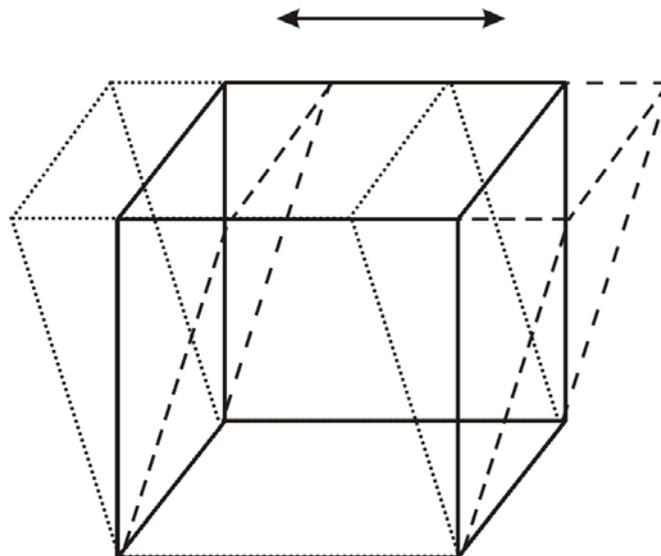


Abb. 23: Schematische Darstellung der Scher-Deformation eines Körpers.

Um die viskoelastischen Materialeigenschaften in geeigneter Form darzustellen, wählt man einen komplexen Elastizitätsmodul. Wie in Abbildung 23 gezeigt, unterliegen die sensoraktiven Schichten auf akustischen Sensoren durch die Schwingungsanregung von einer Seite einer Scher-Deformation, die üblicherweise mit Hilfe eines komplexen Schermoduls  $G^*$  beschrieben wird:

$$G^* = G' + iG'' \quad (5.3)$$

Der Realteil des Schermoduls  $G'$  repräsentiert die Komponente, bei der Spannung und Deformation in Phase sind und wird als Speichermodul bezeichnet. Der Imaginärteil des Schermoduls  $G''$  wird als Verlustmodul bezeichnet und repräsentiert die Komponente, bei der Spannung und Deformation  $90^\circ$  phasenverschoben sind.

Der Einfluss des komplexen Schermoduls  $G^*$  auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit akustischer Oberflächenwellen kann mathematisch-physikalisch diskutiert werden [59]. Dies übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Eine Erklärung kann aus molekularer Sicht gegeben werden, die für die Problemstellung aus sensorischer Sicht völlig ausreichend ist.

Die dynamischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe hängen aus molekularer Sicht mit der segmentalen Beweglichkeit zusammen. Nach der Deformation eines viskoelastischen Materials versuchen die Kettensegmente wieder in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Diese Relaxation lässt sich mit einer für die viskoelastischen Substanz charakteristischen Relaxationszeit  $\tau$  [s] beschreiben. Auf die hochfrequente Störung des Gleichgewichtszustandes des viskoelastischen Materials durch die akustische Welle mit der Frequenz  $f$  [ $s^{-1}$ ] versucht das Material mit lokalen Änderungen seiner Konformation zu reagieren. Entscheidend für den Einfluss der viskoelastischen Schicht auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle ist damit das Verhältnis zwischen der Periodendauer der Oszillation und der Relaxationszeit. Prinzipiell kann man nun vier Regionen mit sehr unterschiedlichen Materialeigenschaften unterscheiden: Den Glaszustand, den Übergangszustand, den gummielastischen Zustand und den viskosen Zustand.

Im Glaszustand kann man den Körper als starr bezeichnen. Molekulare Umordnungen größerer Einheiten des Makromoleküls sind stark eingeschränkt, die Relaxation ist eingefroren. Konformationsänderungen im Glaszustand erfolgen auf einem sehr hohen

energetischen Niveau und erfordern ein kooperatives Verhalten einer großen Anzahl an Segmenten, daher laufen sie ausgesprochen langsam ab [60]. Es gilt  $\tau \gg 1$ , d.h. die Relaxation ist zu langsam, um den durch die hochfrequente akustische Welle induzierten Spannungszustand abzubauen. Der Einfluss des komplexen Schermoduls  $G^*$  auf die Geschwindigkeit der akustischen Welle ist somit vernachlässigbar.

Im Übergangszustand ist die Beweglichkeit der Kettensegmente gegenüber dem Glaszustand erhöht. Man spricht daher auch von Glasübergangsbereich. Kettensegmente können sich zunehmend schneller in energetisch günstigen Konformationen anordnen. Die Relaxationszeiten sind gegenüber dem Glaszustand deutlich kleiner. Es gilt  $\tau \approx 1$ , d.h. die akustische Energie kann sehr effektiv durch die Aktivierung der Relaxationsvorgänge abgebaut werden. Die akustische Welle wird unter diesen Bedingungen in der sensoraktiven Schicht stark gedämpft und damit ihre Geschwindigkeit stark beeinflusst.

Im gummielastischen Zustand besitzen die Kettensegmente eine sehr hohe Beweglichkeit, Deformationen laufen auf niedrigem energetischen Niveau ab, da schon durch Umordnung nur weniger Kettensegmente eine energetisch günstige Konformation realisiert werden kann. Es gilt  $\tau \ll 1$ , d.h. die Dämpfung der akustischen Welle wird noch stärker, und die sensoraktive Schicht erfüllt nicht mehr die von Sauerbrey geforderten Voraussetzungen für die Mikrowägung mit akustischen Sensoren.

Der viskose Zustand ist für sensorische Anwendungen gänzlich ungeeignet, da das Material zerfließt.

Erstrebenswert für den Einsatz eines akustischen Bauelementes als Chemosensor ist eine glasartige und möglichst dünne Beschichtung. Bei sehr geringen Schichtdicken sind viskoelastische Effekte vernachlässigbar. Man spricht in diesem Zusammenhang von akustisch dünnen und akustisch dicken Schichten [61]. Bei akustisch dünnen Schichten ist die Phasenverschiebung gering, d.h. die Schicht schwingt annähernd in Phase mit der Oberflächenwelle. Für QMB-Sensoren ist das identisch mit dem gravimetrischen Regime; die von Sauerbrey geforderten Bedingungen sind erfüllt und viskoelastische Effekte sind vernachlässigbar. Bei SAW-Sensoren sind selbst bei akustisch dünnen Schichten wegen der Art der Wellenausbreitung viskoelastische Effekte nicht immer vernachlässigbar. Selbst wenn sich die Beschichtung bzgl. der akustischen Welle glasartig verhält, können SAW-Sensoren nicht streng gravimetrisch arbeiten [62]. Untersuchungen haben gezeigt, dass viskoelastische

Beiträge im für Sensoranwendungen interessanten Bereich die gleiche Auswirkung haben wie reine Masseneffekte. Der viskoelastische Effekt verstärkt den Masseneffekt und damit die Massensensitivität [63]. Ist die Massenzunahme durch Analytadsorption gegenüber der Masse der sensoraktiven Schicht klein und ändern sich die Materialeigenschaften der Schicht infolge der Analytadsorption nicht, was in normalen Sensoranwendungen der Fall ist, so ist der viskoelastische Beitrag zur Frequenzänderung konstant. Frequenzverschiebungen lassen sich also auf reine Masseneffekte reduzieren.

### 5.5 Massebelegung

Für akustisch dünne Schichten reduziert sich der Sensoreffekt auf einen Masseneffekt. Dieser lässt sich für QMB-Sensoren nach Sauerbrey, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, durch Gleichung (2.8) ausdrücken. Für SAW-Sensoren ist die Beschreibung etwas aufwändiger, da der viskoelastische Beitrag mit einbezogen werden muss. Mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{df}{f_0} = \frac{dv}{v_0} \quad (5.4)$$

- $f_0$  : Resonanzfrequenz des ungestörten Resonators [Hz]
- $df$  : Frequenzänderung [Hz]
- $v_0$  : Geschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle [m/s]
- $dv$  : Geschwindigkeitsänderung [m/s]

und der Gleichung zur Berechnung des Einflusses von akustisch dünnen Polymerfilmen auf die Dämpfung und die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle [61]

$$\frac{dv}{v_0} = -\omega_0 h \left[ (c_1 + c_2 + c_3) \rho - \frac{(c_1 + 4c_3)}{v_0^2} G' \right], \quad (5.5)$$

- $\omega_0$  : Resonanzfrequenz des ungestörten Resonators [Hz]
- $h$  : Höhe der Beschichtung [m]
- $\rho$  : Dichte der Beschichtung [kg/m<sup>3</sup>]
- $G'$  : elastischer Speichermodul [Pa]
- $c_1, c_2, c_3$  : Kopplungsparameter Oberflächenwelle-Fremdschicht [m<sup>2</sup>s/kg]

ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (5.4) in Gleichung (5.5) mit  $k_i = 2\pi c_i$ ,  $(k_1+k_2+k_3) = k'$  und  $(k_1+4k_3) = k''$ :

$$\Delta f = -f_0^2 \Delta(\rho h) k' - f_0^2 h \frac{k''}{v_0^2} G' . \quad (5.6)$$

$\Delta f$  : Frequenzänderung [Hz]

$f_0$  : Resonanzfrequenz [Hz]

$\rho$  : Dichte der Beschichtung [kg/m<sup>3</sup>]

$h$  : Höhe der Beschichtung [m]

$k'$  : Kopplungsparameter Oberflächenwelle - Beschichtung [m<sup>2</sup>/kg]

$k''$  : Kopplungsparameter Oberflächenwelle - Beschichtung [m<sup>2</sup>/kg]

$v_0$  : Geschwindigkeit der Oberflächenwelle [m/s]

$G'$  : elastischer Speichermodul [Pa]

Der komplexer Schermodul  $G^*$  wird unter den bei Gleichung (5.5) angenommenen Bedingungen einer ideal-elastischen Beschichtung real, da der Verlustmodul  $G''$  gleich Null wird (vgl. Gl. (5.3)). Unter diesen Voraussetzungen ist eine Berechnung mit dem elastischen Speichermodul  $G'$  zulässig.

Mit Hilfe von Gleichung (2.6) ergibt sich:

$$\Delta f = -f_0^2 M_F k' - f_0^2 h \frac{k''}{v_0^2} G' . \quad (5.7)$$

$M_F$  : Massendichte [kg/m<sup>2</sup>]

In dieser Gleichung erkennt man leicht, was in Kapitel 5.4 beschrieben wurde. Ist der viskoelastische Effekt vernachlässigbar klein, also  $G'' \approx 0$ , ergibt sich die gleiche Proportionalität von Frequenz- und Massenänderung wie von Sauerbrey für QMB-Sensoren beschrieben. Ist  $G'' \geq 0$ , erhält man eine Erhöhung der Frequenzänderung, die allerdings unabhängig von der Massenänderung und damit konstant ist, sofern sich die viskoelastischen Eigenschaften der sensoraktiven Schicht während der Masseneinlagerung nicht ändern.

## **Einflussgrößen auf das Messsignal**

---

Vereinfacht zusammengefasst gilt also für die Massensensitivität  $\Delta f/\Delta m$  eines Oberflächenwellen-Bauelements:

$$\frac{\Delta f}{\Delta m} \sim f_0^2. \quad (5.8)$$

Dieses Verhältnis beschreibt den Zusammenhang zwischen der initial schwingenden Masse und der akkumulierten Masse des Sensors.

# 6 Wechselwirkungen zwischen Analyt und Sensorbeschichtung

Die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Sensorbeschichtung können auf verschiedene Weise beschrieben werden. Grundlegend verteilt sich ein Analyt im Gasraum über der Sensorbeschichtung nach thermodynamischen Gesetzen gleichmäßig. Es kommt zu Adsorption an der Oberfläche, Diffusion ins Volumen und Absorption im Volumen. Neben den rein thermodynamischen Aspekten kommen in der Sensorik noch spezifische Wechselwirkungen zwischen Analyt und Beschichtung hinzu. Durch die geschickte Auswahl von bestimmten Molekülen als Beschichtungsmaterial erreicht man selektive Einlagerungen von bestimmten Analytmolekülen, die besonders durch Wasserstoffbrückenbindungen und sterischen Funktionen (z.B. Kavitäten in den Molekülen) bestimmt werden.

## 6.1 Adsorptionsisothermen

Mit Adsorption wird die Anlagerung von Gas- oder Flüssigkeitsteilchen an festen Oberflächen bezeichnet. Den umgekehrten Vorgang, dass angelagerte Gas- oder Flüssigkeitsteilchen eine feste Oberfläche verlassen, bezeichnet man mit Desorption. Die zu adsorbierenden Gasmoleküle werden als Adsorptiv, der Feststoff als Adsorbens und die auf dem Feststoff gebildete, adsorbierte Phase als Adsorbat bezeichnet.

Die bekanntesten Modelle zur Beschreibung der isothermen Adsorption an festen Oberflächen sind die Langmuir-Isotherme [64] und die BET-Isotherme (Brunauer, Emmet und Teller) [64], die beide auf einem kinetischen Ansatz beruhen. Beide Modelle verbieten die Migration des Adsorbens auf der Oberfläche [65]. Das Langmuir-Modell verbietet weiterhin eine Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander und setzt voraus, dass alle Adsorptionsplätze gleichartig sind. Maximale Adsorption ist erreicht, wenn eine monomolekulare Schicht des Adsorbats auf der Oberfläche des Adsorbens gebildet ist. Im BET-Modell sind Wechselwirkungen zwischen den Adsorbat-Teilchen zugelassen, so dass sich zusätzlich zu einer Monolage weitere Lagen an Adsorbat auf der Oberfläche bilden können.

Der kinetische Ansatz für das Langmuir-Modell geht von zwei konkurrierenden Prozessen aus, der Adsorption, durch die Adsorptionsgeschwindigkeit  $v_{\text{ads}}$  (vgl. Gl. (6.1)) und der

Desorption, durch die Desorptionsgeschwindigkeit  $v_{des}$  (vgl. Gl. (6.2)) beschrieben. Die Adsorptionsgeschwindigkeit  $v_{ads}$  ist proportional zur Anzahl freier Adsorptionsplätze  $(1-\Theta)$  bezogen auf die Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze und der Analytkonzentration  $c$  in der Gasphase. Der Proportionalitätsfaktor ist die Adsorptionskonstante  $k_A$ . Die Adsorptionskonstante enthält die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Adsorption, so dass der Betrag dieser Energie aus den Isothermenmessungen berechnet werden kann. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum Anteil der besetzten Adsorptionsplätze  $\Theta$ . Der Proportionalitätsfaktor ist die Desorptionskonstante  $k_D$ , in der die Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_D$  enthalten ist. Es gilt:

$$v_{ads} = k_A c (1 - \Theta) \quad \text{mit} \quad k_A \propto e^{\frac{E_A}{k_B T}}, \quad (6.1)$$

$$v_{des} = k_D \Theta \quad \text{mit} \quad k_D \propto e^{\frac{E_D}{k_B T}}. \quad (6.2)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht für eine konstante Temperatur  $T$  ist die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich der Desorptionsgeschwindigkeit,  $v_{ads} = v_{des}$ . Mit  $k_A/k_D = k$  (Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $k$ ) ergibt sich die Langmuir-Isotherme als Funktion des Bedeckungsgrades  $\Theta$  von der Konzentration  $c$ :

$$\Theta = \frac{kc}{1 + kc}. \quad (6.3)$$

Für den Fall kleiner Analytgaskonzentrationen ( $kc \ll 1$ ) kann die Langmuir-Isotherme näherungsweise durch eine lineare Funktion  $\Theta = kc$  beschrieben werden. Für den Fall eines sehr kleinen Wertes von  $k$  gilt diese Linearisierung auch in einem größeren Konzentrationsbereich.

Die BET-Isotherme ist ein leistungsfähigeres Modell als die Langmuir-Isotherme, da sie auch mehrschichtige Adsorption und in Abhängigkeit von der Porenstruktur des Adsorbens Kapillarkondensation beschreiben kann.

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{cx}{(1-x)[1-(1-c)x]} \quad (6.4)$$

$V$  : Gesamtvolumen der adsorbierten Schicht [ $\text{m}^3$ ]

$V_{\text{mono}}$  : Volumen einer Monolage [ $\text{m}^3$ ]

$x = p/p^\circ$

$p$  : Dampfdruck einer Monolage [Pa]

$p^\circ$  : Dampfdruck über einer mehr als eine Monolage dicken Schicht [Pa]

$c$  : empirische Konstante

In Abbildung 24 ist die BET-Isotherme für verschiedene Werte von  $c$  dargestellt.

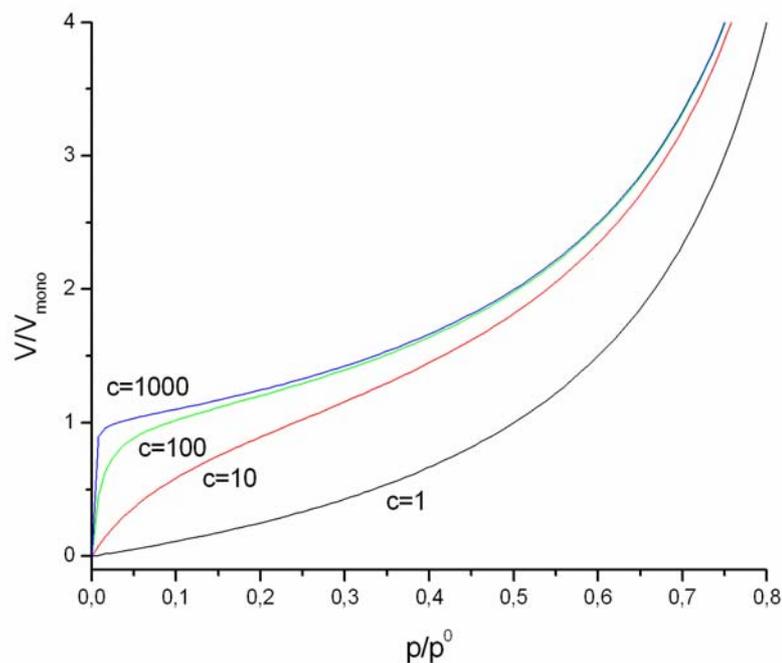


Abb. 24: BET-Isothermen für verschieden Werte von  $c$ .

Für den Fall, dass  $c = 1000$  oder  $c = 100$  entspricht der Verlauf bis zum Wendepunkt einer Langmuir-Isotherme. Für  $c = 1$  beschreibt die BET-Isotherme das Entstehen einer mehrschichtigen Adsorbatphase. Die Anwesenheit einer Adsorbatphase erleichtert weitere Adsorption, und es ergibt sich eine Isothermenform, die durch  $c = 10$  beschrieben wird.

### 6.2 Wirt-Gast-Wechselwirkungen

Die aus der supramolekularen Chemie bekannten „Wirt-Gast-Beziehungen“ werden zum Nachweis chemischer und biochemischer Analyten in der Sensorik genutzt. Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül beruhen auf schwachen zwischenmolekularen Kräften, die ergänzt durch die sterische bevorzugte Anlagerung des Gastes im Hohlraum des Wirtes einen hohen Selektivitätsgewinn zur Folge haben. Einfache Wirtmoleküle dienen als Modellrezeptoren, um die Funktionalität des Gesamtsystems zu zeigen. Neben den nichtstöchiometrischen Einschlussverbindungen (Clathrate) sind vor allem die stöchiometrischen Wechselwirkungen niedermolekularer Verbindungen mit makrocyclischen Wirtmolekülen (Cavitanden, Cyclodextrine, Calixarene, Lactammakrozyklen, Dendrimere etc.) seit Ende der 70er Jahre intensiv untersucht worden [66].

Um eine sensoraktive Schicht erfolgreich optimieren zu können, ist es notwendig, die an den potentiellen Absorptionsplätzen vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen Analytmolekül (Gast) und Adsorptionsplatz (Wirt) gezielt, d.h. spezifisch zu modifizieren. Die Wechselwirkung sollten im Idealfall sowohl in ihrer Art als auch in ihrer Stärke gezielt modifizierbar sein.

Der molekularen Erkennung kommt dabei eine Schlüsselrolle zu. Sie ist von besonderer Bedeutung in der Biochemie. Fast alle biochemischen Prozesse werden durch hochspezifische molekulare Wechselwirkungen ausgelöst. Antigen-Antikörper-Reaktion, die Spaltung von Peptiden durch Endo- und Exopeptidasen, die Spaltung von RNA und DNA durch Nukleasen und die Spaltung von Polysacchariden durch  $\alpha$ -Amylasen sind nur einige Beispiele für hochspezifische, molekulare Erkennung und Wechselwirkung in biochemischen Reaktionen [67].

Das Prinzip dieser Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist relativ einfach: Ein Molekül, der Gast, bildet selektiv mit einem Wirtmolekül (etwa mit einem anderen Molekül, einem Biopolymer, einer Bindungsstelle auf einem Katalysator etc.) einen Komplex. Die selektive Assoziation von Wirt und Gast wird dabei durch schwache Wechselwirkungen (H-Brücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, etc.) bewirkt. Damit schwache Wechselwirkungen überhaupt zum Tragen kommen können, müssen die „Oberflächenatome“ von Wirt- und Gastmolekül in unmittelbare Nachbarschaft treten. Dies ist nur möglich, wenn die repulsiven

Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dies nicht verhindern. Atomare Zentren aus unterschiedlichen Molekülen können nur dann in eine attraktive Wechselwirkung treten, wenn die Kontaktflächen der molekularen Partner weitgehend zueinander komplementär sind. Dieser Typ der molekularen Erkennung wird gerne durch das Schlüssel-Schloss-Modell beschrieben, welches erstmals von Emil Fischer 1894 erwähnt wurde [68].

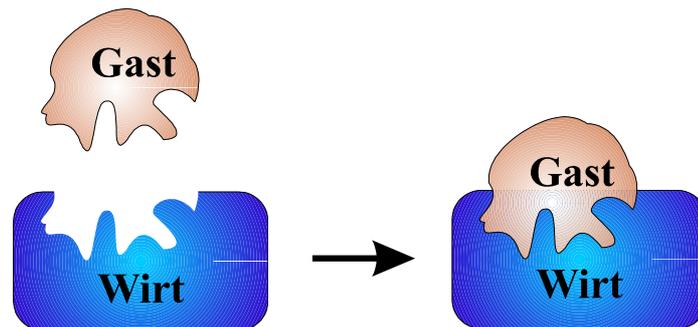


Abb. 25: Schematische Darstellung der Wirt-Gast-Wechselwirkung, Schlüssel-Schloss-Modell.

Für den Sensoriker stellt sich die Aufgabe, aus einem schier unerschöpflichen Pool an Wirtsubstanzen die zum Nachweis eines bestimmten Analyten bestgeeignetsten Wirte herauszufischen. Gelingt es, genügend präzise theoretische Berechnungen der Struktur von Wirtsubstanzen durchzuführen, ist es möglich herauszufinden, welche Analytmoleküle nach dem Schlüssel-Schloss-Modell hohe Selektivität erwarten lassen. Auch das umgekehrte Vorgehen ist möglich, d.h. man berechnet zu einem vorgegeben Analyten eine passende Wirtstruktur. Trotzdem ist es immer nötig, in sogenannten „screenings“ viele unterschiedliche Wirtsubstanzen an einem Analyten oder viele verschiedene Analyten an einer Wirtsubstanz zu testen, um die tatsächliche Selektivität herauszufinden.

## 7 Versuchsanlage

In diesem Kapitel werden der Aufbau der Versuchsanlage, der Aufbau der verschiedenen Messkammern für SAW- und QMB-Sensoren und einige Details zu den Messprinzipien der verschiedenen Systeme erläutert.

### 7.1 Aufbau der Gasmischanlage

Zur Herstellung von verschiedene Analytgaskonzentrationen wird eine Anlage in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3490 [71] [72] auf Basis der Dampfdrucksättigung eingesetzt. Die Anlage arbeitet vollautomatisch und erlaubt die zeitlich beliebige oder gleichzeitige Exposition der Sensoren mit vier verschiedenen flüchtigen organischen Lösungsmitteln. Einstellbar ist dies durch die in der Anlage eingebauten Magnetventile (MV). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 31 dargestellt.

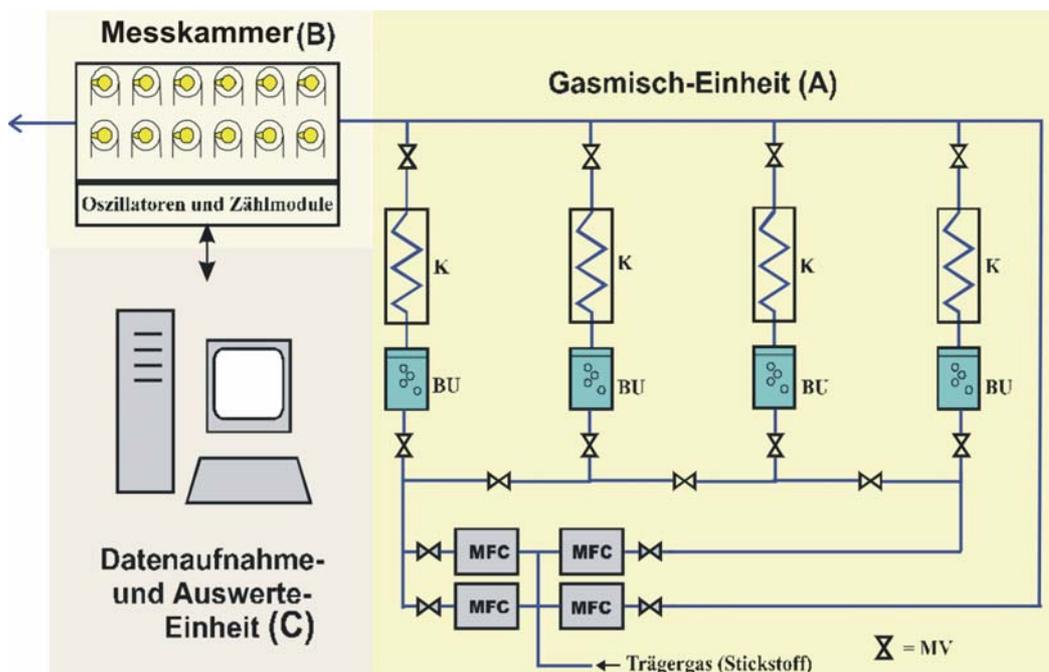


Abb. 31: Schematische Darstellung des Aufbaus der Multikomponenten-Gasmischanlage für QMB-Messungen [72].

Die Gasmisch-Einheit (A) enthält vier sogenannte „Bubblers“ (BU), in denen die jeweils eingesetzten flüchtigen Analyten von einem Stickstoffstrom mit bekanntem Fluss durchströmt werden. Dieser wird mit Hilfe der Mass-Flow-Controller (MFC) eingestellt. Der Stickstoffstrom wird dabei mit Analyt gesättigt. Im aufgesetzten Kühler (K) wird bei einer 50

definierten Temperatur, die geringer als die Bubbler-Temperatur ist, ein Teil des Analyten ausgefroren. So wird eine für diese Temperatur typische Konzentration eingestellt, die sich aus einer semiempirischen Rechnung mit Literaturdaten der Dampfdrücke [75] [77] der jeweiligen Analyten bei verschiedenen Temperaturen ergibt. Dieser Stickstoffstrom einer definierten Konzentration des Analyten lässt sich durch Mischen mit reinem Stickstoff auf eine beliebige, kleinere Konzentration einstellen.

In Abbildung 31 ist als Messkammer ein QMB-Array eingezeichnet. Um Messungen mit einem SAW-Array durchführen zu können, muss die Anlage leicht modifiziert werden. Der modifizierte Aufbau ist in Abbildung 32 dargestellt.

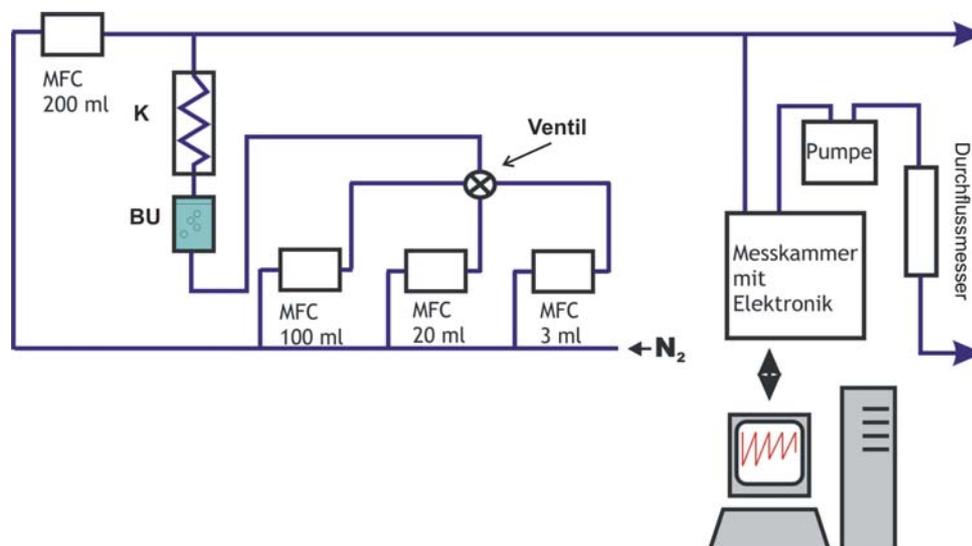


Abb. 32: Schematische Darstellung des Aufbaus der Multikomponenten-Gasmischanlage für SAW-Messungen

In dieser Modifikation ist nur noch ein Bubbler enthalten, und es wurde auf eine Magnetventilsteuering verzichtet. Zusätzlich wird der Analytgasstrom nicht mehr durch die Messkammer gedrückt, sondern mit Hilfe einer Pumpe vom Hauptgasstrom abgezweigt und durch die Messkammer gesaugt. Der Durchstrom wird so eingestellt, dass der durch die Pumpe erzeugte Fluss nie größer als der halbe Gesamtfluss ist, wodurch Fremdgasansaugung vermieden wird. Diese Modifikation ist nötig, da die empfindlichen SAW-Sensoren auf Schaltvorgänge der Magnetventile mit Signalschwankungen reagieren. Weiterhin werden die Gaswege reduziert, um entsprechend kurze Antwortzeiten der Sensoren zu erreichen. Durch das Ansaugen des Prüfgases wird das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert. Dies ist in Abbildung 33 dargestellt.

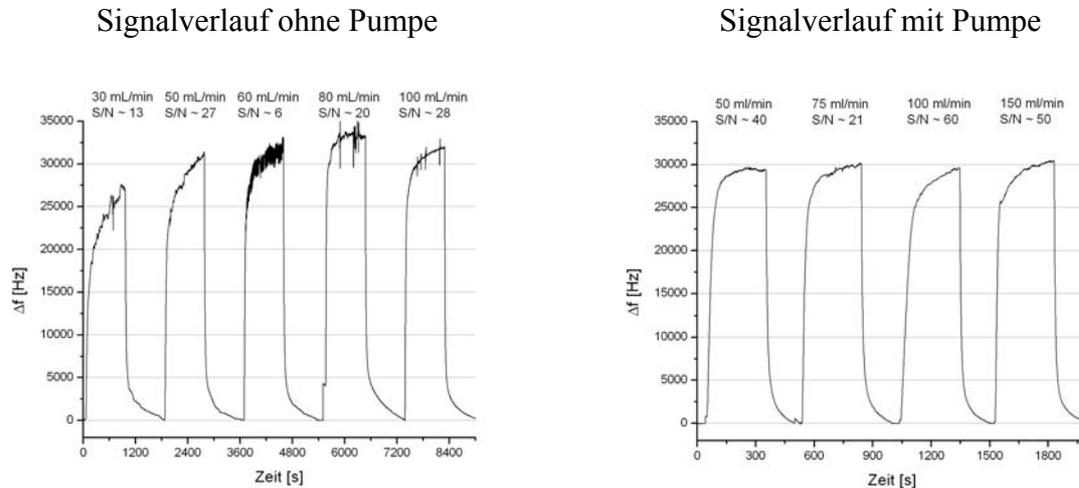


Abb. 33: Signalverläufe bei Einlagerung von Cyclohexanon auf einen mit Poly[methacrylsäurebuthylester] beschichteten Sensor, jeweils mit und ohne Pumpe bei verschiedenen Flussraten.

Beide in Abbildung 33 dargestellten Signalverläufe werden mit der in Abbildung 32 dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt, wobei bei der Aufnahme der linken Messkurve die Pumpe weggelassen und der Analytgasstrom direkt in die Messkammer geleitet wird. Die Signalverläufe zeigen, dass durch den Einsatz der Pumpe die Messzeiten von 30 Minuten auf 10 Minuten pro Analytkonzentration (inklusive Spülphase) reduziert werden können. Gleichzeitig verlaufen die Signale symmetrischer, und das Signal-Rauschverhältnis wird ungefähr um den Faktor 3 verbessert.

## 7.2 Die QMB-Messkammer

Die QMB-Messkammer ist in einem 19''-Rack untergebracht und enthält Steckplätze für 12 Einzelquarze (mit ihren Halterungen HU 49) in einer thermostatisierbaren Messkammer aus Edelstahl und einem Kammervolumen von 35 ml. Abbildung 34 zeigt eine Aufnahme dieser Messkammer.

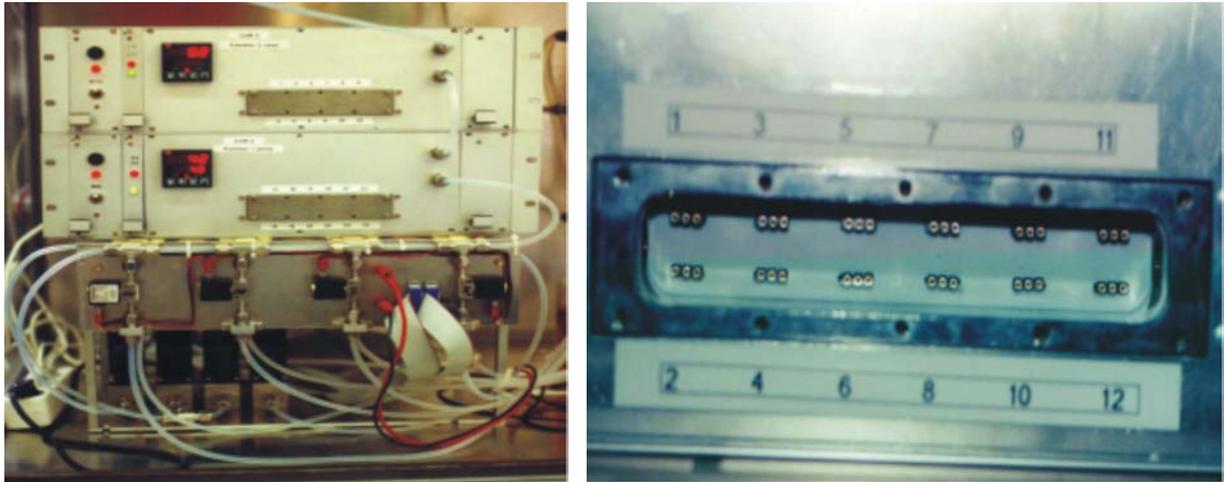


Abb. 34: Kombination zweier Messkammern mit Thermostatisierungssteuerung, rechts unbestückte, geöffnete Messkammer.

Jeder QMB-Sensor wird unabhängig über eine Oszillatorschaltung in der Messkammer zum Schwingen angeregt. Die Frequenzen aller in der Messkammer vorhandenen QMB-Sensoren werden mit zwei Sechsfach-Frequenzzählermodulen der Firma HKR Sensortechnik bestimmt und über eine RS 232-Schnittstelle an die Datenaufnahme-Einheit überspielt. Die Thermostatisierung der Messkammer erfolgt über einen selbstoptimierenden PID-Thermoregler der Firma RS Components. Dieser steuert die Temperatur der Messkammer durch zwei Heizkartuschen auf Basis von Ist-Temperaturwerten eines Ni/Cr/Ni-Thermoelementes und Sollwerten, die vom Computer vorgegeben werden. Um die Temperatur genau regeln zu können, muss die Soll-Temperatur größer als die Umgebungstemperatur sein, wodurch Messungen bei Temperaturen unter 30 °C mit dieser Messkammer nicht möglich sind.

Die Datenaufnahme- und Auswerte-Einheit (C) besteht aus einem Personalcomputer mit einer zusätzlichen Schnittstellenerweiterung RS 232. Über die auf dem Computer installierte Software Labview erfolgt die Steuerung der Magnetventile in der Gasmisch-Einheit (A) [72]. Dazu ist er mit einer 16-fach Relaykarte CIO 16 der Firma National Instruments ausgestattet. Zudem werden die von der Messkammer gesendeten Frequenzen der QMB-Sensoren in einer ASCII-Datei gespeichert. Die Mass-Flow-Controller der Firma Brooks, die zur Gasflusseinstellung in der Gasmisch-Einheit dienen, kommunizieren über einen Schnittstellenkonverter RS 232/RS 485 der Firma Phönix mit dem Computer und können ebenfalls über die Software Labview [72] gesteuert werden.

### 7.3 Die SAW-Messkammer

Bei der SAW-Messkammer handelt es sich um ein im Forschungszentrum Karlsruhe im Institut für Instrumentelle Analytik unter Leitung von Dr. M. Rapp entwickeltes integriertes Sensorsystem SAGAS [73]. Die Messkammer ist in Abbildung 35 dargestellt.



Abb. 35: SAW-Messkammer [73].

Zu anschaulichen Zwecken ist die im Sensorbetrieb verwendete Metallabdeckung durch eine Plexiglasabdeckung ausgetauscht worden. Gut zu erkennen sind die acht Sensoren sowie ein gekapselter Referenzsensor, ebenso der Ein- und Auslass für das Prüfgas. Die Messkammer hat dabei nur eine Größe von 60mm x 46mm x 17mm und ein Kammervolumen von 1 mL.

Das Ansteuern der SAW-Sensoren erfolgt ebenso wie bei der QMB-Messkammer über eine Oszillatorschaltung. Im Unterschied dazu wird zusätzlich ein gekapselter unbeschichteter Referenzsensor verwendet. Dies hat im Wesentlichen zwei Gründe. Da SAW-Sensoren bei deutlich höheren Grundfrequenzen (433 MHz) oszillieren als QMB-Sensoren (10 MHz), würde man zum direkten Auslesen der Frequenzen der einzelnen Sensoren Ultra-Hochfrequenztechnik benötigen. Diese ist aufwändig und im Vergleich zu normaler Elektronik sehr teuer. Darum wird in einem Mischer eine Differenzfrequenz zwischen SAW-Sensor und SAW-Referenzsensor erzeugt, die in einem elektronisch einfach handhabbaren Bereich von  $\leq 2$  MHz liegt. Diese Prinzip wird in Abbildung 36 schematisch gezeigt.

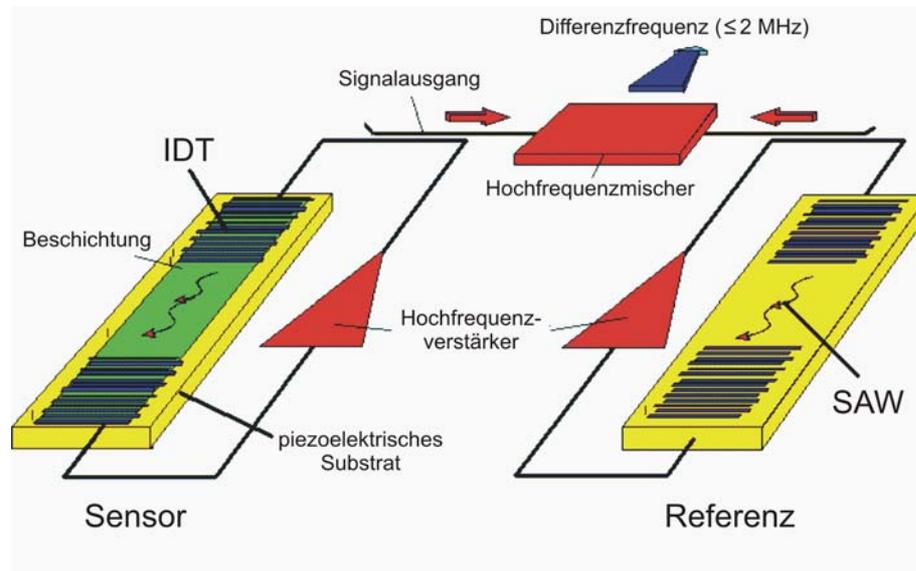


Abb. 36: Differenzfrequenzerzeugung im SAW-Sensorsystem [73].

Ein weiterer Vorteil ist die Kompensation von Temperatur- und Strömungseinflüssen auf das Messsignal. Die Messkammer wird mit einem analog geregelten Peltierelement mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  im Regelbereich von  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Die Frequenzen aller in der Messkammer vorhandenen SAW-Sensoren werden über eine RS 232-Schnittstelle an einen Computer übermittelt und mit der im Institut für Instrumentelle Analytik des FZ Karlsruhe programmierten Software SAW6\_413 als ASCII Dateien aufgezeichnet.

Bevor man mit beschichteten SAW-Sensoren Messungen durchführen kann, ist es nötig, diese vorher auf eine optimale Phasenlage zu kalibrieren. Der Oszillationspunkt eines SAW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis wird durch die frequenzabhängigen Phasenkurven des SAW-Bauelements und der Verstärkerelektronik bestimmt. Mögliche Oszillationspunkte liegen dabei an den Schnittpunkten der Phasenkurve des SAW-Bauelements mit der Phasenkurve der Oszillatorelektronik. Betreibt man den Sensor nicht bei optimaler Phasenlage, führt dies zu nicht reproduzierbaren Messergebnissen [74]. Eine Kalibrierung lässt sich so durchführen, dass eine Phasen-Frequenzkurve ohne und mit Beaufschlagung von Analyt aufgenommen und dann eine Phasenlage eingestellt wird, bei der beide Kurven parallel verlaufen und sich nicht schneiden. Diese Phaseneinstellung kann mit der im Institut für Instrumentelle Analytik des FZ Karlsruhe programmierten Software Popt1\_8 leicht durchgeführt werden.

## 8 Methoden zur Auswertung der Messdaten

### 8.1 Messdatenerfassung

Die Messdatenerfassung erfolgt softwaregesteuert mit Hilfe handelsüblicher PC's. Man erhält Daten in Form von ASCII Dateien, in denen die Resonanzfrequenz der einzelnen Sensoren in Abhängigkeit von der Messzeit enthalten sind. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software Microcal™ Origin® 6.0. Aus den Frequenzverläufen werden die Frequenzänderungen abhängig von der Analytkonzentration ermittelt und daraus Isothermen erstellt. Der lineare Anteil einer solchen Isotherme (vgl. Kap. 6.1) wird zur Bestimmung der Sensitivität eines Sensors auf einen bestimmten Analyten in dem entsprechenden Konzentrationsbereich verwendet.

### 8.2 Netzdiagramme

Die Erstellung von Netzdiagrammen ist eine einfache und übersichtliche Methode, die Messsignale eines Arrays aus mehreren Sensoren zu klassifizieren und darzustellen. Dazu wird für jeden Sensor das Signal auf einen bestimmten Analyten in einem solchen Netzdiagramm eingetragen. Der Wert des jeweiligen Sensorsignals entspricht der Steigung im linearen Bereich der Isotherme. Eine Normierung auf das größte Signal wird vorgenommen, ist aber nicht zwingend nötig; durch die Verwendung der Isothermensteigungen erhält man in beiden Fällen das gleiche Muster.

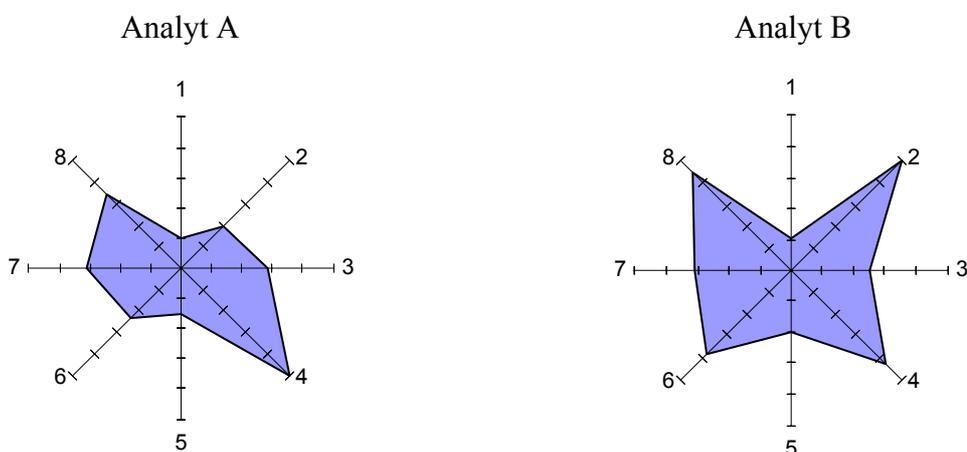


Abb. 26: Netzdiagramme eines Arrays aus acht Sensoren zwei verschiedener Analyte.

Die Auswertung solcher Netzdiagramme erfolgt visuell und ermöglicht eine schnelle Klassifizierung verschiedener Analyte.

### 8.3 Sensitivitätsanalyse

Der Einsatz von akustischen Mikrosensoren als Chemosensoren geht ursprünglich auf die hohe Sensitivität solcher Sensoren auf Massenänderungen an ihrer Oberfläche zurück (vgl. Kap. 2.2.1). Wie in Kapitel 5 erläutert wird, ist dieser Masseneffekt nicht der einzige Mechanismus, durch den eine Sensorantwort verursacht werden kann. Dennoch ist dieser Effekt in der Regel wegen seiner guten Anwendbarkeit ein geeignetes Kriterium, um verschiedene Sensorsysteme charakterisieren und vergleichen zu können. Reine gemessene Frequenzänderungen von verschiedenen Sensorsystemen vergleichen zu wollen, die aus einer Massenbelegung resultieren, macht nur wenig Sinn, selbst wenn man die gleichen Analytkonzentrationen bei gleicher Beschichtung analysiert. Ein Sensitivitätsvergleich von verschiedenen akustischen Mikrosensoren wie QMB- und SAW-Sensoren ist nur sinnvoll, wenn die den entsprechenden Sensor beschreibenden charakteristischen Größen in den Vergleich mit einbezogen werden.

Zunächst muss der Begriff der Sensitivität im Zusammenhang mit Chemosensoren erklärt werden. Es gibt zwei verschiedene Definitionen, die nicht miteinander verwechselt werden dürfen.

Die Massensensitivität  $S_m$  eines Sensors wird definiert als die inkrementale Frequenzänderung  $\Delta f$  als Sensorantwort auf eine inkrementale Massendichteänderung  $\Delta m$  an der Oberfläche des Sensors. Sie hängt nur von den spezifischen Parametern des jeweiligen akustischen Mikrosensors ab und spiegelt somit das massensensitive Potential des entsprechenden Sensors wieder. Die Massensensitivität  $S_m$  ist definiert als [5]:

$$S_m = \lim_{\Delta m \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta f}{\Delta m} \right). \quad (8.1)$$

$S_m$  : Massensensitivität [Hz cm<sup>2</sup>/μg]

$\Delta f$  : Frequenzänderung [Hz]

$\Delta m$  : Massendichteänderung [μg/cm<sup>2</sup>]

Eine sinnvolle Erweiterung ist, die Massensensitivität auf die Grundfrequenz  $f_0$  des unbeschichteten akustischen Mikrosensors zu beziehen. Damit ergibt sich die reduzierte Massensensitivität  $S_r$  zu:

$$S_r = \lim_{\Delta m \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta f / f_0}{\Delta m} \right). \quad (8.2)$$

$S_r$  : reduzierte Massensensitivität [Hz cm<sup>2</sup>/ MHz μg]

$f_0$  : Grundfrequenz des unbeschichteten Sensors [Hz]

Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten QMB-Sensoren ( $f_0 = 10$  MHz) und SAW-Sensoren ( $f_0 = 433$  MHz) ergeben sich damit folgende Massensensitivitäten (vgl. Gl.(2.8) und (5.7)):

$$S_{m,QMB} = \frac{2f_0^2}{\rho_q v_s}, \quad (8.3)$$

$$S_{r,QMB} = \frac{2f_0}{\rho_q v_q} \cdot 10^6 \frac{1}{MHz}, \quad (8.4)$$

$$S_{m,SAW} = f_0^2 (k_1 + k_2 + k_3), \quad (8.5)$$

$$S_{r,SAW} = f_0 (k_1 + k_2 + k_3) \cdot 10^6 \frac{1}{MHz}. \quad (8.6)$$

$$\rho_q = 2,65 \cdot 10^6 \text{ [}\mu\text{g/cm}^2\text{]}$$

$$v_s = 3,34 \cdot 10^5 \text{ [cm/s]}$$

$$k_1 = 3,03 \cdot 10^{-16} \text{ [cm}^2 \text{ s/}\mu\text{g]}$$

$$k_2 = 9,14 \cdot 10^{-13} \text{ [cm}^2 \text{ s/}\mu\text{g]}$$

$$k_3 = 3,98 \cdot 10^{-13} \text{ [cm}^2 \text{ s/}\mu\text{g]}$$

Die so berechneten Massensensitivitäten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Sensor	$S_m$ [Hz cm <sup>2</sup> /μg]	$S_f$ [Hz cm <sup>2</sup> / MHz μg]
QMB	0,23·10 <sup>4</sup>	20,74
SAW	24,60·10 <sup>4</sup>	568,23

Tab. 1: Massensensitivitäten der verwendeten akustischen Mikrosensoren.

Die Massensensitivität eines Sensors hängt somit von der Massendichte und der Grundfrequenz ab. Eine Erhöhung der Grundfrequenz führt zu höherer Massensensitivität. SAW-Sensoren verdanken ihre hohe Massensensitivität einer hohen Grundfrequenz. Um QMB-Sensoren massensensitiver zu gestalten, muss man die Dicke des Quarzsubstrates reduzieren, was nach Gleichung (2.2) zu einer Erhöhung der Grundfrequenz führt. Dies führt allerdings zu sehr zerbrechlichen Bauteilen, die für den sensorischen Einsatz in der Praxis ungeeignet sind.

Im Gegensatz zur Massensensitivität steht die Analytsensitivität  $S_A$ , die sich auf die chemosensorische Detektion von Analyten bezieht. Sie ist die inkrementale Frequenzänderung  $\Delta f$  als Sensorantwort auf eine inkrementale Änderung eines untersuchten Analytparameters, wie z.B. Druck oder Konzentration. Sie hängt nicht nur von den spezifischen Parametern des verwendeten Sensors, sondern vor allem vom Adsorptionsgleichgewicht (vgl. Kap. 6.1), bedingt durch die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Analyt (Gast) und sensoraktiver Schicht (Wirt) (vgl. Kap. 6.2) ab. Die Analytsensitivität entspricht der Steigung von gemessenen Isothermen und wird in dieser Arbeit definiert als:

$$S_A = \frac{d(\Delta f)}{dc} \quad (8.7)$$

$S_A$  : Analytsensitivität [Hz/ppm]

$\Delta f$  : Frequenzänderung [Hz]

$dc$  : Konzentrationsänderung [ppm]

Beim Vergleich von Massen- und Analytsensitivität wird die Limitierung der Anwendbarkeit der Massensensitivität bei praktischen Messungen deutlich. Die Massensensitivität eines Sensor beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen Frequenzänderung  $\Delta f$  und Massendichteänderung  $\Delta m$  mit der Proportionalitätskonstante  $S_m$  bzw.  $S_r$ . Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 28 verdeutlicht.

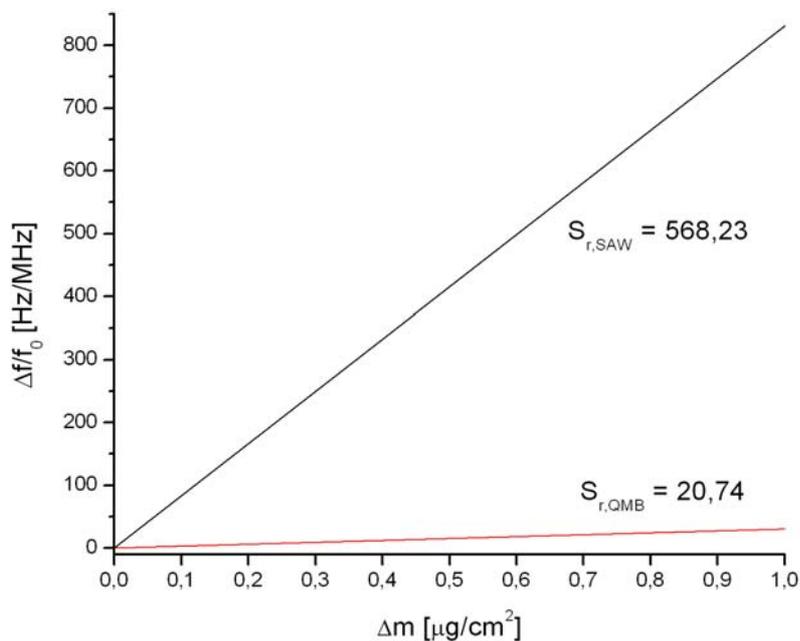


Abb. 28: Simulation der reduzierten Massensensitivität  $S_r$  für QMB- und SAW-Sensor.

Demnach könnte man an einen Sensor die Massendichte unbegrenzt erhöhen und immer die entsprechende Frequenzänderung detektieren. Dies ist, wie experimentelle Messungen zeigen, nicht der Fall, was auch aufgrund Gleichung (8.2) mit  $\Delta m \rightarrow 0$  zu erwarten ist.

Für größere Konzentrationsbereiche eignet sich die Analytsensitivität, um QMB- und SAW-Sensoren anhand von experimentellen Messwerten zu vergleichen. Für den praxisorientierten Chemosensoriker ist dieser Vergleich von hohem Wert, da so die Effizienz und Leistungsfähigkeit verschiedener Sensorsysteme anhand von experimentellen Messdaten bewertet werden kann.

Ein einfacher Ansatz, aus den gesammelten Messdaten bei gleicher Analytkonzentration für alle Sensoren einen Vergleich anzustellen, geht von der Proportionalität der

Frequenzänderung  $\Delta f$  zum Quadrat der Grundfrequenz  $f_0^2$  aus. Durch Logarithmieren und graphisches Auftragen von  $\ln(\Delta f/\Delta f_{0,\min})$  -  $\Delta f$  normiert auf die Frequenzänderung des Sensors mit der kleinsten Grundfrequenz  $\Delta f_{0,\min}$  - gegen  $\ln(f_0)$  erhält man eine Gerade mit der Steigung 2.

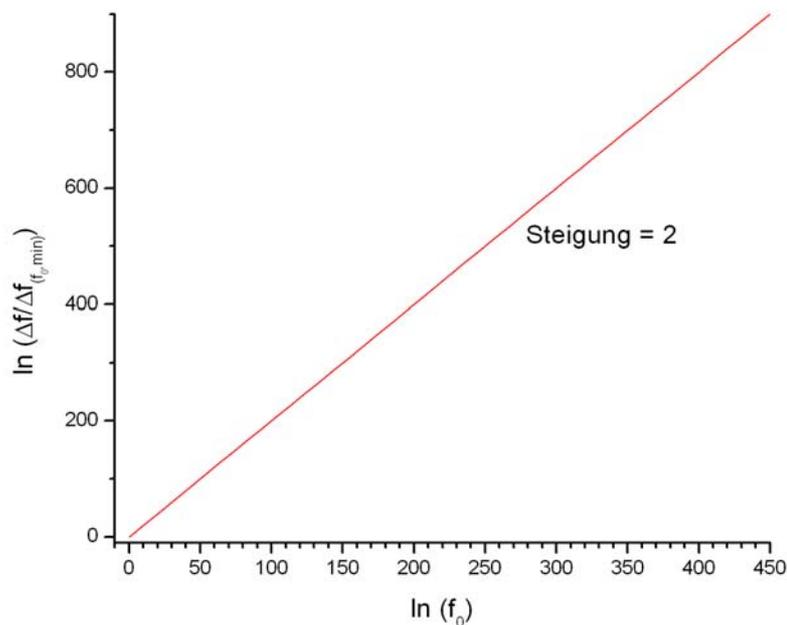


Abb. 29: Simulation der Funktion  $\ln(\Delta f/\Delta f_{0,\min})=2 \cdot \ln(f_0)$ , normiert auf  $\Delta f_{0,\min}$ , der Frequenzänderung des Sensors mit der kleinsten Grundfrequenz.

Aus Abweichungen der experimentell ermittelten Daten zur theoretischen Geraden (vgl. Abb. 29) lassen sich vergleichende Aussagen über die Sensitivität der untersuchten Sensoren treffen. Um diese Methode anwenden zu können, müssen möglichst viele Sensortypen verschiedener Grundfrequenz untersucht werden.

Da in der vorliegenden Arbeit nur zwei Sensoren unterschiedlicher Grundfrequenz untersucht werden, ist dieses Verfahren ungeeignet. Daher wird ein anderes Verfahren zum Vergleich der Analytsensitivitäten entwickelt.

Ausgehend von Gleichung (2.8) und Gleichung (5.7), die den Masseneffekt der untersuchten QMB- und SAW-Sensoren beschreiben, erhält man durch Division von Gleichung (2.8) durch Gleichung (5.7) unter der Bedingung  $G' = 0$  folgenden Zusammenhang:

$$\Delta f_{SAW} = \left( \frac{f_{0,SAW}^2}{f_{0,QMB}^2} \cdot \frac{M_{F,SAW}}{M_{F,QMB}} \cdot \frac{k' \rho_q v_s}{2} \right) \Delta f_{QMB} \quad \text{bzw.} \quad (8.8)$$

$$\Delta f_{SAW} = K \cdot \Delta f_{QMB} \quad (8.9)$$

Einsetzen der Analytsensitivitäten für  $\Delta f_{SAW}$  und  $\Delta f_{QMB}$  ergibt:

$$\frac{d(\Delta f_{SAW})}{dc} = K \cdot \frac{d(\Delta f_{QMB})}{dc} \quad (8.10)$$

Das Auftragen  $d(\Delta f_{SAW})/dc$  gegen  $d(\Delta f_{QMB})/dc$  gibt eine Gerade mit der Steigung K. Die Steigung K beschreibt das Analytsensitivitätsverhältnis der untersuchten Sensoren.

Um diesen Zusammenhang experimentell überprüfen zu können, werden die SAW- und QMB-Sensoren mit den gleichen sensoraktiven Substanzen beschichtet und dann die Analytsensitivitäten für verschiedene Analyte bestimmt. Die gemessenen Analytsensitivitäten werden graphisch dargestellt und ergeben, vorausgesetzt, dass beide Sensorsysteme gravimetrisch arbeiten, eine Gerade mit der Steigung  $K'$ . Aus der Abweichung von K zu  $K'$  lassen sich die sensitiven Eigenschaften der beiden Systeme diskutieren.

Die letzte Herausforderung ist, für die Analytsensitivitätsverhältnis K einen sensorisch sinnvollen theoretischen Wert zu bestimmen. Das Problem ist die Wahl der Werte für  $M_{F,SAW}$  und  $M_{F,QMB}$ . Die Größe der Massendichte ist von der Art und Höhe der sensitiven Beschichtung bestimmt. Diese Parameter hinreichend genau zu bestimmen, stellt ein großes Problem dar.

Ein vielversprechender Ansatz findet sich, wenn man die physikalischen Detektionsgrenzen zur Bestimmung des Massendichteverhältnisses heranzieht. Die physikalischen Detektionsgrenzen sind durch das „Rauschen“ des jeweiligen Systems bestimmt. Ein Signal, das kleiner oder gleich dem „Rauschen“ ist, kann nicht detektiert werden. Daher ist es sensorisch sinnvoll, das Massendichteverhältnis aus den Detektionsgrenzen zu bestimmen.

Das Rauschen der verwendeten QMB-Sensoren beträgt unter Analytbeaufschlagung 1-2 Hz. Daraus errechnet sich mit Gleichung (2.8) eine minimale Massendichte von 4,43-8,86 ng/cm<sup>2</sup>.

Für die verwendeten SAW-Sensoren beträgt das „Rauschen“ unter Analytbeaufschlagung 100-400 Hz, was nach Gleichung (5.7) eine minimale Massendichte von 0,41-1,64 ng/cm<sup>2</sup> ergibt.

In Abbildung 30 sind die sich daraus ergebenden Minimal- und Maximalwerte, sowie der Mittelwert für K dargestellt.

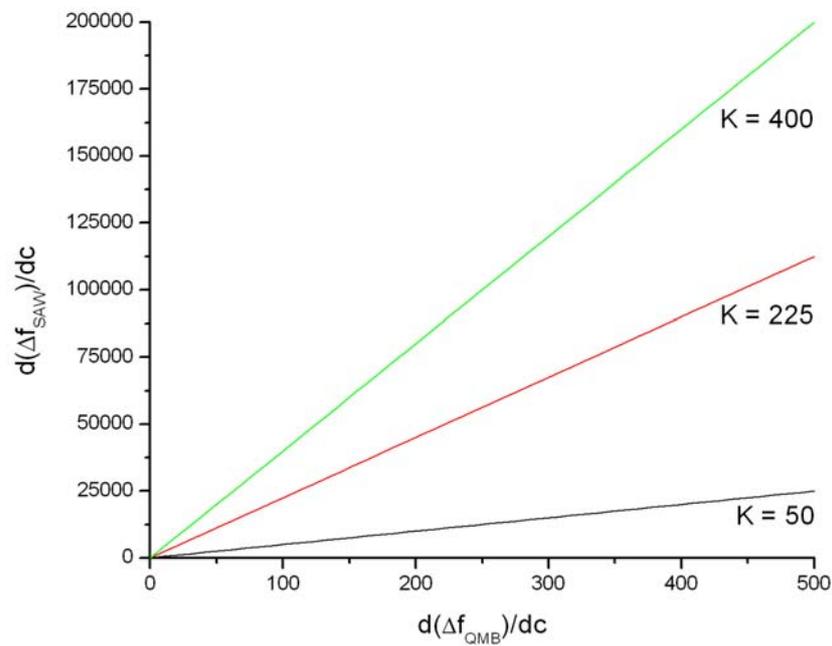


Abb. 30: Simulation der möglichen Werte für K mit Hilfe der Detektionsgrenzen der verwendeten QMB- und SAW-Sensoren.

Lassen sich diese theoretischen Überlegungen durch Analyse von Messdaten bestätigen, ist ein einfaches Verfahren zur Sensitivitätsanalyse von gravimetrisch arbeitenden akustischen Mikrosensoren gefunden.

## 9 Sensitivitätsvergleichsmessungen SAW-QMB-Sensoren

Dieses Kapitel behandelt Untersuchungen zur Sensitivität von SAW- und QMB-Sensoren. Es sollen Möglichkeiten und Grenzen beider Systeme aufgedeckt werden und die Sensitivitäten anhand der in Kapitel 8.3 vorgestellten Überlegungen verglichen werden, um einfache Kriterien zu schaffen, mit Hilfe derer die Leistungsfähigkeiten der beiden Systeme analysiert werden können.

### 9.1 Verwendete sensoraktive Schichten

Die Vergleichsmessungen wurden mit Hilfe von polymeren Substanzen als sensoraktive Substanzen durchgeführt. Alle verwendeten Substanzen wurden wie erhalten ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Wahl fiel auf diese Substanzklassen, da sich ihr Einsatz auf SAW-Sensoren bereits bewährt hat und genügend funktionierende beschichtete SAW-Sensoren zur Verfügung standen. Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben, ist die Beschichtung von SAW-Sensoren schwierig und erfordert einen hohen Aufwand an Zeit und Testmessungen. Da es sich hierbei nur um einen Empfindlichkeitsvergleich handelt, ist für die Wahl der Beschichtungsmaterialien nur wichtig, dass sie auf den gleichen Analyten unterschiedlich sensitiv reagieren, was bei den verwendeten Substanzen der Fall ist. Tabelle 2 zeigt die verwendeten sensoraktiven Substanzen.

Bezeichnung	Strukturformel
PBMA (Poly[methacrylsäurebutylester])	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]]_n$
RSIsolack	Urethanalkylharz
PECH (Poly[epichlorohydrin])	$[\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{O}]_n$
Silar (Polybis[cyanopropylsiloxan])	$[\text{Si}((\text{CH}_2)_3\text{CN})_2\text{O}]_n$
PCFV (Poly[chlorotrifluoroethylen])	$[\text{CF}_2\text{CF}(\text{Cl})]_n$
Apiezon	Aliphate, Mischung verzweigter und unverzweigter Kohlenwasserstoffe
PDMS (Poly[dimethylsiloxan])	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$
PIB (Poly[iso-Butylen])	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$

Tab. 2: Verwendete sensoraktive Substanzen für Sensitivitätsuntersuchungen.

## 9.2 Analytbeaufschlagung

Zur Durchführung der Sensitivitätsuntersuchungen werden organische Lösemittel mit möglichst unterschiedlichen funktionellen Gruppen als Analyte ausgewählt. Die Beaufschlagung erfolgt in Konzentrationsreihen mit der für das jeweilige Sensorsystem nötigen Messzeit. Zur genauen Fehlerbestimmung werden die Konzentrationsreihen mehrmals vermessen. Die Wahl der Konzentrationsbereiche ergibt sich aus den Dampfdrücken der Analyte (vgl. Kap. 7.1).

Analyt	Konzentrationsbereich [ppm]
2-Butanol	50-1100
Acetophenon	5-200
Cyclohexanon	50-1000
Hexan	500-5000
Nitrobenzen	25-150
N-Methylpyrrolidon (NMP)	25-250

Tab. 3: Verwendete Analyte für Sensitivitätsuntersuchungen.

## 9.3 Rauschverhalten der Sensoren

Die Fehler der gemessenen Frequenzverschiebungen setzen sich zusammen aus dem Grundrauschen und den Abweichungen, die durch Mehrfachmessungen einer Konzentrationsreihe auftreten. Das Grundrauschen hat seinen Ursprung im Wesentlichen in der Messkammerelektronik, der Genauigkeit des Frequenzzählers und der Frequenzstabilität des Sensors. Die Abweichungen innerhalb von Mehrfachmessungen entstehen primär durch Konzentrations-, Druck- und Temperaturschwankungen.

In Abbildung 37 ist das Zustandekommen dieses Fehlers bei den verwendeten SAW-Sensoren am Beispiel eines Ausschnitts einer Konzentrationsreihe für 200 ppm Cyclohexanon eines mit PBMA beschichteten SAW-Sensors dargestellt.

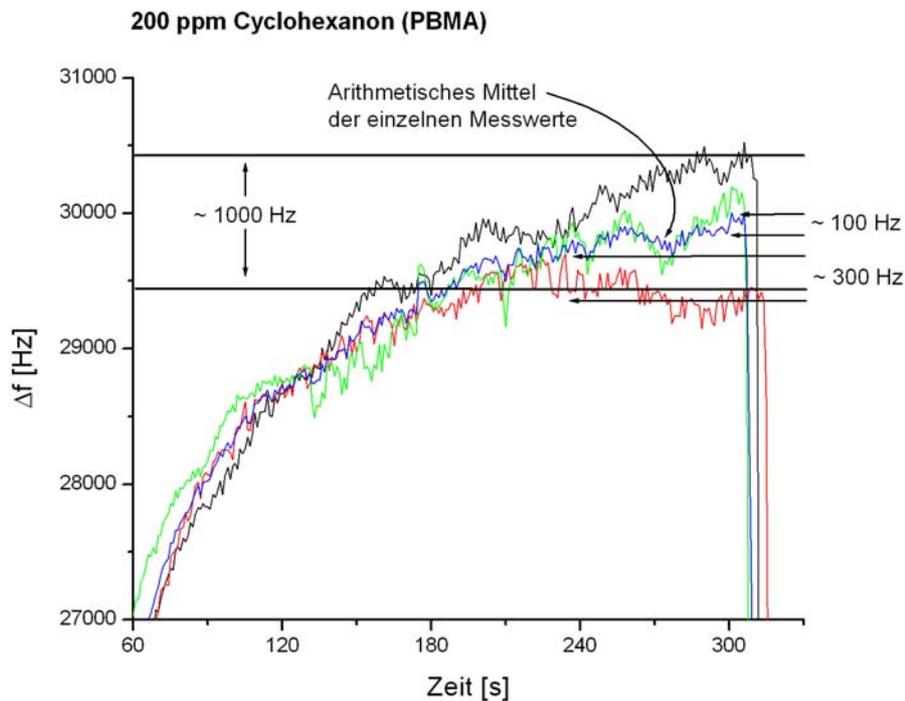


Abb. 37: Abweichungen des Messsignals durch Grundrauschen und bei Mehrfachmessungen (SAW).

Durch das Bestimmen des arithmetischen Mittel der einzelnen Messwerte wird das Rauschen verringert, da es statistischen Ursprungs ist. In Abbildung 37 dargestellten Beispiel führt dies zu einer Verringerung um den Faktor 3 von ca. 300 Hz auf ca. 100 Hz, was einem prozentualen Fehler von ca. 0,3% (bezogen auf die Größe des Messsignals) entspricht. Dieser Effekt ist durchgängig bei allen Messreihen zu beobachten, wobei der durch das Rauschen erzeugte prozentuale Fehler zwar schwankt, sich aber immer in Bereichen unter 1% bewegt und damit vernachlässigbar klein ist.

Die Abweichungen, die bei Mehrfachbestimmungen auftreten, liegen durchgängig bei allen Messungen in dem in Abbildung 37 gezeigten Bereich, der bezogen auf das Gesamtsignal unter 5% liegt. (Im gezeigten Beispiel ca. 3% bei einer Abweichung von 1000 Hz und einem Gesamtsignal von ca. 30000 Hz. Dabei ist zu beachten, dass der Absolutbetrag dieser Abweichung mit der Signalgröße korreliert ist.)

Das Grundrauschen der verwendeten QMB-Sensoren liegt bei Analytbeaufschlagung bei ca. 1-2 Hz. Die Abweichungen, die bei Mehrfachbestimmungen auftreten, werden ebenfalls durch arithmetische Mittelwertbildung berücksichtigt. In Abbildung 38 ist das gleiche Signal für QMB wie in Abbildung 37 für SAW dargestellt.

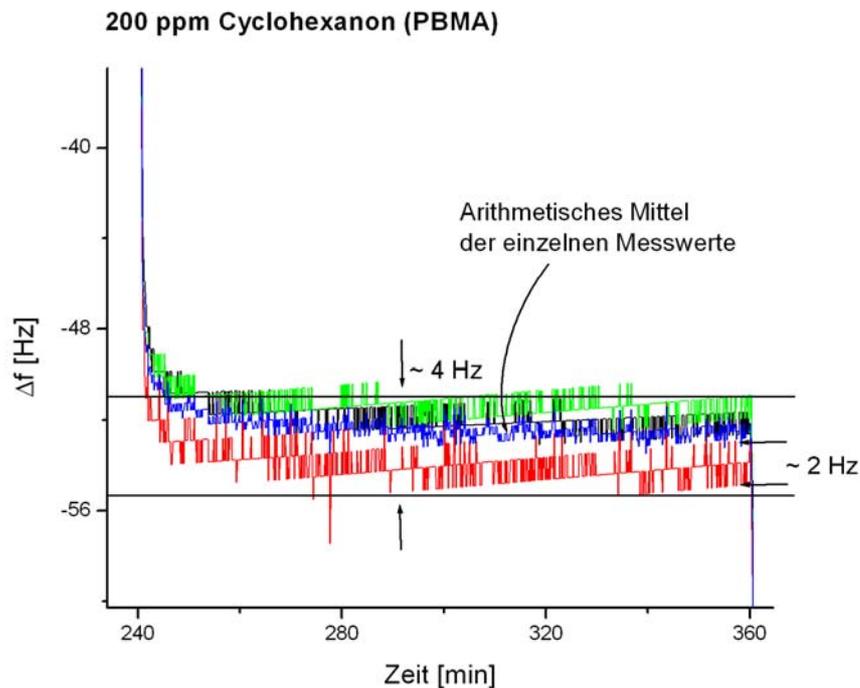


Abb. 38: Abweichungen des Messsignals durch Grundrauschen und bei Mehrfachmessungen (QMB).

Die Abweichungen, die aus Mehrfachbestimmungen bei QMB-Messungen resultieren, liegen durchgängig bei allen Messungen in dem in Abbildung 38 gezeigten Bereich, der bezogen auf das Gesamtsignal unter 10% liegt. (Im gezeigten Beispiel ca. 8% bei einer Abweichung von 4 Hz und einem Gesamtsignal von ca. 50 Hz). Der durch das Rauschen bei QMB erzeugte prozentuale Fehler schwankt im Gegensatz zu den SAW-Sensoren kaum. Das „Rauschen“ liegt immer im Bereich um 1-2 Hz und reduziert sich durch arithmetische Mittelwertbildung auf maximal 1 Hz. Der durch das Rauschen verursachte Fehler ist damit nur bei Frequenzänderungen ab 100 Hz mit unter 1% vernachlässigbar klein.

Der Einfluss dieser Abweichung auf die Bestimmung von Isothermen ist in Abbildung 39 für einen SAW-Sensor dargestellt.

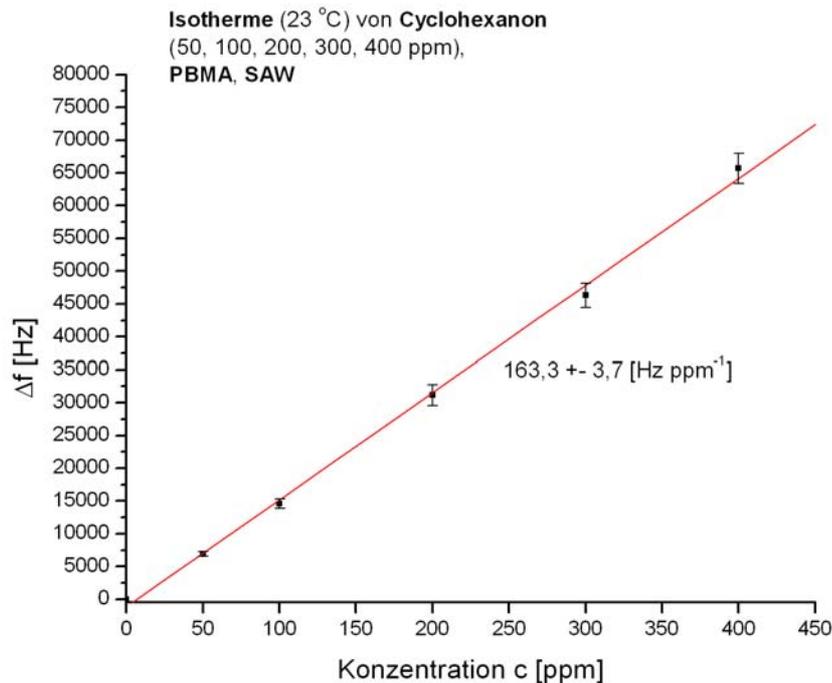


Abb. 39: Isotherme für Cyclohexanon für mit PBMA beschichteten SAW-Sensor.

Es ist leicht zu erkennen, dass sich die Isotherme leicht als Gerade durch die Messpunkte fitten lässt und zwar für dieses Beispiel mit einer Steigung von  $163,3 \pm 3,7$  Hz/ppm, was einem prozentualen Fehler von 4,5 % entspricht.

Der Einfluss der durch das Rauschen bewirkten Abweichungen auf die Bestimmung der Isothermensteigung bei einem QMB-Sensor ist anhand der gleichen Konzentrationsreihe in Abbildung 40 dargestellt.

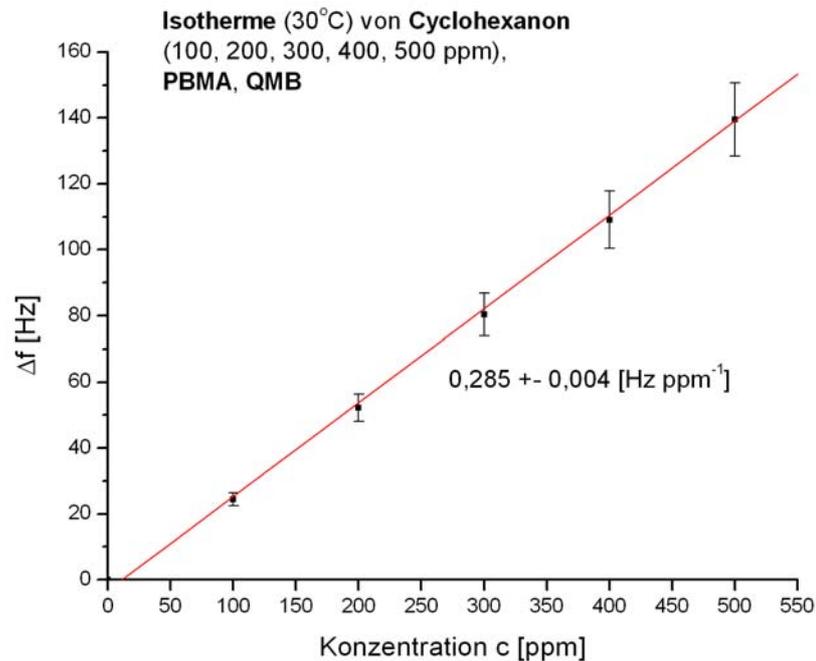


Abb. 40: Isotherme für Cyclohexanon für mit PBMA beschichteten QMB-Sensor.

Auch hier lässt sich die Isotherme leicht als Gerade durch die Messpunkte fiten. Es ergibt sich eine Geradensteigung von  $0,285 \pm 0,004$  Hz/ppm, was einem prozentualen Fehler von 1,5 % entspricht.

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.2 diskutierten Ausführungen über Adsorptionsisothermen ist nicht sinnvoll, Isothermen über zu große Konzentrationsbereiche zu linearisieren. Isothermenmessungen über große Konzentrationsbereiche hinweg zeigen nämlich den für BET-Isotherme typischen Verlauf, was eine Linearisierung über den gesamten Konzentrationsbereich nicht zulässig macht. In diesem Fall ist es nötig, lineare Bereiche zu suchen, die sich vor allem bei kleinen und sehr großen Konzentrationen finden lassen. In diesen Konzentrationsbereichen ist eine Linearisierung zulässig, da auch die BET-Isotherme dort ein lineares Verhalten zeigt. Ein Beispiel für einen BET-Verlauf der Isotherme ist in Abbildung 41 gezeigt.

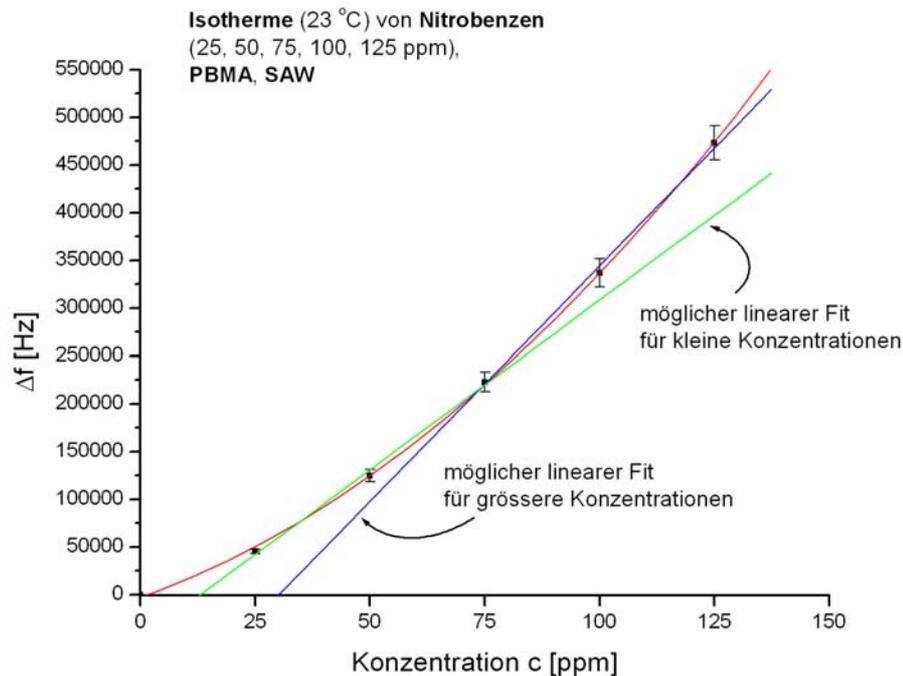


Abb. 41: BET-Verlauf der Isotherme für Nitrobenzen für einen mit PBMA beschichteten SAW-Sensor mit entsprechenden Linearisierungsmöglichkeiten.

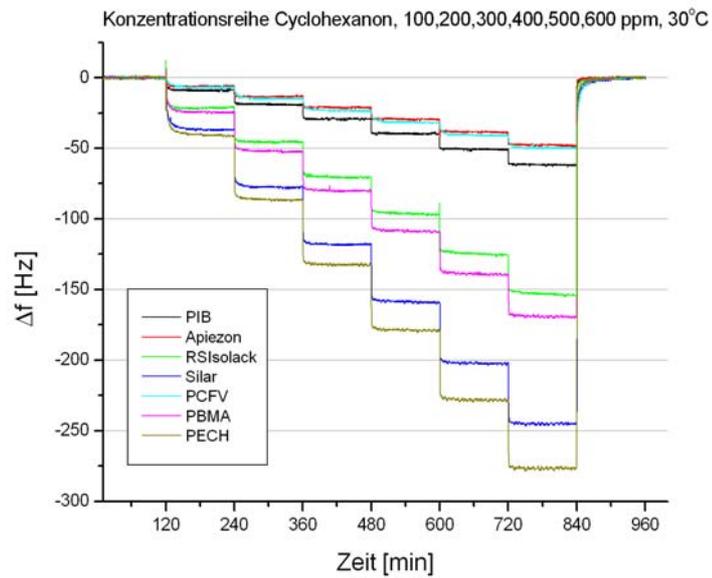
Die Konzentrationsbereiche innerhalb derer eine Linearisierung möglich ist, können recht groß sein, wie im Fall der Isotherme für den Analyten Cyclohexanon, oder sehr klein, wie im Fall der Isotherme für den Analyten Nitrobenzen. Dieses Phänomen ist auf zwischenmolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkungen zurückzuführen, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben wurden. Eine genauere Diskussion dazu findet sich in Kapitel 9.4.

### 9.4 Messergebnisse und Diskussion

Die Beschichtung der QMB-Sensoren mit den in Tabelle 2 beschriebenen Substanzen durch das Elektro spray-Verfahren ist mit einer Ausnahme problemlos durchführbar: Die Substanz Poly[dimethylsiloxan] war trotz wiederholter Bemühungen und Modifikation der Spray-Bedingungen nicht in ausreichender Schichtqualität auftragbar. Daher werden im Folgenden alle Ergebnisse nur für die restlichen sieben sensoraktiven Schichten besprochen.

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Signalverläufe, wie sie bei Konzentrationsmessungen für QMB- und SAW-Sensoren erhalten werden.

## QMB



## SAW

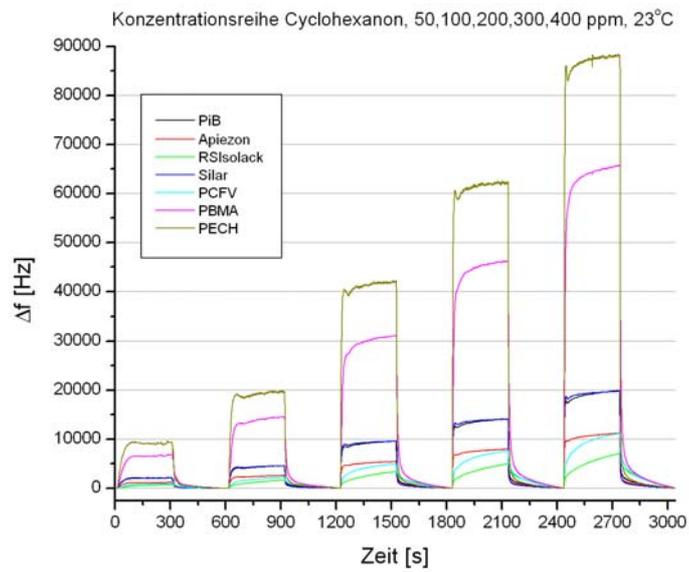


Abb. 42: Typische Messkurven für verschiedene Konzentrationen für QMB- und SAW-Sensoren.

## Sensitivitätsvergleichsmessungen SAW-QMB-Sensoren

Zur Aufnahme dieser Messkurven werden die Messkammern mit den in der Gasmischanlage (siehe Kapitel 7.1) erzeugten Konzentrationen durchspült, beginnend bei der jeweils kleinsten gewählten Konzentration. Der Konzentrationsbereich wird möglichst groß gewählt, entsprechend den Dampfdrücken der jeweiligen gewählten Analyten.

Grundlegende Unterschiede zwischen den Messkurven für QMB- und SAW-Sensoren ergeben sich zunächst aus der Zeitachse. Die bis zur Einstellung des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtes nötige Zeit ist bei QMB-Sensoren wesentlich größer als bei SAW-Sensoren. Die Zeit für die Beaufschlagungsphase beträgt bei QMB-Sensoren 120 Minuten und bei SAW-Sensoren 300 Sekunden.

Für den in Abbildung 42 gezeigten Analyten Cyclohexanon ist das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht auch bei QMB-Sensoren schon früher erreicht. Dies ist allerdings nicht immer der Fall, da die Einstellung des Gleichgewichtes stark von den Wechselwirkungen zwischen Analyt und sensoraktiver Substanz abhängt. Ein Beispiel einer langsameren Gleichgewichtseinstellung ist in Abbildung 43 gegeben.

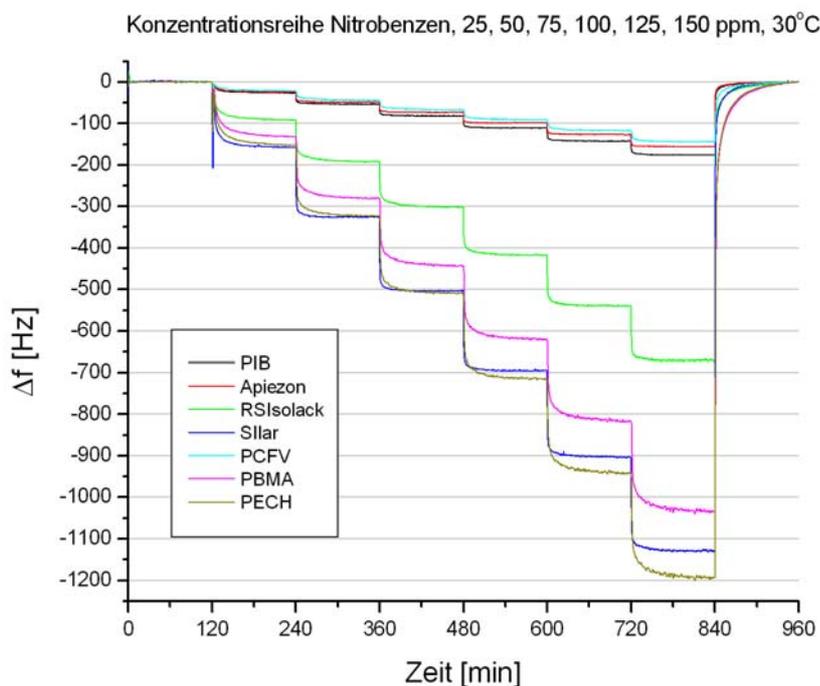


Abb. 43: Messkurve einer Konzentrationsreihe für Nitrobenzen (QMB-Sensor).

Die Kurven sind je nach Wirt verschieden. Bei PIB und Apiezon erfolgt eine schnelle Gleichgewichtseinstellung, was auf keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen Nitrobenzen und diesen beiden Substanzen hinweist. Offenbar sind alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig, und Diffusionseffekte behindern die Gleichgewichtseinstellung nicht. Etwas verlangsamt ist die Gleichgewichtseinstellung bei PCFV, RSIolack und Silar. Hier treten schwache spezifische Wechselwirkungen zwischen Analyt und Adsorbens auf. Es existieren energetisch verschiedene Adsorptionsplätze, und eine Beeinflussung der Gleichgewichtseinstellung durch Diffusionseffekte ist möglich. Deutlich verlangsamt ist die Gleichgewichtseinstellung bei PBMA und PECH. Stärkere spezifische Wechselwirkungen verhindern hier eine schnelle Einstellung des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts, da die Adsorptionsplätze energetisch stark verschieden sind.

Um eine Gleichgewichtseinstellung bei allen Konzentrationsreihenmessungen zu gewährleisten, wird die Beaufschlagungszeit bei QMB-Sensormessungen einheitlich auf 120 Minuten gesetzt.

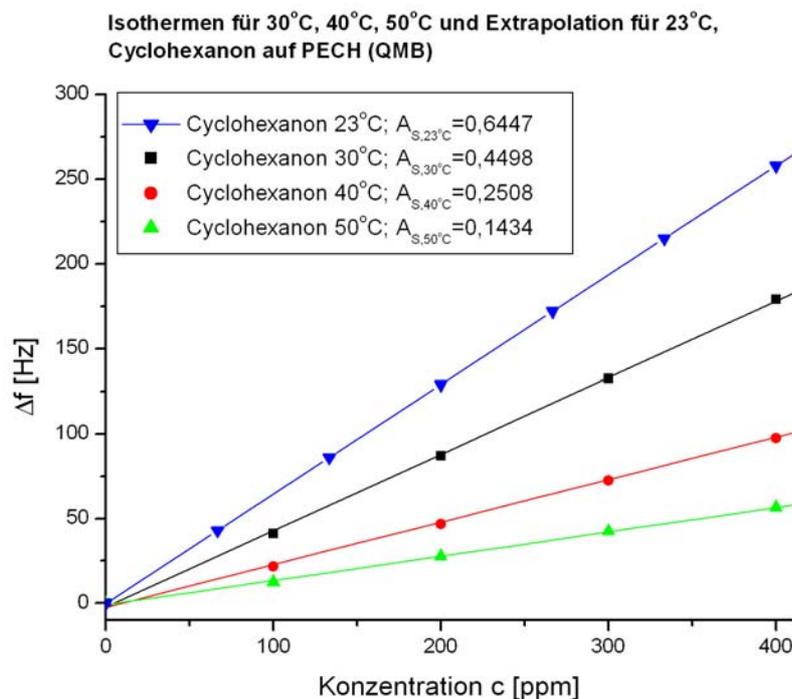
Um die Messzeiten zu verkürzen, wird bei QMB-Sensor Messungen auf die Desorptions- bzw. Spülphase nach jeder Konzentrationsänderung verzichtet. Dank der Kürze der Messzeiten wird dagegen bei SAW-Sensor-Messungen nach jeder Konzentrationsmessung eine Desorptionsphase ausgeführt. In vergleichenden Messungen kann gezeigt werden, dass Konzentrationsmessungen mit Desorptionsphasen und Konzentrationsstufen-Messungen ohne Desorptionsphasen zu gleichen Isothermen führen, falls jede Konzentrationsmessung bis zur Einstellung des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts durchgeführt wird [50] [72]. Alle QMB-Messungen, die der Erstellung von Isothermen zur Sensitivitätscharakterisierung dienen, werden deshalb mit dieser Konzentrationsstufen-Methode durchgeführt.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Darstellung der Messdaten. Bei QMB-Sensoren sind die Frequenzänderungen negativ, bei SAW-Sensoren positiv dargestellt. Der Ursprung dieser abweichenden Darstellung liegt in der Aufnahme der Messdaten: Bei QMB-Sensoren wird die tatsächliche Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet, welche bei Beaufschlagung mit dem Analyten abnimmt. Bei SAW-Sensoren wird, wie in Kapitel 7.3 beschrieben, eine Differenzfrequenz zu einem Referenzsensor aufgezeichnet. Diese wird bei Beaufschlagung mit einem Analyten größer und daher von der Datenaufnahmesoftware positiv aufgezeichnet. Zur einheitlichen Beschriftung wird für die Frequenzachse bei

QMB-Messungen ebenfalls  $\Delta f$  gewählt, obwohl eigentlich die tatsächliche Frequenz gegen die Zeit aufgetragen ist. Da alle QMB-Messdaten auf eine Grundfrequenz von Null Hz normiert werden und zur Isothermenbestimmung nur die Differenzfrequenz zwischen Grund- und Gleichgewichtsfrequenz der jeweiligen Konzentration nötig ist, ist diese Beschriftung zulässig und sinnvoll.

Um die gemessenen Isothermen bezüglich Sensitivitätskriterien untersuchen zu können, müssen, die Messungen bei gleicher Temperatur durchgeführt werden. Dies stellte sich als problematisch heraus, da das SAW-Sensorarray des FZ-Karlsruhe für eine Messtemperatur von 23 °C optimiert und getestet wurde. Diese Messkammertemperatur ist hier in Bonn mit den vorhandenen QMB-Messkammern wie in Kapitel 7.2 beschrieben nicht erreichbar. Um das Problem zu lösen, werden mit den QMB-Sensoren Konzentrationsreihen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Aus den so erhaltenen Isothermen wird die Isotherme für 23°C extrapoliert.

In Abbildung 44 ist dieses Verfahren am Beispiel der Isothermen für Cyclohexanon mit einem mit PECH beschichteten QMB-Sensor illustriert.



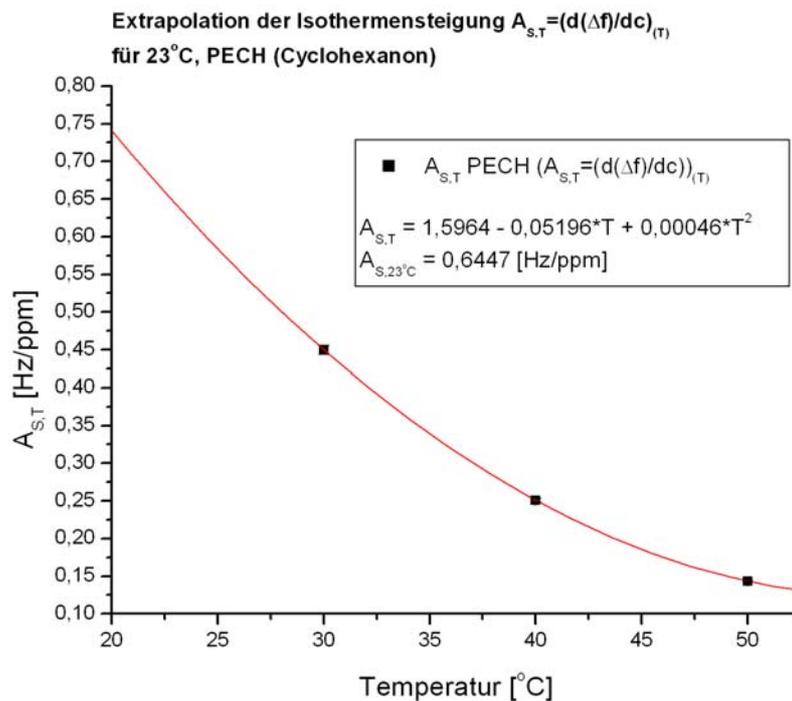


Abb. 44: Extrapolation der Isothermensteigung für 23°C am Beispiel Cyclohexanon auf PECH (QMB).

Aus den bei den Temperaturen von 30°C, 40°C und 50°C gemessenen Konzentrationsreihen werden die Isothermen durch Auftragen von  $\Delta f$  gegen die Analytkonzentration  $c$  ermittelt. Die Isothermensteigungen ergeben nach Gleichung (8.7) die Analysensensitivität  $S_{A,T}$  bei der jeweiligen Temperatur.

Im  $S_{A,T} \rightarrow T$ -Diagramm erhält man durch Extrapolation die der gesuchten Temperatur entsprechende Isothermensteigung.

### 9.4.1 Isothermenanalyse

Aus den Konzentrationsreihenmessungen lassen sich zu jedem Array Isothermenscharen zusammenstellen, die die Sensitivität bei einer bestimmten Temperatur jedes einzelnen Sensors des Arrays auf einen bestimmten Analyten widerspiegeln. In Abbildung 45 sind solche Isothermenscharen für Cyclohexanon im Konzentrationsbereich von 0 - 400 ppm jeweils für das SAW-Sensor- und das QMB-Sensorarray dargestellt.

## Sensitivitätsvergleichsmessungen SAW-QMB-Sensoren

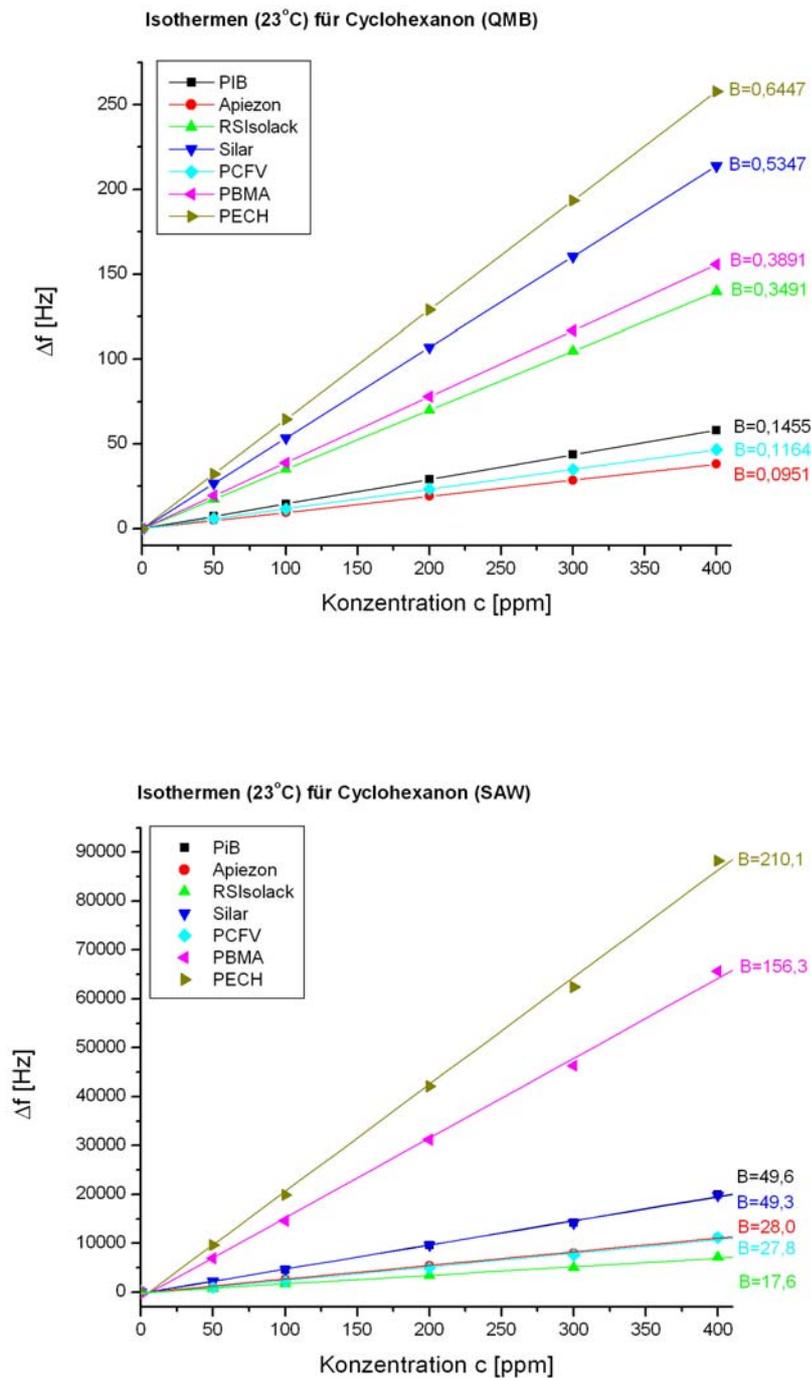


Abb. 45: Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array (Cyclohexanon 0 - 400 ppm).

Was in Abbildung 45 erst bei genauere Betrachtung auffällt, ist bei der Analyse der Isothermenscharen offensichtlich: Die Substanzen Silar und RSIsolack zeigen auf QMB-Sensoren deutliche Unterschiede im sensitiven Verhalten im Vergleich zu SAW-Sensoren. Abbildung 46 zeigt eine Netzdiagrammanalyse zur Verdeutlichung.

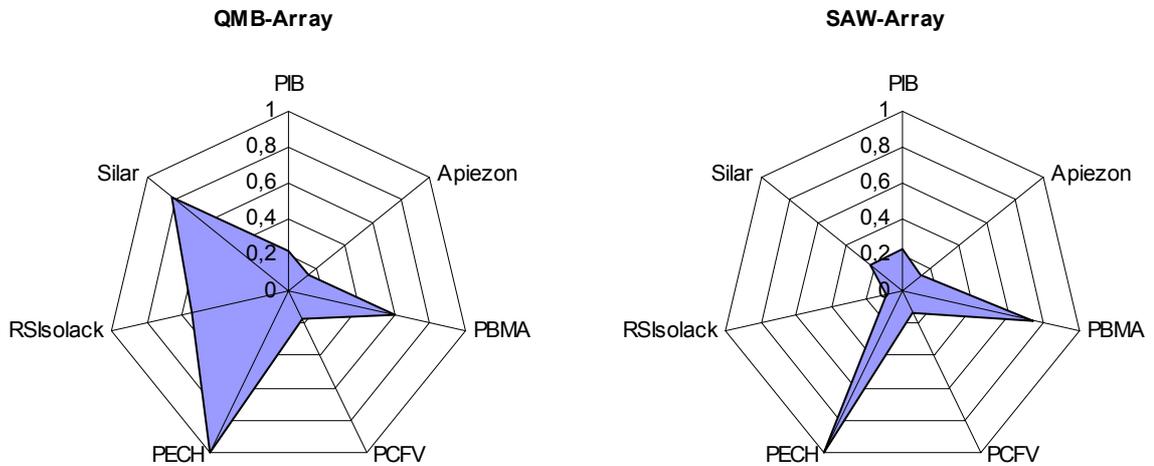


Abb. 46: Netzdiagramme der Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array (Cyclohexanon 0-400 ppm), normiert.

Es ergeben sich völlig verschiedene Netzdiagramme. Die beiden Arrays klassifizieren den Analyten Cyclohexanon verschieden, obwohl die gleichen sensoraktiven Substanzen verwendet wurden. Die Isothermenanalyse lässt vermuten, dass nur die Substanzen Silars und RSIsolack für dieses abweichende sensitive Verhalten verantwortlich sind. Auch hier gibt eine Netzdiagrammanalyse Aufschluss.

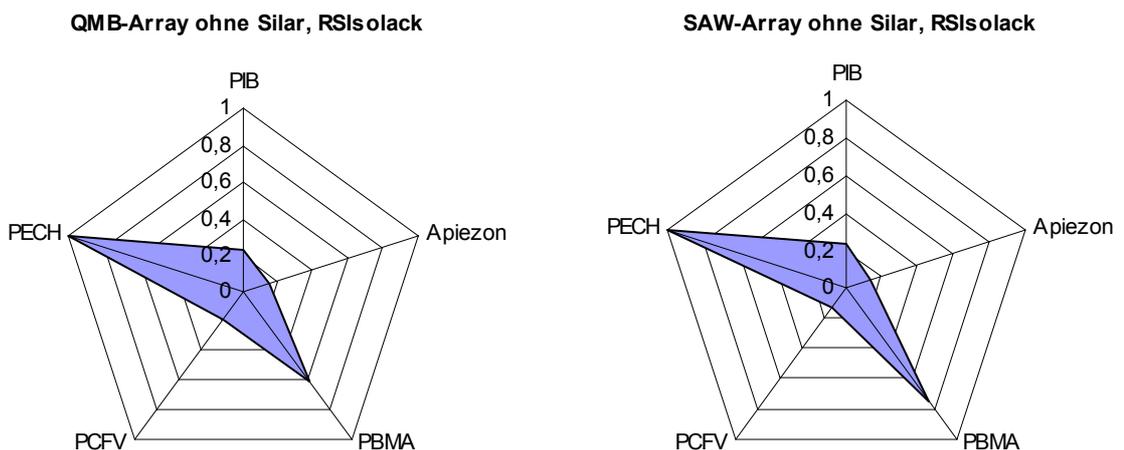


Abb. 47: Netzdiagramme der Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array (Cyclohexanon 0-400 ppm), normiert, ohne Silars und RSIsolack.

Die beiden Arrays klassifizieren den Analyten Cyclohexanon ohne Berücksichtigung der mit Silars und RSIsolack beschichteten Sensoren gleich. Mögliche Gründe für diese Phänomene lassen sich anhand der Untersuchung eines einzelnen Analyten nicht diskutieren. Dafür ist es

notwendig, weitere Analyten diesbezüglich zu untersuchen. Der gleiche Effekt tritt bei N-Methylpyrrolidon auf.

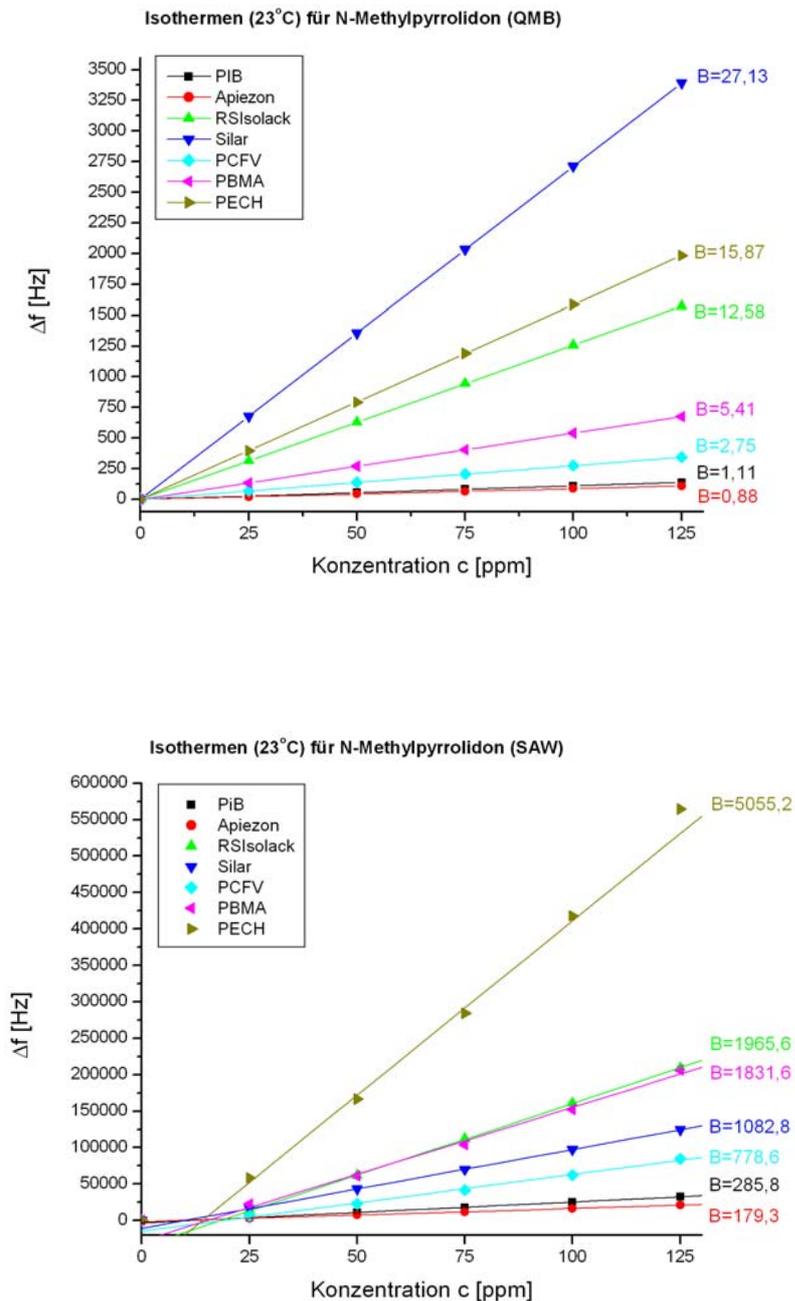


Abb. 48: Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array (N-Methylpyrrolidon 0-125 ppm).

Auch für den Analyten N-Methylpyrrolidon zeigen die Substanzen Silar und RSIsolack auf QMB-Sensoren ein unterschiedliches sensitives Verhalten zu dem der SAW-Sensoren. Entsprechende Netzdiagramme verdeutlichen dies. Diese sind in Abbildung 49 dargestellt.

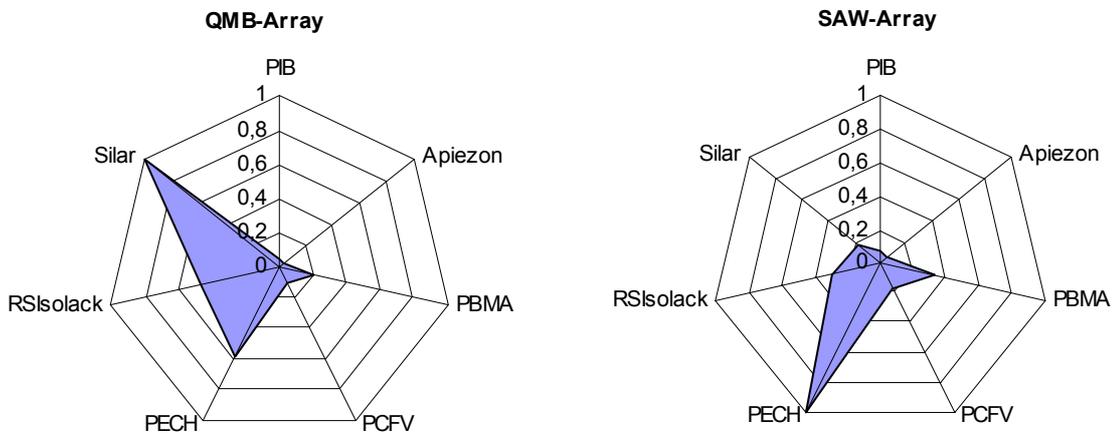


Abb. 49: Netzdiagramme der Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array (NMP 0-125 ppm), normiert.

Auch den Analyten N-Methylpyrrolidon klassifizieren die beiden Arrays völlig verschieden.

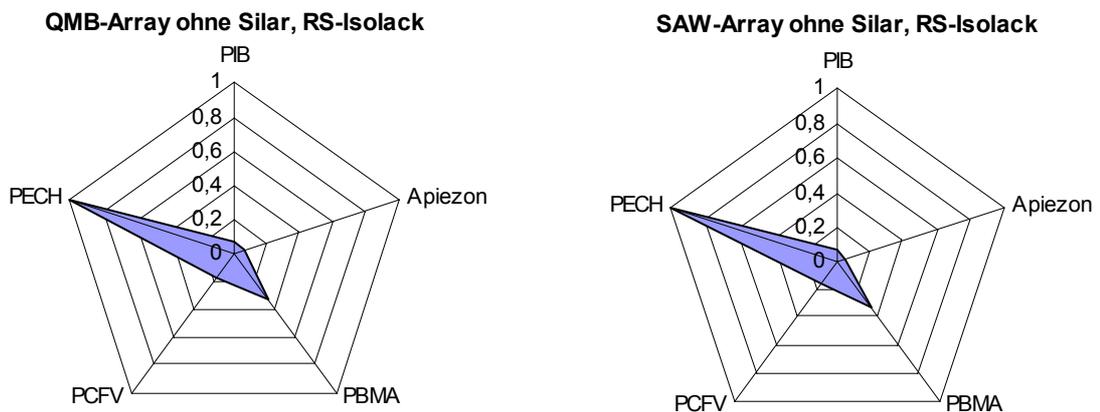


Abb. 50: Netzdiagramme der Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array (NMP 0-125 ppm) normiert, ohne Silar und RSIsolack.

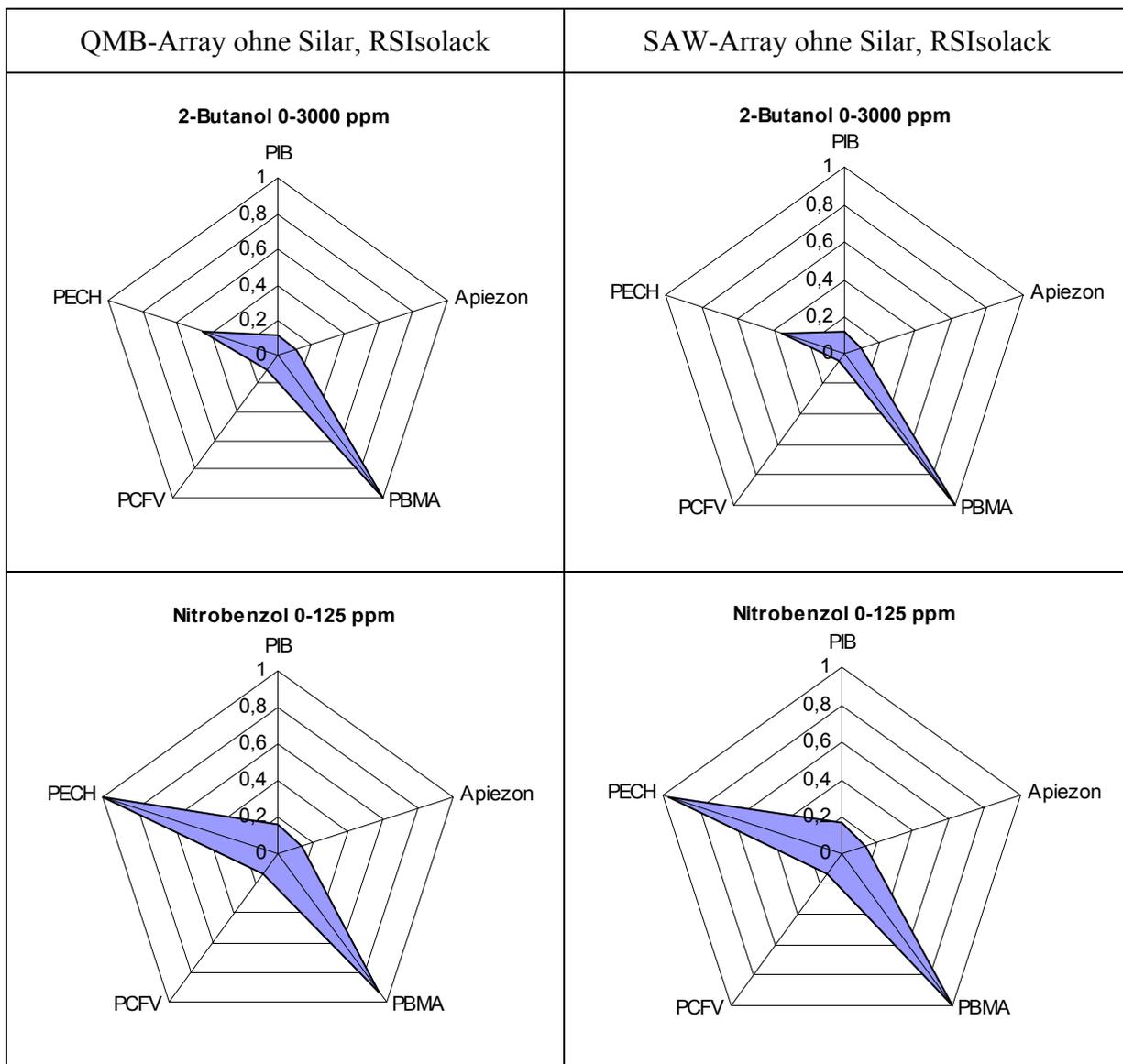
Ohne Silar und RSIsolack klassifizieren sowohl QMB- als auch SAW-Array den Analyten N-Methylpyrrolidon gleich (vgl. Abb. 50), wie schon zuvor für den Analyten Cyclohexanon gezeigt (vgl. Abb. 47).

Da dieses Phänomen sich bei anderen vermessenen Analyten fortsetzt, werden die mit Silar und RS-Isolack beschichteten Sensoren bei den folgenden Sensitivitätsuntersuchungen nicht berücksichtigt. Eine mögliche Ursache für das differente Verhalten der beiden sensoraktiven Schichten auf SAW- und QMB-Sensoren ist, dass viskoelastische Effekte bei der Entstehung des Sensorsignals eine Rolle spielen, die Sensoren also im nicht-gravimetrischen Bereich

## Sensitivitätsvergleichsmessungen SAW-QMB-Sensoren

arbeiten. Einflüsse von Druck, Temperatur oder Konzentrationsschwankungen sind auszuschliessen, da alle anderen Sensoren der Arrays vergleichbare Signale liefern. Offensichtlich arbeiten beide Schichten weder auf QMB- noch auf SAW-Sensoren im gravimetrischen Regime, da keine gleichmäßige Tendenz zu erkennen ist. Nach Gleichung 5.7 gehen viskoelastische Effekte additiv ins Sensorsignal ein. Würden diese Schichten sich nur auf einem der beiden Sensorsysteme nicht-gravimetrisch verhalten, müsste eine solche Tendenz erkennbar sein. Offensichtlich haben verschiedene Analyte unterschiedlichen Einfluss auf die Stärke dieses viskoelastischen Effektes, wodurch das ungerichtete, abweichende sensitive Verhalten der beiden Substanzen erklärbar ist.

Konzentrationsreihenmessungen für weitere Analyte ergaben folgende Netzdiagramme.



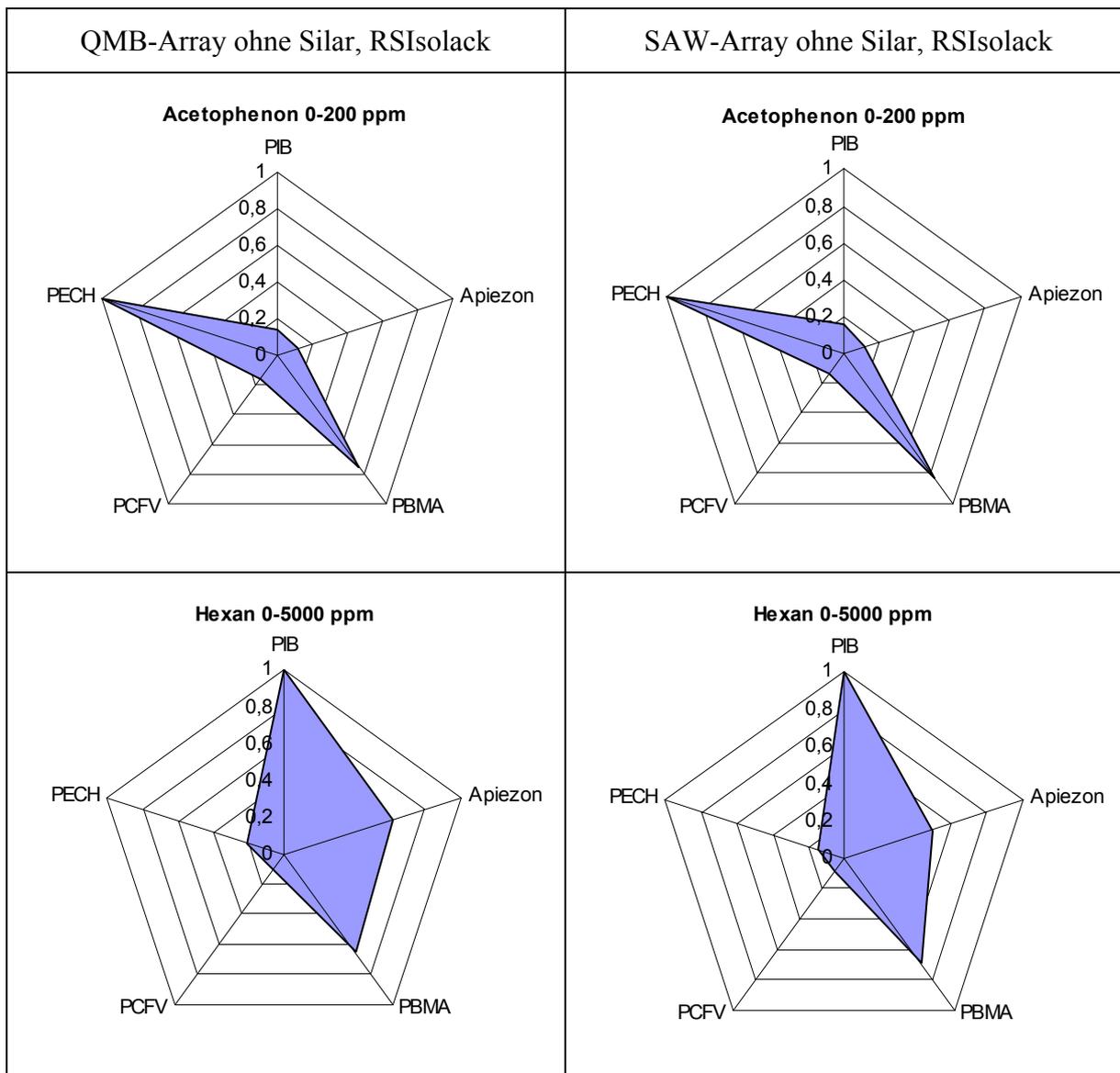


Abb. 51: Netzdiagramme der Isothermenscharen (23°C) für QMB- und SAW-Array der weiteren untersuchten Analyten, normiert, ohne Silar und RSIsolack.

Eine Analyse der Netzdiagramme muss in zweifacher Hinsicht erfolgen. Es gilt zu untersuchen, ob die vermessenen Analyten mit Hilfe dieser Sensor-Arrays klassifizierbar sind. Auch eine Diskussion der verschiedenen Selektivitäten aufgrund unterschiedlicher Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist erforderlich, was aber wegen der verwendeten polymeren Substanzen ohne spezifische Bindungsplätze schwer ist. Weiterhin ist zu klären, inwieweit die Netzdiagramme eines Analyten für die beiden Sensor-Arrays übereinstimmen.

Ein Unterscheidung der Analyte Nitrobenzen und Acetophenon fällt sehr schwer, denn die Netzdiagramme sind sich zu ähnlich. Der Unterschied ist marginal, und die einzige Unterscheidbarkeit findet sich nur bei der Sensorreaktion auf PBMA. Nitrobenzen reagiert auf

diesen Sensor etwas empfindlicher als Acetophenon. Ein möglicher Grund kann eine etwas größere Wechselwirkung des PBMA mit der Nitrogruppe als mit der Ketogruppe sein.

Alle anderen Analyte sind mit den Arrays gut klassifizierbar. Hierbei fällt auf, dass die Hauptunterschiede in der Sensitivität bei PECH und PBMA liegen. Cyclohexanon und N-Methylpyrrolidon reagieren weniger stark auf PBMA. Beide Analyte besitzen eine Ketofunktion, die, wie schon bei Acetophenon beobachtet, weniger starke Wechselwirkungen mit PBMA zeigt. Die Hydroxyfunktion in 2-Butanol scheint dagegen besser mit der Carboxylgruppe in PBMA zu interagieren, denn die höchste Sensitivität wird für diese sensoraktive Substanz beobachtet. Die allgemein hohe Sensitivität auf PECH ist auf den Chlorsubstituenten zurückzuführen, der Polarisation erzeugt. Durch die polarisierbaren Funktionen der Analyten kommt es zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Damit lässt sich auch umgekehrt das Netzdiagramm für Hexan deuten, welches von den anderen stark abweicht. Hexan lässt sich mit diesen Arrays in Bezug auf die anderen vermessenen Analyten am besten klassifizieren. Die gesteigerte Sensitivität von PIB und Apiezon für Hexan lässt sich wohl damit erklären, dass es sich bei diesen Substanzen um rein aliphatische Polymere handelt. Die Ausbildung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen) zum aliphatischen Analyten Hexan kann ungehindert durch andere funktionelle Gruppen stattfinden. Die bei allen Analyten beobachtete schlechte Sensitivität auf PCFV liegt an der hohen Anzahl an Fluorsubstituenten in der Polymerkette. Dadurch ist diese Beschichtung gegenüber Wechselwirkung mit anderen Molekülen recht passiv.

Was die Vergleichbarkeit der Sensitivität der QMB- und SAW-Arrays anbetrifft, so sind die Ergebnisse äußerst positiv. Im rein optischen Vergleich der Netzdiagramme erscheinen sie für die einzelnen Analyten bis auf kleinere Abweichungen identisch. Eine genaue Analyse der Daten zeigt, wie groß der Sensitivitätsunterschied zwischen QMB- und SAW-Sensoren tatsächlich ist.

### 9.4.2 Sensitivitätsanalyse

Um die Sensitivitätsanalyse (vgl. Kap. 4.3, Gl. (4.10)) durchzuführen, werden zu jeder vermessenen sensoraktiven Substanz die einzelnen Analytsensitivitäten für die SAW- und QMB-Sensoren gegeneinander aufgetragen. Die sich für die einzelnen sensoraktiven Substanzen ergebenden Zusammenhänge sind in den Abbildungen 52 bis 56 dargestellt.

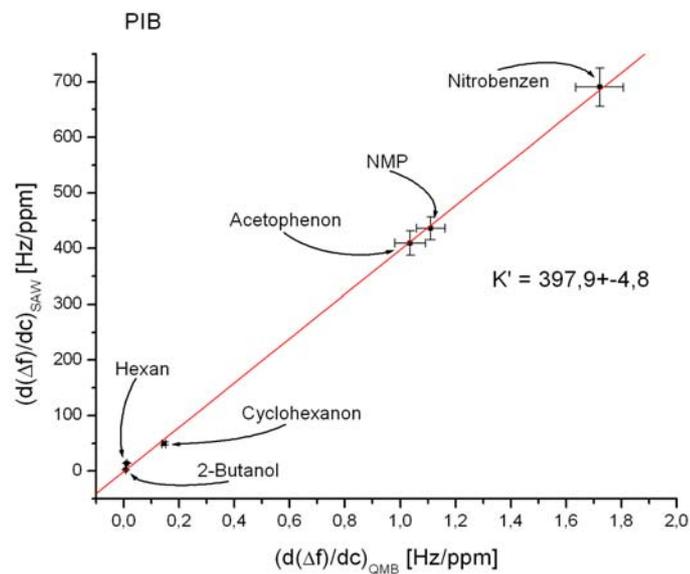


Abb. 52: Analytsensitivitäten nach Gleichung (4.10) für mit PIB beschichtete QMB- und SAW-Sensoren.

Die mit PIB beschichteten QMB- und SAW-Sensoren zeigen das vorausgesagte Verhalten, die Proportionalitätskonstante  $K'$  ergibt sich zu  $K' = 397,9 \pm 4,8$ .

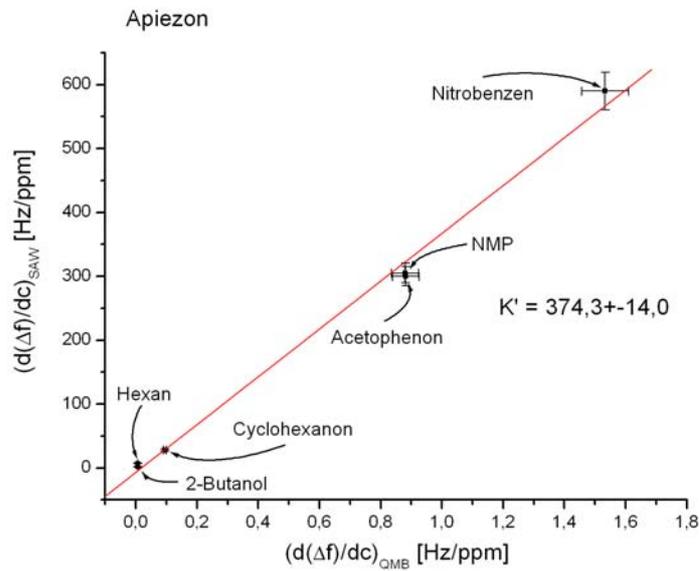


Abb. 53: Analytsensitivitäten nach Gleichung (4.10) für mit Apiezon beschichtete QMB- und SAW-Sensoren.

Die mit Apiezon beschichteten QMB- und SAW-Sensoren zeigen das vorausgesagte Verhalten. Die Abweichungen vom linearen Verlauf sind größer als die mit PIB beschichteten Sensoren beobachteten. Eine Gerade lässt sich allerdings innerhalb der Fehlertoleranzen anfitten. Die Proportionalitätskonstante  $K'$  ergibt sich zu  $K' = 374,3 \pm 14,0$ .

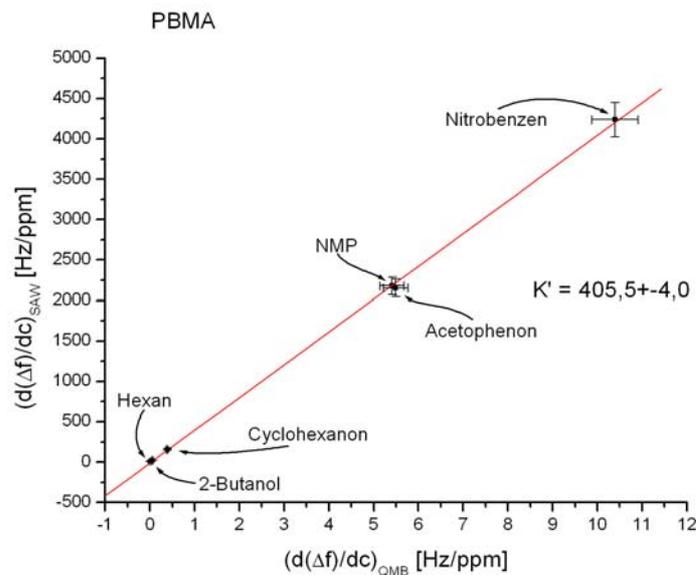


Abb. 54: Analytsensitivitäten nach Gleichung (4.10) für mit PBMA beschichtete QMB- und SAW-Sensoren.

Auch die mit PBMA beschichteten QMB- und SAW-Sensoren zeigen das vorausgesagte Verhalten. Die Abweichungen vom linearen Verlauf sind ähnlich klein wie die mit PIB beschichteten Sensoren beobachteten. Eine Gerade lässt sich innerhalb der Fehlertoleranzen anfitzen. Die Proportionalitätskonstante  $K'$  ergibt sich zu  $K' = 405,5 \pm 4,0$ .

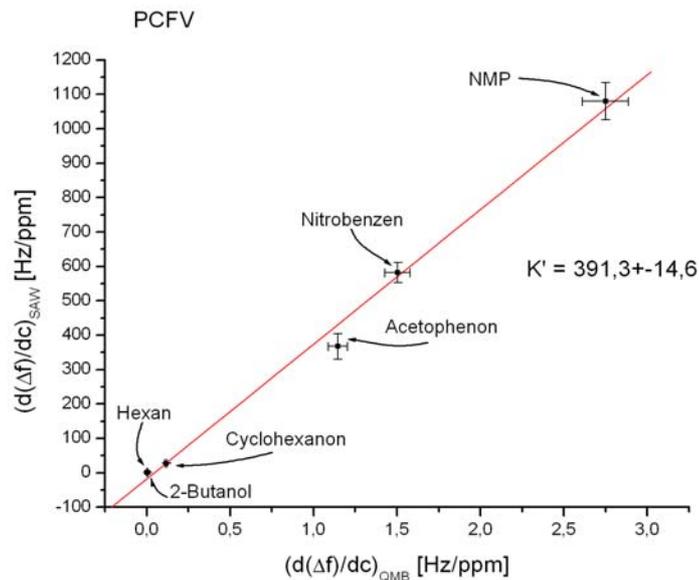


Abb. 55: Analysensensitivitäten nach Gleichung (4.10) für mit PCFV beschichtete QMB- und SAW-Sensoren.

Zwar zeigen die mit PCFV beschichteten QMB- und SAW-Sensoren das vorausgesagte Verhalten, allerdings sind die Abweichungen vom linearen Verlauf größer als die bei PIB oder PBMA beschichteten Sensoren beobachtet, vor allem für den Analyten Acetophenon. Auch Hexan und 2-Butanol weichen leicht vom linearen Verlauf ab. Der lineare Fit führt zu einem ähnlich großen Fehler wie schon bei Apiezon beobachtet. Die Proportionalitätskonstante  $K'$  ergibt sich zu  $K' = 391,3 \pm 14,6$ .

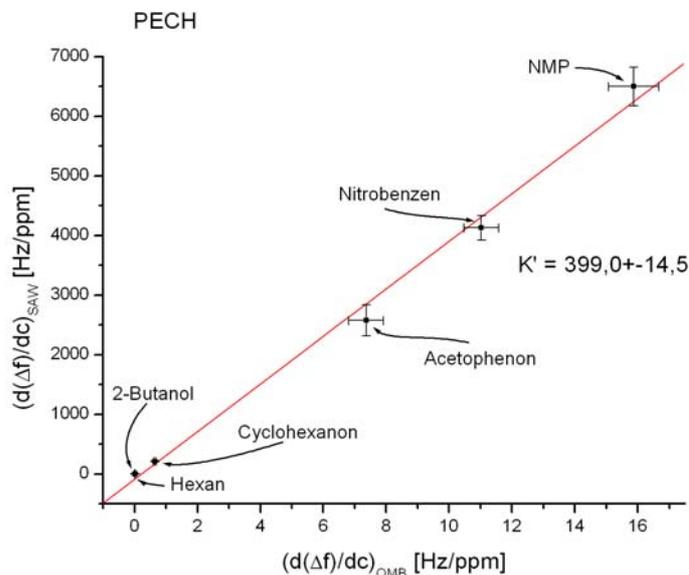


Abb. 56: Analytsensitivitäten nach Gleichung (4.10) für mit PECH beschichtete QMB- und SAW-Sensoren.

Auch bei der letzten untersuchten Beschichtung PECH zeigen QMB- und SAW-Sensoren das vorausgesagte Verhalten. Obwohl die Abweichungen der einzelnen Messpunkte vom linearen Verlauf diesmal bei allen untersuchten Analyten recht deutlich sind, liegen alle innerhalb der Fehlertoleranzen. Die Proportionalitätskonstante  $K'$  ergibt sich zu  $K' = 399,0 \pm 14,5$ .

Die Messergebnisse bestätigen die in Kapitel 4.3 vorhergesagte Proportionalität der Analytsensitivitäten von SAW- und QMB-Sensoren. Die aus den einzelnen Messungen ermittelten Konstanten ergeben eine gemittelte Konstante  $K' = 394 \pm 13$  für das Analytsensitivitätsverhältnis. Die Analytsensitivität der untersuchten SAW-Sensoren ist damit um den Faktor 400 größer als die Analytsensitivität der untersuchten QMB-Sensoren.

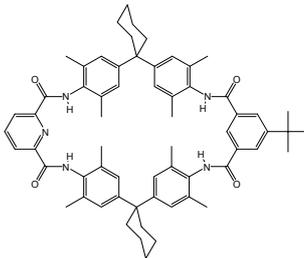
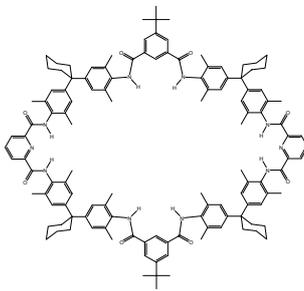
Der Ansatz, das über die physikalischen Detektionsgrenzen zu bestimmen, wird eindrucksvoll bestätigt. Die Gültigkeit der verwendeten Gleichungen zur Beschreibung der Frequenzänderung abhängig von der Massendichteänderung wird untermauert und liefert damit einen Beleg, dass beide Systeme im rein gravimetrischen Regime arbeiten. Aus dem Proportionalitätsfaktor  $K'$  ergibt sich das Massendichteverhältnis  $M_{F,SAW}/M_{F,QMB}$  für die beiden Sensorsysteme zu 0,37 (vgl. Kap. 8.3). Aussagen bzgl. der einzelnen Massendichten sind nicht möglich, da nur das Verhältnis bestimmt werden kann.

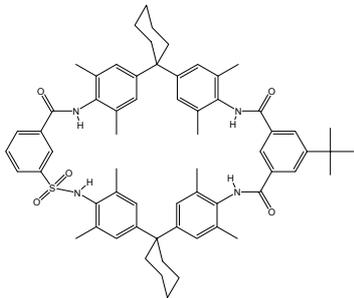
Die um den Faktor 400 höhere Analytensensitivität von SAW-Sensoren gegenüber QMB-Sensoren favorisieren auf den ersten Blick das SAW-Sensorsystem für chemosensorische Anwendungen. Dem Sensitivitätsvorteil stehen allerdings einige Nachteile gegenüber, die nicht zu vernachlässigen sind.

Der Aufbau eines SAW-Sensors ist im Gegensatz zum Aufbau eines QMB-Sensors durch die nötige Ultra-Hochfrequenztechnik deutlich schwieriger. Ein funktionierendes QMB-System kann schon mit relativ grundlegenden elektrotechnischen Kenntnissen gebaut und vor allem gewartet werden. Dies ist bei einem SAW-System nicht möglich. Dies ist auch der Grund, warum in dieser Arbeit ein vom Forschungszentrum Karlsruhe in langjähriger Forschungsarbeit entwickeltes und optimiertes System zum Einsatz kam. Hingegen sind QMB-Sensoren relativ robust und störungsunempfindlich, was sie für einen Einsatz außerhalb des Labors besser qualifiziert, da SAW-Sensoren sehr „fragil“ und störungsanfällig sind. Ein weiteres, großes Problem stellt die Beschichtung mit sensoraktiven Materialien dar. Diese ist bei QMB-Sensoren mit Hilfe des Elektrospray-Verfahrens sehr einfach und reproduzierbar durchführbar. Bei SAW-Sensoren dagegen ist die Herstellung reproduzierbarer Schichten mit dem Air-Brush-Verfahren ein schwieriger Prozess, der viel Erfahrung erfordert. Auch die Weiterentwicklung des Elektrospray-Verfahrens zur SAW-Beschichtung [52] löst dieses Problem noch nicht zufriedenstellend, da die so erhaltenen Schichten bisher nicht hinreichend langzeitstabil sind [78].

## 10 Selektivitätsuntersuchungen mit SAW-Sensoren

Im Hinblick auf die mögliche Selektivitätssteigerung durch den Einsatz von speziellen Wirtsubstanzen mit definierten Hohlräumen und markanten Bindungsstellen, deren Einsatz auf QMB-Sensoren bereits eingehend untersucht wurde [50] [81], wurden solche Substanzen auch auf SAW-Sensoren getestet. Dazu wurden einige dieser makromolekularen Substanzen ausgewählt und während eines Forschungsaufenthaltes im Institut für Instrumentelle Analytik im Forschungszentrum Karlsruhe unter Leitung von Dr. M. Rapp mit der dortigen Air-Brush-Beschichtungsanlage auf SAW-Sensoren aufgebracht (vgl. Abb. 18). Da die Bestimmung der optimalen Sprayparameter wie in Kapitel 4.4 beschrieben schwierig ist, konnten nur sechs optimierte Beschichtungen, die für den Einsatz im SAW-Array geeignet waren, hergestellt werden. Folgende Makrozyklen wurden aufgebracht und untersucht:

Strukturformel / IUPAC-Name	Bezeichnung
	SB11
10-tert-Butyl-4,16,22,34,48,49,52,53-octamethyl-6,14,24,32,56-pentaaza-[36 <sup>1.1</sup> , 51.1, 519.19, 22.5, 215.18, 220.23, 233.36, 18.12, 126.30]-nonacyclo-hexapentaconta-2,4,8,10, 12(55),15,17,20,22,26,28,30(56),33,45,47,49,51,53-octadecaen-7,13,25,31-tetraon	
	SB22
10,46-Di-tert-Butyl-4,16,22,34,40,52,58,70,94,95,98,99,102,103,106,107-hexadecamethyl-6,14,24,32,42,50,60,68-octaazaheptadecacyclo[72. <sup>1.1</sup> .5 <sup>1.1</sup> .5 <sup>19,19</sup> .5 <sup>37,37</sup> .5 <sup>55,55</sup> .2 <sup>2,5</sup> .2 <sup>15,18</sup> .2 <sup>20,23</sup> .2 <sup>33,36</sup> .2 <sup>38,41</sup> .2 <sup>51,54</sup> .2 <sup>56,59</sup> .2 <sup>69,72</sup> .1 <sup>8,12</sup> .1 <sup>26,30</sup> .1 <sup>44,48</sup> .1 <sup>62,66</sup> ]dodecahectan2,4,8,10,12(109),15,17,20,22,26,28,30(110),33,35,38,40,44,46,48(111),51,53,56,58,62,64,66(112),69,71-hexatriacontaen-7,13,25,31,43,49,61,67-octaon	

Strukturformel / IUPAC-Name	Bezeichnung
	SB23
11'- <i>tert</i> -Butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro{cyclohexan-1,2'-[7,15,25,33]tetraaza-[26]thia- heptacyclo[32.2.2.2. <sup>3,6</sup> .2 <sup>16,19</sup> .2 <sup>21,24</sup> .1 <sup>9,13</sup> .1 <sup>27,31</sup> ] hexatetraconta[3,5,9,11,13(44),16,18,21,23,27,29,31(39),34,36,37,40,42,45] octadecaen-20',1''-cyclohexan}-8',14',26',26',32'-pentaon	
4- <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren-tetraessigsäure	tBC4t
8- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren-octaessigsäure	tBC8o
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	PtBC8

Tab. 4: Auf SAW-Sensoren aufgebraute Makrozyklen.

Als Analyte wurden die Substanzen ausgesucht, die bei den Sensitivitätsuntersuchungen zu den besten Ergebnisse führten.

Analyt	Konzentrationsbereich [ppm]
2-Butanol	500-1100 ppm
Acetophenon	10-200 ppm
Cyclohexanon	400-1000 ppm
Hexan	1000-2500 ppm
Nitrobenzen	25-125 ppm
N-Methylpyrrolidon (NMP)	25-125 ppm

Tab. 5: Vermessene Analyte, die angegebenen Konzentrationsbereiche beziehen sich auf den linearen Bereich der Isothermen.

Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf den Bereich, in dem eine Linearisierung der Isothermen möglich ist. Die gemessenen Analytsensitivitäten sind in Abbildung 57 mit Hilfe von Netzdiagrammen dargestellt.

# Selektivitätsuntersuchungen mit SAW-Sensoren

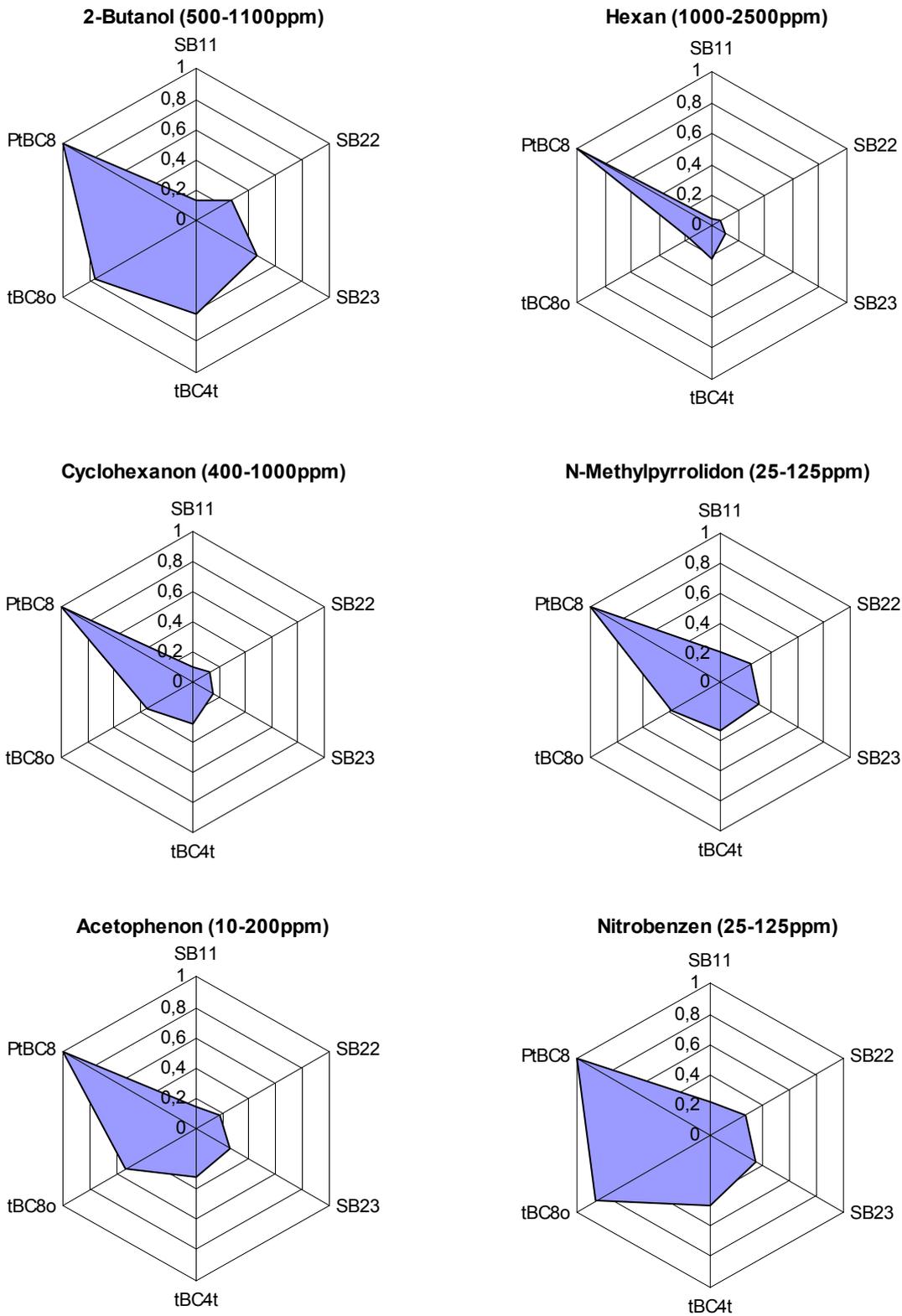


Abb. 57: Gemessene Analytsensitivitäten auf die in Tabelle 5 angegebenen Analyte, normiert.

Alle Analyte sind mit Hilfe des Arrays diskriminierbar.

Bei Betrachtung der Analytsensitivitäten von Cyclohexanon und N-Methylpyrrolidon ist zu erkennen, dass N-Methylpyrrolidon von allen Wirtsubstanzen etwas besser eingelagert wird als Cyclohexanon, im Falle der Wirte SB11, SB22 und SB23 jeweils doppelt so stark. Die Einlagerung in die Hohlräume dieser Wirte wird durch die Wechselwirkung der Protonen der Amidgruppe mit der Carbonylfunktion des Gastmoleküls (Wasserstoffbrückenbindung) unterstützt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind bei N-Methylpyrrolidon stärker als bei Cyclohexanon, wodurch die bessere Einlagerung zustande kommt. Eine Selektivität für die beiden Gäste ist allerdings, trotz der unterschiedlichen Hohlraumgrößen und Funktionalisierungen der Wirte SB11, SB22 und SB23, nicht zu erkennen.

Die Calixarene tBC8o und PtBC8 zeigen eine strukturabhängige Selektivität für N-Methylpyrrolidon und Cyclohexanon. Die Hohlraumgröße von tBC4t ist zu klein, um die beiden Analyten gut einlagern zu können. Dies ist an der deutlichen Analytsensitivitätssteigerung von tBC4t über tBC8o zu PtBC8 erkennbar. Der Calix[8]aren-Hohlraum besitzt die beste Größe, um eine selektive Einlagerung von N-Methylpyrrolidon und Cyclohexanon zu ermöglichen. Die Essigsäurefunktionen erschweren dabei eine Einlagerung, was an der besseren Einlagerung in PtBC8 im Vergleich zu tBC8o zu erkennen ist.

Der Analyt Acetophenon kann einerseits Wasserstoffbrückenbindungen mit Hilfe der Carbonylfunktion ausbilden, andererseits aber auch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen über den aromatischen Ring eingehen. Dieser Effekt macht sich in einer selektiv unterschiedlichen Einlagerung in die Wirte SB11, SB22 und SB23 bemerkbar. Deutlich wird dies auch bei der Einlagerung in tBC8o, die trotz der Behinderung durch die Essigsäuregruppen durch Ausbildung von CH- $\pi$ -Wechselwirkungen verstärkt wird.

Dieser Effekt setzt sich beim Analyten Nitrobenzen bezogen auf die Wirte tBC4t, tBC8o und PtBC8 fort. Die Lactammakrozyklen SB11, SB22 und SB23 zeigen dagegen keine selektive Unterscheidung. Hier ist wohl die Überlagerung der möglichen Wechselwirkungen mit selektierenden Hohlraumgrößen der Grund für die nicht selektive Einlagerung.

2-Butanol zeigt selektive Einlagerung bei Anwesenheit von Säurefunktionen aufgrund von begünstigten Wasserstoffbrückenbindungen, zu erkennen bei den Wirten SB23, tBC4t und tBC8o.

Hexan kann nur über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen) an Wirtmoleküle gebunden werden. Eine selektive Einlagerung ist daher nicht zu erwarten. Das Netzdiagramm zeigt, dass dieser Analyt von tBC4t selektiver eingelagert wird als von tBC8o. Eine Einlagerung des unsubstituierten Hexans wird daher nicht von den Essigsäuregruppen behindert. Dies unterstützt auch die vergleichsweise große Analytsensitivität von PtBC8.

Hiermit konnte gezeigt werden, dass die schon bei QMB-Sensoren nachgewiesenen selektiven Einlagerungen von Analyten [50] [81] auch nach Beschichtung mit den hier ausgesuchten makromolekularen Substanzen übertragbar sind auf SAW-Sensoren.

## 11 Diskriminierung von chiralen Analyten mit QMB-Sensoren

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Wennemers, Universität Basel, werden Wirtsubstanzen zur Erkennung von Peptiden in Lösung synthetisiert. Dabei handelt es sich um sogenannte Diketopiperazine. Ihre allgemeine Struktur ist in Abbildung 58 gezeigt, ihre Synthese in [79] beschrieben.

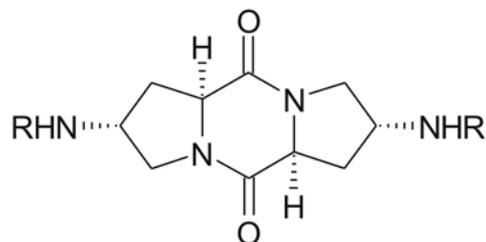


Abb. 58: Struktur von Diketopiperazinen.

In weiteren Syntheseschritten werden nun an die in Abbildung 58 mit R gekennzeichneten Positionen über Peptidbindungen jeweils bis zu vier Aminosäuren angefügt. Die Struktur der so synthetisierten Verbindungen gleicht einer Pinzette, wodurch sie gerne mit dem Namen „Molekulare Pinzetten“ beschrieben werden. Ihr chiraler Charakter resultiert von den Aminosäuren und den bereits bei solch kurzen Aminosäureketten entstehenden helicalen Strukturen.

Das Prinzip der Peptiderkennung in Lösung ist in Abbildung 59 dargestellt.

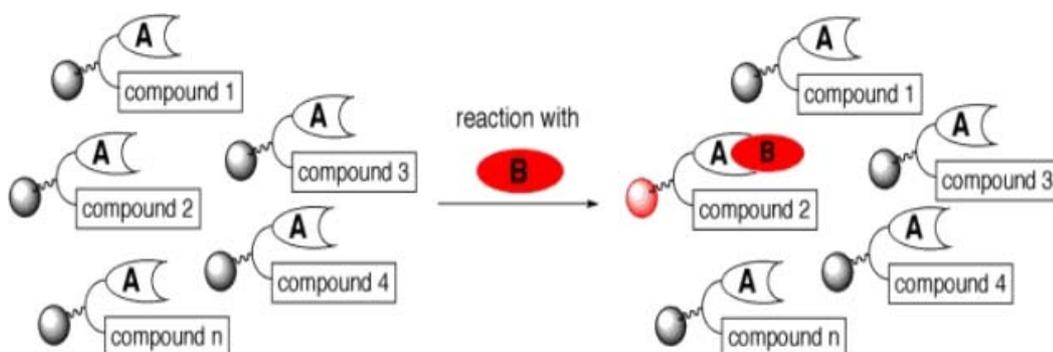


Abb. 59: Prinzip der Peptiderkennung. B ist das zu erkennende Peptid, Compound 1-n stellen die durch unterschiedliche Aminosäuresequenzen funktionalisierten Diketopiperazine dar [80].

Die Markierung mit einem geeigneten Farbstoff (in Abbildung 59 als Kugel angedeutet) ermöglicht die Identifizierung einer erfolgreichen Peptiderkennung (rote Kugel).

## Diskriminierung von chiralen Analyten mit QMB-Sensoren

Da sich das Prinzip der molekularen Erkennung in Lösung mit Hilfe dieser Verbindungen erfolgreich bewährt hat [82], inspirierte dies Untersuchungen bezüglich der Diskriminierbarkeit chiraler Analyte mit QMB-Sensoren in der Gasphase. Für diese Messungen kamen die in Tabelle 6 aufgeführten Substanzen vom Diketopiperazin-Typ zum Einsatz. Sie wurden von P. Krattinger im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Wennemers synthetisiert.

Struktur	Bezeichnung
[Fmoc-L-His-L-Asp-D-Tyr(DR)] <sub>2</sub> -DKP	PK59
[Fmoc-D-His-L-Asp-D-Tyr(DR)] <sub>2</sub> -DKP	PK60
[Fmoc-L-Asp-L-Tyr(DR)] <sub>2</sub> -DKP	PK14
[Fmoc-L-Phe-L-Tyr(DR)] <sub>2</sub> -DKP	PK15

Tab. 6: Als sensoraktive Substanzen vermessene Diketopiperazine.

Fmoc ist die Schutzgruppe, DR der verwendete Farbstoff und DKP das Diketopiperazin-Grundgerüst.

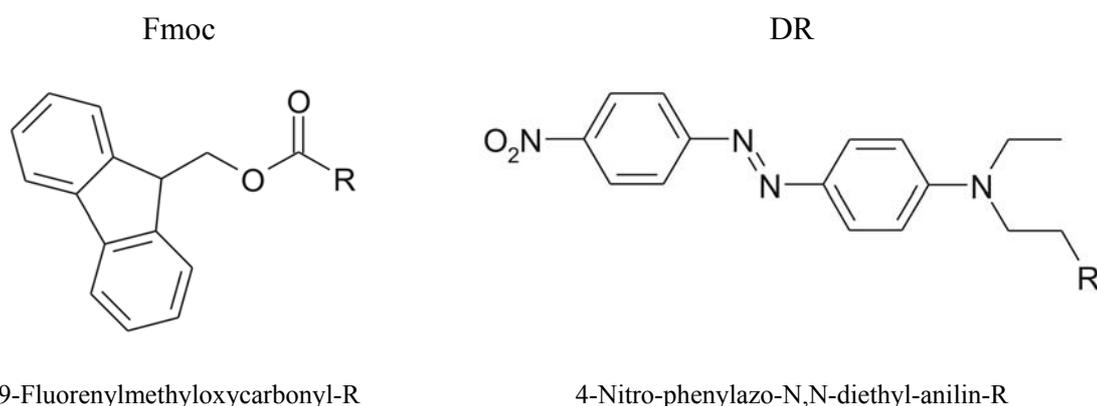


Abb. 60: Die Schutzgruppe Fmoc (links) und der Farbstoff DR (rechts)

Weiterhin standen zwei chirale Resorc[4]arene in beiden Enantiomerenformen als sensoraktive Substanzen zur Verfügung. Sie wurden von M. Klaes im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Mattay, Universität Bielefeld, synthetisiert [83].

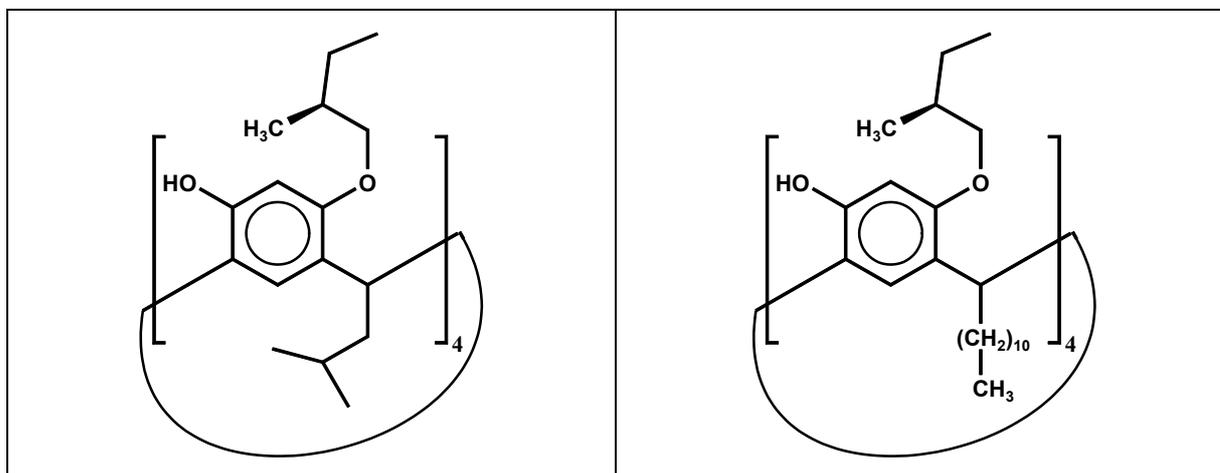


Abb. 61: Chirale Resorc[4]arene, dargestellt sind jeweils die (S)-Enantiomere, die chirale Information liegt in der Position der Methylgruppe im 2-Methylbutyl-Rest vor.

Die Nomenklatur nach IUPAC der Substanzen mit der entsprechenden Abkürzung findet sich in Tabelle 7.

IUPAC-Name	Bezeichnung
4,10,16,22-tetrakis-O-[(2S)-2-methylbutyl]-2,8,14,20-tetra-isobutyl-resorc[4]aren	MK16A
4,10,16,22-tetrakis-O-[(2R)-2-methylbutyl]-2,8,14,20-tetra-isobutyl-resorc[4]aren	MK16B
4,10,16,22-tetrakis-O-[(2S)-2-methylbutyl]-2,8,14,20-tetra-(n-undecyl)-resorc[4]aren	MK26A
4,10,16,22-tetrakis-O-[(2R)-2-methylbutyl]-2,8,14,20-tetra-(n-undecyl)-resorc[4]aren	MK26B

Tab. 7: Nomenklatur nach IUPAC der vermessenen chiralen Resorc[4]arene.

Zu diesen Substanzen wurden 3D-Kraftfeldmodelle von M. Klaes erstellt, um potentielle Wirt-Gast-Wechselwirkungen vorhersagen zu können (vgl. Kap. 3.2). Als potentieller Gast wurde (S)-(-)-Limonen verwendet. Zur Vereinfachung wurden zur Berechnung der 3D-Kraftfeldmodelle die Wasserstoffatome weggelassen, und die langen Alkyreste wurden auf Methylgruppen verkürzt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 62 dargestellt.

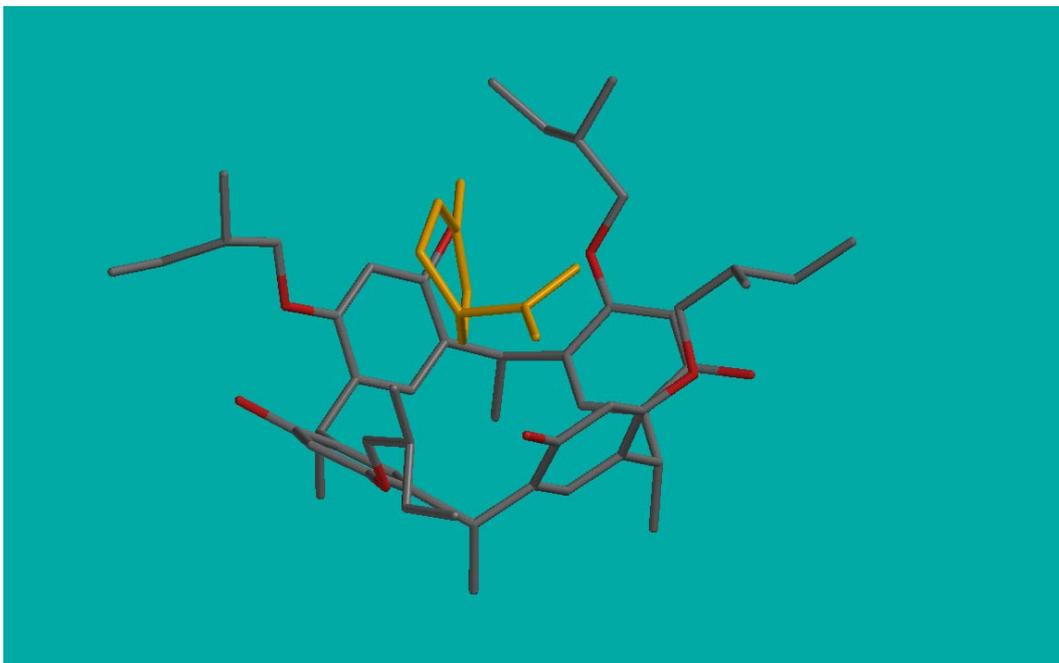


Abb. 62: 3D-Kraftfeldmodell eines untersuchten Resorc[4]arens mit (S)-(-)-Limonen als Gastmolekül [84].

Die 3D-Kraftfeldmodell-Berechnung ergibt, dass (S)-(-)-Limonen als potentieller Gast für diese Wirtstruktur geeignet ist. Aus chemischer Sicht sollten auch chirale Amine wie (R)-/(S)-2-Aminobutan oder (R)-/(S)-Phenylethylamin zur Ausbildung spezifischer Wechselwirkungen aufgrund der Möglichkeit einer Komplexbildung geeignet sein.

Als chirale Analyten wurden (S)-(-)-Limonen (Acros, 92%), (R)-(+)-Limonen (Aldrich, 97%), (R)-Phenylethylamin (Aldrich, 98%), (S)-Phenylethylamin (Aldrich, 98%), (+)-Menthol (Acros, 99%) und (-)-Menthol (Acros, 99,7%) jeweils in Konzentrationsreihen zur Erstellung von Isothermen untersucht. Um die prinzipielle Möglichkeit der Diskriminierung von chiralen Analyten zu untersuchen, ist es nicht nötig, 100%ig reine Enantiomere zu vermessen.

Zur Kontrolle wurden auch zwei achirale sensoraktive Substanzen vermessen, Calix[4]aren (CA) und 4-tert-Butylcalix[4]aren-tetraessigsäure (tBC4t). Da diese Wirtverbindungen die Enantiomere aufgrund ihrer gleichen chemischen Reaktivität nicht unterscheiden können, sind die Sensorantworten dieser Sensoren ein geeignetes Kriterium, die Güte der durchgeführten Messungen zu überprüfen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dieses QMB-Arrays sind als Netzdiagramme in Abbildung 63 zusammengestellt.

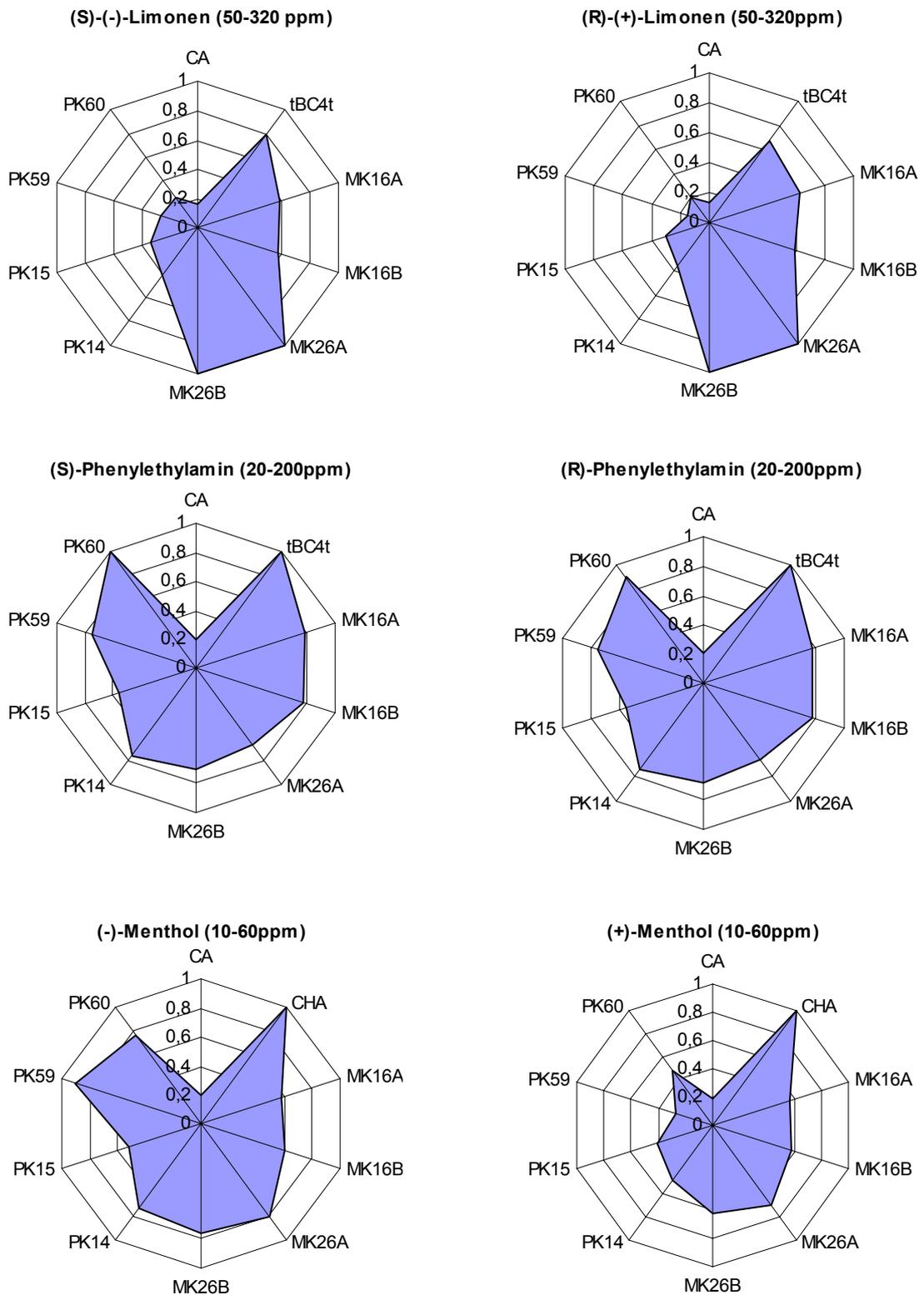


Abb. 63: Netzdiagramme zur Unterscheidung chiraler Analyte, normiert.

Die Unterschiede der Netzdiagramme zwischen den enantiomeren Formen (R)-/(S)-Limonen und (R)-/(S)-Phenylethylamin sind nur minimal. Die einzigen Substanzen mit Diskriminierungspotential scheinen die Diketopiperazine zu sein. Die achiralen sensoraktiven Substanzen CA und tBC4t zeigen im Rahmen der Fehlertoleranzen für beide Enantiomere jeweils die gleiche Analytsensitivität mit kleinen Abweichungen bei Limonen. Aufgrund dieser Abweichungen sind die kleinen Unterschiede der Netzdiagramme, die bei den Diketopiperazinen für (S)-(-)-Limonen und (R)-(+)-Limonen auftreten, für eine Diskriminierung nicht signifikant. Aus den gleichen Gründen ist auch eine Diskriminierung von (R)-Phenylethylamin und (S)-Phenylethylamin trotz der kleinen Unterschiede bei den Analytsensitivitäten der Diketopiperazine nicht möglich.

Einzig (+)-Menthol und (-)-Menthol ist mit Hilfe dieses Arrays diskriminierbar. Auch hier liegen die entscheidenden Unterschiede in der Analytsensitivität bei den Diketopiperazinen. Darum sind die Analytsensitivitäten dieser Substanzen auf Menthol in Abbildung 64 gesondert dargestellt.

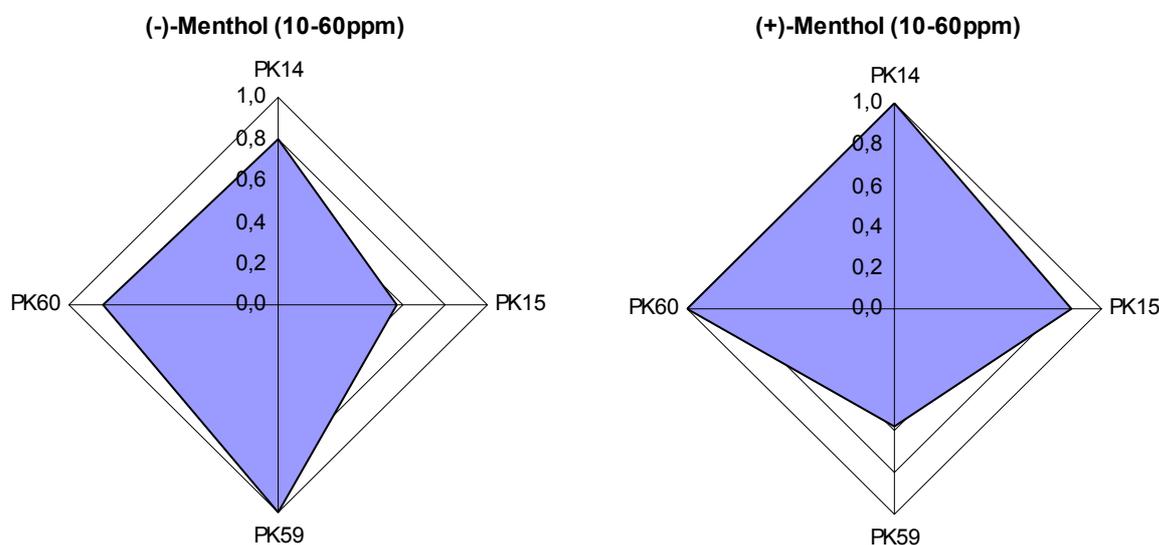


Abb. 64: Netzdiagramme der Diketopiperazine auf den Analyten Menthol, normiert.

Diese Netzdiagramme bestätigen, dass (+)-Menthol und (-)-Menthol mit Hilfe der sensoraktiven Substanzen PK14, PK15, PK59 und PK60 diskriminierbar sind.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die mit Aminosäuresequenzen funktionalisierten Diketopiperazine ihr schon in Lösung bewiesenes Potential zur selektiven Erkennung von Peptiden auch bei Messungen in der Gasphase beweisen. Eine qualitative Unterscheidung von chiralen Analyten gelingt mit Hilfe dieser Substanzen. Um genauere Aussagen treffen zu können, sind allerdings weitere Messungen nötig.

Weiterhin belegen die Messungen, wie schwer es sein kann, trotz intensiver theoretischer Berechnungen spezifische Wirt-Gast-Wechselwirkungen vorherzusagen. Es ist immer unumgänglich, solche Vorhersagen auch durch Messdaten zu überprüfen.

### 12 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, um verschiedene akustische Mikrosensoren im Hinblick auf ihre Analytsensitivität im Einsatz als Chemosensoren schnell und einfach vergleichen zu können. Die Entwicklung dieses Verfahrens gelang mit Hilfe grundlegender Gleichungen, die die Resonanzfrequenzabhängigkeit dieser Sensoren von einer Massenbelegung an ihrer Oberfläche beschreiben. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde in praktischen Messungen für 10 MHz QMB-Sensoren und 433 MHz SAW-Sensoren bestätigt.

Dazu wurde ein theoretischer Wert für das Analytsensitivitätsverhältnis der beiden untersuchten Sensoren mit Hilfe der sensorisch sinnvollen physikalischen Detektionsgrenzen ermittelt, die durch das Rauschen des jeweiligen Systems bestimmt sind. Dieser Wert konnte durch praktische Messungen mit QMB- und SAW-Sensoren, die jeweils mit den gleichen sensoraktiven Substanzen beschichtet wurden, an Konzentrationsreihenmessungen für unterschiedliche Analyte bestätigt werden. Für die untersuchten QMB- und SAW-Sensoren konnte ein Analytsensitivitätsverhältnis von 400 bestimmt werden. Damit ist die Analytsensitivität der untersuchten SAW-Sensoren um den Faktor 400 größer als die Analytsensitivität der untersuchten QMB-Sensoren.

Weiterhin wurde der Ansatz, den theoretischen Wert für das Analytsensitivitätsverhältnis mit Hilfe der physikalischen Detektionsgrenzen zu bestimmen, eindrucksvoll bestätigt. Eine Berechnung des theoretischen Wertes durch aufwändige, schwierige und ungenaue Bestimmung von physikalischen Parametern der sensoraktiven Schicht wie Dichte und Höhe ist somit unnötig.

Zusätzlich untermauert dieses Verfahren die Gültigkeit der verwendeten Gleichungen zur Beschreibung der Frequenzänderung abhängig von der Massendichteänderung. Dies bestätigt, dass beide Systeme im rein gravimetrischen Regime arbeiten.

Eine zukünftige Aufgabe ist nun, die Gültigkeit dieses Verfahrens auch an anderen akustischen Mikrosensoren mit anderen Grundfrequenzen zu untersuchen.

Der Einsatz von SAW-Sensoren ist für sehr kleine Konzentrationsbereiche und Messungen, die sehr schnelle Antwortzeiten erfordern, trotz des größeren apparativen Aufwandes lohnenswert. QMB-Sensoren hingegen eignen sich besser für Routinemessungen in der industriellen Anwendung.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die schon bei QMB-Sensoren nachgewiesene selektive Einlagerung von Analyten aufgrund von selektiven Wirt-Gast-Wechselwirkungen auch für entsprechende SAW-Sensoren gilt. Dazu wurden SAW-Sensoren mit ausgesuchten makromolekularen Substanzen beschichtet, die bereits auf ihre selektiven Möglichkeiten mit Hilfe von QMB-Sensoren getestet wurden. Ein limitierender Faktor bei diesen Untersuchungen war die problematische Beschichtung der SAW-Sensoren mit den gewünschten sensoraktiven Substanzen. Um solche Untersuchungen zukünftig besser durchführen zu können, müssen die Beschichtungsverfahren für SAW-Sensoren weiter verbessert werden. Ein vielversprechender Ansatz ist die Verwendung eines für SAW-Sensoren optimierten Elektrospray-Verfahrens. Dies stellt eine große Herausforderung dar, die zwingend gelöst werden muss, um die größere Analytsensitivität von SAW-Sensoren gegenüber QMB-Sensoren auch außerhalb des Labors zu Analysezwecken effektiv und langzeitstabil nutzen zu können.

Schließlich konnte durch den Einsatz von chiralen Wirtverbindungen als sensoraktive Beschichtungen auf QMB-Sensoren gezeigt werden, dass es potentiell möglich ist, enantiomere Analytmoleküle in der Gasphase zu unterscheiden. Mit Hilfe eines Arrays aus zehn QMB-Sensoren konnte (+)-Menthol von (-)-Menthol diskriminiert werden. Das größte Potential zur selektiven Erkennung zeigten dabei mit Aminosäuresequenzen funktionalisierte Diketopiperazine. Durch die freie Kombinierbarkeit der Aminosäuresequenzen bieten diese Wirtsubstanzen auf dem Hintergrund der molekularen Erkennung ungeahnte chemosensorische Möglichkeiten. Interessant erscheint unter diesen Gesichtspunkten auch die Untersuchung von reinen Aminosäuresequenzen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie eine helicale Struktur auszubilden und damit Hohlräume für spezifische Wirt-Gast-Wechselwirkungen bereitstellen. Die durchgeführten Untersuchungen ermutigen, diese chiralen Wirtsubstanzen als sensoraktive Schichten auf Chemosensoren zur Diskriminierung chiraler Analyte einzusetzen.

## **Zusammenfassung und Ausblick**

---

Nachdem die noch bestehenden Beschichtungsprobleme für SAW-Sensoren behoben sind, eröffnen diese empfindlicheren akustischen Sensoren noch bessere Diskriminierungsmöglichkeiten, als dies auf QMB-Array-Basis bereits jetzt möglich ist.

## 13 Literaturverzeichnis

- [1] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Z. Phys., **155** (1959) 206-222.
- [2] W.H. King jr., *Piezoelectric sorption detector*, Anal. Chem., **36** (1964) 1735-1739.
- [3] A. Balto, *Piezoelectricity: History and new thrusts*, Proc. Ultrason. Symp., **1** (1996), 575-583.
- [4] H. Wohltjen, Anal. Chem., **56** (1984) 87A-103A.  
R.A. Newman, Anal. Chem., **63** (1991) 585A-588A.  
G. Haugen, G. Hieftje, Anal. Chem., **60** (1988) 23A-31A.  
D.S. Ballantine, H. Wohltjen, Anal. Chem., **61** (1989) 704A-715A.  
S. Borman, Anal. Chem., **59** (1987) 1161A-1164A.  
M.R. Deakin, D.A. Buttry, Anal. Chem., **61** (1989) 1147A-1154A.
- [5] B.V. Mill, Y.V. Pisarevsky, *Langasite-type materials: From discovery to present state*, Proc. (2000) IEEE Int. Freq. Control. Symp., 133-144.
- [6] J. Detaint, B. Capelle, O. Cambon, E. Phillippot, *Properties of AT cut gallium phosphate resonators*, Proc. IEEE Int. Freq. Control. Symp., (2000) 145-157.
- [7] J.W. Grate, S.J. Martin, R.M. White, *Acoustic Wave Microsensors (Part I)*, Anal. Chem., **65** (1993) 940A-986A.
- [8] J.W. Grate, S.J. Martin, R.M. White, *Acoustic Wave Microsensors (Part II)*, Anal. Chem., **65** (1993) 987A-997A.
- [9] [http://www.kvg-gmbh.de/Deutsch/frameset/frameseite\\_master.htm](http://www.kvg-gmbh.de/Deutsch/frameset/frameseite_master.htm), aufgerufen am 10.02.2004.
- [10] J.R. Hunt, R.C. Smythe, *Chemically-milled VHF and UHF AT-cut resonators*, Proc. 39<sup>th</sup> Ann. Freq. Contr. Symp., (1985) 292-300.
- [11] A.J. Bernot, *Etching studies of AT-cut cultured quartz using etchants containing fluoride, salts, hydrofluoric acid and ammonium bifluoride*, Proc. 39<sup>th</sup> Ann. Freq. Contr. Symp., (1985) 271-275.
- [12] C.Lu, A.W. Czanderna, *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, (1984).
- [13] <http://www.qsl.net/dk1ag/Kap2.pdf>, aufgerufen am 10.02.2004.
- [14] F.R. Lack, G.W. Willard, I.E. Fair, *Some improvements in quartz crystal circuit elements*, Bell Syst. Tech. J., **13** (1934) 453-463.
- [15] H. Ziegler, *A low-cost digital sensor system*, Sensors and Actuators, **5** (1984) 169-178.
- [16] L. Spassov, *Piezoelectric Quartz Resonators as Highly Sensitive Temperature Sensors*, Sensors and Actuators A, **30** (1992) 67-72.
- [17] K.K. Kanazawa, J.G. Gordon II, *Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid*, Anal.Chem., **57** (1985) 1770-1771.

- [18] K.K. Kanazawa, J.G. Gordon II, *The Oscillation Frequency of a Quartz Resonator in Contact with a Liquid*, Anal. Chim. Acta, **175** (1985) 99-105.
- [19] M. Rapp, *Chemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen*, Dissertation, Universität Heidelberg, (1991).
- [20] D.C.L. Rayleigh, Proc. London Math. Soc., **17** (1885) 4-11.
- [21] K. Dransfeld, E. Salzman, Phys. Acoust., **7** (1970) 219-272.
- [22] F.A. Firestone, J.A. Frederick, J. Acoust. Soc. Amer., **18** (1946) 200-211.
- [23] R.M. White, F.W. Voltmer, Appl. Phys. Lett., **7** (1965) 314-316.
- [24] J. Campbell, *Surface Acoustic Wave Devices and Their Signal Processing Application*, Academic Press Inc., Boston, (1989).
- [25] R. Peach, *On the existence of surface acoustic waves on piezoelectric substrates*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Frequ. Contr., **48** (2001) 1308-1320.
- [26] R.M. White, *Surface Elastic Waves*, Proc. IEEE, **58** (1970) 8.
- [27] H.J. Fröhlich, W. Fasold, *Taschenbuch der Akustik*, Band II, VEB Verlag Technik Berlin (1984).
- [28] M. Lewis, Proc. IEEE Ultrason. Symp., (1977) 744-752.
- [29] C.A. Flory, R.L. Baer, Proc. IEEE Ultrason. Symp., (1987) 313-318.
- [30] B.A. Auld, J.J. Gagnepain, M. Tan, *Horizontal shear surface waves on corrugated surfaces*, Electronics Lett., **12** (1976) 650-651.
- [31] S.J. Martin, G.C. Frye, A.J. Ricco, T.E. Zipperian, Proc. IEEE Ultrason. Symp., (1987) 563-567.
- [32] J.E. May, *Guided Wave Ultrasonic Delay Lines*, in W.P. Madson (ed.) *Physical Acoustics*, **1A** Academic Press (1964) 417-483.
- [33] E. Gidizeli, N. Goddard, C. Lowe, A. Stevenson, *A Love plate biosensor utilising a polymer layer*, Sensors and Actuators B, **6** (1992) 131-137.
- [34] C. Zimmermann, D. Rebiere, C. Dejous, J. Pistre, E. Chastaing, R. Planade, *A Love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds*, Sensors and Actuators B, **76** (2001) 86-94.
- [35] J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa, *SH-SAW Biosensor Based on pH-Change*, IEEE Ultrason. Symp., Baltimore, MD, USA, (1993) 337-340.
- [36] J. Kondoh, S. Shiokawa, *SH-SAW Taste Sensor Based on Acoustoelectric Interactions*, IEEE Ultrason. Symp., Baltimore, MD, USA, (1993) 421-424.
- [37] R.M. White, S.W. Wenzel, *Fluid loading of a Lamb wave sensor*, Appl. Phys. Lett. **26** (1988) 1653-1655.
- [38] P. H. Carr, A. Jhunjhunwala, L.A. Veilleux, J.F. Vetelino, J.C. Field, *New Low Loss High Coupling Mode up to 1 GHz on LiNbO<sub>3</sub>*, Proc. IEEE Ultrason. Symp., Phoenix, AZ, USA, (1977) 579-584.
- [39] A.J. Ricco, S.J. Martin, *Acoustic Wave Viscosity Sensor*, Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 1474-1476.

- [40] G.J. Bastiaans, *Chemical Sensors*, Edmonds T.E., Ed., Blackie, Glasgow, London, (1988) 295-319.
- [41] T.E. Parker, G.K. Montress, IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Control UFFC, **35** (1988) 342-364.
- [42] W.H. Wade, J.L. Slutsky, *Quartz crystal thermometer*, Rev. Sci. Instr., **33** (1962) 212-213.
- [43] A.D. Ballato, R. Bechmann, *Effects of initial stress on vibrating quartz plates*, Proc. IRE, **48** (1960) 261-262.
- [44] R.L. Filler, *The acceleration sensitivity of quartz crystal oscillators: A review*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr., **35** (1988) 297-305.
- [45] J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Surface acoustic wave sensors for high-temperature applications*, Proc. IEEE Int. Freq. Cont. Symp., (1988) 615-620.
- [46] M. Ishido, *Acoustic-wave-based voltage sensors*, Sensors and Actuators A, **44** (1994) 183-189.
- [47] W. Buff, *Passive remote sensing for temperature and pressure using SAW resonator devices*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr., **45** (1998) 1388-1392.
- [48] W.E. Bulst, G. Fischerauer, L. Reindl, *State of the art in wireless sensing with surface acoustic waves*, Proc. 24<sup>th</sup> Annu. Conf. IEEE Industr. Electr. Soc., (1998) 2391-2396.
- [49] W. Göpel, *Chemische Sensoren - technische Sinnesorgane für Riechen und Schmecken*, Spektrum der Wissenschaft, **1** (1994) 97-105.
- [50] C. Heil, *Supramolekulare Wirt-Gast-Systeme zur Detektion von Carbonylverbindungen in der Gasphase*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, (2000).
- [51] A. Zasadzinski, R. Viswanathan, Science, **263** (1994) 1726-1733.
- [52] L. Wächter, *Elektrospaybeschichtung von mikrogravimetrischen Sensoren*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, (2003).
- [53] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, G. Noetzel, W. Göpel, *Performance of Mass-Sensitive Devices for Gas Sensing: Thickness Shear Mode and Surface Acoustic Wave Transducers*, Anal. Chem., **68** (1996) 2110-2118.
- [54] H. Wohltjen, R. Dessy, Anal. Chem., **51** (1979) 1458-1464.
- [55] M. Schickfus, R. Stanzel, T. Kammereck, D. Weiskat, W. Dittrich, Sensors and Actuators B, **18-19** (1994) 443-447.
- [56] A.J. Ricco, J.S. Martin, Thin Solid Films, **206** (1991) 94-101.
- [57] H.E. Endre, S. Drost, Sensors and Actuators B, **4** (1991) 95-98.
- [58] K.D. Schierbaum, A. Gerlach, M. Haug, W. Göpel, Sensors and Actuators B, **20** (1992) 130-137.
- [59] R. Lucklum, C. Behling, R.W. Cernosek, S.J. Martin, *Determination of complex shear modulus with thickness shear mode resonators*, J. Phys. D., Appl. Phys., **30** (1997) 346-356

- [60] E.J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glas Transition*, Akademie-Verlag, Berlin, (1992).
- [61] S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia, *Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and film resonance*, Anal. Chem., **66** (1994) 2201-2219.
- [62] R. Lucklum, C. Behling, P. Hauptmann, *Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors*, Anal. Chem., **71** (1999) 2488-2496.
- [63] R. Lucklum, C. Behling, P. Hauptmann, *Signal amplification with multilayer arrangements on chemical quartz-crystal-resonator sensors*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Frequ. Contr., **47** (2000) 1246-1252.
- [64] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, (1990).
- [65] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Absorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc., **60** (1938) 309-319.
- [66] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner-Verlag, Stuttgart, (1989).
- [67] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, (1999).
- [68] E. Fischer, Chem. Ber., **27** (1894) 2985-2993.
- [69] K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, R. Weiber, *Multivariate Analysenmethoden - Eine anwendungsorientierte Einführung*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1990).
- [70] T. Nakamoto, A. Fukuda, T. Moriizumi; *Perfume and flavour identification by odour-sensing system using quartz resonator sensor array and neural-network pattern recognition*, Sensors and Actuators B, **10** (1993) 85-89.
- [71] VDI Richtlinie 3490, Blatt 13, VDI-Verlag, Düsseldorf (1980)
- [72] U. Schramm, *Entwicklung von Prototypen zur Ammoniaküberwachung in feuchter Luft für den Einsatz innerhalb eines Multigassensors*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, (1999).
- [73] <http://www-ifa.fzk.de/Rapp/index.html>, aufgerufen am 10.02.2004.
- [74] J. Reibel, S. Stier, A. Voigt, M. Rapp, *Influence of Phase Position on the Performance of Chemical Sensors Base on SAW Device Oscillators*, Anal. Chem., **70** (1998) 5190-5197.
- [75] Landold-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, 2. Teil, Bandteil a, *Gleichgewichte Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene*, Springer Verlag, (1960).
- [76] J.D.N. Cheeke, Z. Wang, *Acoustic wave gas sensors*, Sensors and Actuators B, **59** (1999) 146-153.
- [77] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1968).

- [78] M. Rapp, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, persönliche Mitteilung, (2003).
- [79] H. Wennemers, M. Conza, M. Nold, P. Krattinger, *Chem. Eur. J.*, **7** (2001) 3342-3347.
- [80] M. Conza, H. Wennemers, *J. Org. Chem.*, **67** (2002) 2696-2698.
- [81] J. M. Albrecht, *Dendrimere als neuartige Sensormaterialien zur Detektion gasförmiger Moleküle*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, (2000).
- [82] H. Wennemers, M. Nold, M. Conza, K. J. Kulicke, M. Neuburger, *Flexible but with a Defined Turn - Influence of the Template on the Binding Properties of Two-armed Receptors*, *Chem. Eur. J.*, **9** (2003) 442-448.
- [83] M. Klaes, C. Agena, M. Köhler, M. Inoue, T. Wada, Y. Inoue, J. Mattay, *First Synthesis, Isolation, and Characterization of Enantiomerically Pure and Inherently Chiral Resorc[4]arenes via Lewis Acid Cyclization of Resorcinol Monoalkyl Ethers*, *Eur. J. Org. Chem.*, (2003) 1404-1409.
- [84] M. Klaes, Universität Bielefeld, Institut für Organische Chemie I, persönliche Mitteilung, (2003).

## Anhang

### Veröffentlichungen

#### *Determination of the ripening state of Emmental cheese via quartz microbalances*

H. Schäfgen, U. Herrmann, J. W. Lörger, S. Maric, A.H. Parham, P. Piacenza, S. Braschoß, J. Flöke, L. Klein, M. Lopez, C.A. Schalley, G. Silva, M. Schlupp, H. Schwierz, G. Windscheif, F. Vögtle, J. Bargon

Sensors and Actuators B, **95** (2003) 6-19

### Posterpräsentationen

#### *Evaluation and Application of Supramolecular Systems as Selective Layers for Mass-Sensitive Sensors*

H. Schäfgen, U. Herrmann, J.W. Lörger, S. Maric, S. Braschoß, J. Flörke, J. Gläser, P. Piacenza, G. Windscheif, C.A. Schalley, F. Vögtle, J. Bargon

Euroensors XVI, European Conference on Solid-State Transducers, September 15 - 18, 2002, Prag

#### *Polymers and Supramolekular Systems as selective layers for mass-sensitive Sensors*

H. Schäfgen, U. Herrmann, J.W. Lörger, S. Maric, J. Bargon

Polydays 2002, The bi-annual international meeting on polymers, September 30 - October 02, 2002, Berlin, Potsdam

#### *Diketopiperazine Receptors as Highly Selektive Layers for Gravimetric Sensors*

H. Schäfgen, J.W. Lörger, U. Herrmann, S. Maric, B. Graewe, P. Krattinger, M. Conza, H. Wennmers, J. Bargon

E-MRS Spring Meeting, SYMPOSIUM N, New materials and technologies in sensor applications, June 10 - 13, 2003, Sraßburg

*Detection of Carbonyl Aroma Components Via Quartz Micro Balances*

H. Schäfgen, U. Herrmann, J.W. Lörger, S. Maric, O. Lukin, P. Mashayekhi, K. Portner, G. Windscheif, C.A. Schalley, F. Vögtle, J. Bargon

E-MRS Spring Meeting, SYMPOSIUM N, New materials and technologies in sensor applications, June 10 - 13, 2003, Straßburg

*Calixarenes As Sensor-Active Layers On Quartz Micro Balances (QMB) For The Detection Of Sterically Undemanding Ketones*

H. Schäfgen, U. Herrmann, J.W. Lörger, S. Maric, J. Bargon

E-MRS Spring Meeting, SYMPOSIUM N, New materials and technologies in sensor applications, June 10 - 13, 2003, Straßburg