

**Physikalisch basierte modulare  
Entwicklungsplattform für nicht-resonante  
miniaturisierte photoakustische  
Gas-Sensoren**

Simon Essing

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Computation, Information and Technology der Technischen Universität München zur Erlangung eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Angela Schöllig

Prüfende der Dissertation:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Gabriele Schrag
2. Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Alexander W. Koch

Die Dissertation wurde am 02.10.2023 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Computation, Information and Technology am 20.06.2024 angenommen.



# Abstract

Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) is considered one of the most important players in the Earth's climate system, along with methane ( $\text{CH}_4$ ) and nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ). These gases are largely responsible for the greenhouse effect that promotes global warming. Photoacoustic gas spectroscopy (PAS) can be employed to develop gas sensors for sensing these gases.

This work provides a modular development platform for the design of low-cost, compact, and configurable PAS systems in the form of non-resonant miniaturized PAS sensors. For this purpose, first an overview of the physical principles necessary to model the components is provided, as well as an introduction to the current state of the art in gas sensing in general and in photoacoustics in particular.

The PAS sensor system is subdivided into individual components – infrared emitter, gas absorption, photoacoustic performance – which are physically modeled and validated individually to obtain overall sensor system conclusions.

Algorithms for signal analysis and cross-sensitivity compensation are being designed as well. These not only increase the sensitivity of the sensor signal but are also suitable for measuring environmental parameters such as humidity from the photoacoustic signal. Furthermore, the influence of the chamber lid material on the sensor signal is being validated. Additionally, the work includes validated methods for testing and optimizing the response time of the sensor system. Finally, sensor prototypes for different target gases carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), methane ( $\text{CH}_4$ ), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), water vapor ( $\text{H}_2\text{O}$ ), the refrigerant R454B, carbon monoxide ( $\text{CO}$ ) and propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) are built and validated with the help of the developed methods by utilizing the modular development platform.



# Kurzfassung

Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) gilt neben Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) als einer der wichtigsten Akteure im Klimasystem der Erde. Diese Gase sind zu großen Teilen für den die Erderwärmung begünstigenden Treibhauseffekt verantwortlich. Mittels photoakustischer Gasspektroskopie (PAS) lassen sich Gassensoren zum Nachweis dieser Gase entwickeln.

Diese Arbeit liefert eine modulare Entwicklungsplattform für den Entwurf von kostengünstigen, kompakten und konfigurierbaren PAS-Systemen in Gestalt von nicht-resonanten miniaturisierten PAS Sensoren. Dazu wird zunächst ein Überblick über die zur Modellierung der Komponenten nötigen physikalischen Grundlagen gegeben, außerdem eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Technik im Bereich der Gassensorik im Allgemeinen und in der Photoakustik im Speziellen.

Das Sensorsystem wird zunächst in Einzelbausteine unterteilt – Infrarotemitter, Gasabsorption, photoakustische Leistung –, welche individuell durch physikalische Modelle analysiert und validiert werden, um Erkenntnisse über das Gesamtsystem zu gewinnen.

Des Weiteren werden Algorithmen für die Signalanalyse und zur Kompensation von Querempfindlichkeiten entwickelt. Hierdurch wird nicht nur die Sensitivität des Sensorsignals erhöht, sondern es eröffnen sich auch Möglichkeiten zur Messung von Umweltparametern wie etwa der Luftfeuchtigkeit. Zusätzlich wird auch der Einfluss des Materials des Kammerdeckels auf das Sensorsignal validiert.

In Rahmen der Arbeit werden überdies auch validierte Methoden vorgestellt, mit deren Hilfe die Antwortzeit des Sensorsystems bestimmt und optimiert werden kann. Abschließend werden mithilfe der entwickelten Methoden durch den Einsatz der modularen Entwicklungsplattform Sensorprototypen für die verschiedenen Zielgase Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), das Kühlmittel R454B, Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) aufgebaut und validiert.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Ziele der Arbeit . . . . .	5
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>7</b>
2.1 Gassensorik . . . . .	7
2.2 Photoakustische Spektroskopie . . . . .	10
2.2.1 Geschlossene Systeme – Indirekte Photoakustik . .	11
2.2.2 Offene Systeme – Direkte Photoakustik . . . . .	13
<b>3 Physikalische Grundlagen</b>	<b>17</b>
3.1 Photoakustischer Effekt . . . . .	17
3.2 Gasabsorption . . . . .	24
3.3 Infrarotemission . . . . .	31
3.4 Optische Filter . . . . .	33
3.5 Mikrofon . . . . .	34
<b>4 Systemmodellierung</b>	<b>37</b>
4.1 Infrarotemitter . . . . .	38
4.1.1 Mikroheizer . . . . .	38
4.1.2 Optischer Filter . . . . .	42
4.2 Gasabsorption . . . . .	48
4.2.1 Zielgase . . . . .	48
4.2.2 Absorptionsquerschnitt . . . . .	49
4.2.3 Absorptionspfad . . . . .	55
4.3 Optische Leistung in Abhängigkeit der Konzentration . .	57
4.4 Photoakustisches Signal . . . . .	58
4.5 Mikrofon . . . . .	64

4.6	Wärmeleitfähigkeit eines feuchten Gasgemischs . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Systemanalyse</b>	<b>75</b>
5.1	Signalanalyse . . . . .	76
5.1.1	Demodulation des Mikrofonsignals . . . . .	76
5.1.2	Ermittlung der Luftfeuchtigkeit über den Energi- einheit des Gesamtsignals . . . . .	81
5.1.3	Einfluss der Druckkammer auf die Sensitivität . . . . .	88
5.2	Systemantwortzeit und akustische Entkopplung . . . . .	93
5.2.1	Zeitkonstante der Systemantwort . . . . .	94
5.2.2	Akustische Entkopplung . . . . .	99
5.2.3	Zeitkonstante versus akustische Dämpfung . . . . .	100
5.3	MultiPAS – Verschiedene Zielgase im Vergleich . . . . .	101
5.3.1	Kohlenstoffdioxid (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	102
5.3.2	Methan (CH <sub>4</sub> ) . . . . .	105
5.3.3	Distickstoffmonoxid (N <sub>2</sub> O) . . . . .	106
5.3.4	Wasser (H <sub>2</sub> O) . . . . .	109
5.3.5	Kühlmittel (R454B) . . . . .	109
5.3.6	Kohlenstoffmonoxid (CO) . . . . .	112
5.3.7	Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) . . . . .	114
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
6.1	Ergebnisse im Überblick . . . . .	117
6.2	Künftige Konzepte und Ausblick . . . . .	121
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>



# 1 Einleitung

Dieses einleitende Kapitel beginnt mit einer Abhandlung über die generelle Motivation zur Entwicklung neuartiger Gassensoren und gibt anschließend eine Übersicht über die Ziele dieser Arbeit.

## 1.1 Motivation

Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) gilt als einer der wichtigsten Akteure im Klimasystem der Erde. Dabei ist es nicht nur zu großen Teilen für den die Erderwärmung begünstigenden Treibhauseffekt verantwortlich und in höheren Konzentrationen hoch giftig, sondern auch gleichzeitig eine notwendige Ressource für die lebensspendende Produktion von Sauerstoff durch Photosynthese – es bildet damit gleichermaßen Grundlage und Bedrohung allen Lebens. Durch diese kritische Rolle des  $\text{CO}_2$  liegt es generell im menschlichen Interesse, die Umgebung bezüglich dessen Konzentration zu überwachen, nicht zuletzt um Rückschlüsse auf durch  $\text{CO}_2$  induzierte Effekte und Mechanismen zu erhalten. Zu diesem Zweck können Gassensoren unterschiedlichster Funktionsweise eingesetzt werden, welche längst in vielfältigsten Anwendungsgebieten wie Luftqualitätsüberwachung, Biotechnologie, Klimatechnik, Medizintechnik, Abgasanalyse – um nur einige wenige zu nennen – etabliert sind. Aber auch in der Herstellung von Wein [1] und zur Sicherung von Verkehrstunneln [2] oder in der Luftüberwachung in Fahrzeugkabinen [3] wird  $\text{CO}_2$ -Sensorik benötigt.  $\text{CO}_2$ -Sensoren werden sogar bereits eingesetzt, um in Regenwäldern genauere Daten über das Mikroklima zu gewinnen und so neue Erkenntnisse über die Auswirkungen des Klimawandels zu erlangen [4].

Es wird erwartet, dass der Markt für Gassensoren von derzeit 1.4 Milliarden US-Dollar mit einer jährlichen Wachstumsrate von 8.9% bis 2027 auf 2.1 Milliarden US-Dollar wachsen wird. Dabei sollen die steigende Nachfrage nach miniaturisierten drahtlosen Gassensoren, die Integration von Gassensoren in HLK-Systeme (von Heiz-, Lüftungs- und Klimasystemen;

auch HVAC, von engl. heating, ventilation and air conditioning) und der Bedarf an der Überwachung der Luftqualität sowie die Fortschritte in der Entwicklung leistungsstarker und preiswerter Systeme das Wachstum des Marktes vorantreiben. [5]

Spätestens seit dem Übereinkommen von Paris ist auch in Deutschland das Bewusstsein für den Zusammenhang zwischen Treibhausgasemission und Erderwärmung im gesellschaftlichen Bewusstsein verankert und gesetzlich verbrieft [6, 7].

Doch welche Gase sind gegenwärtig besonders relevant für den Treibhauseffekt? Die drei schädlichsten Treibhausgase wurden im Protokoll von Kyoto im Jahr 1997 erstmals bestimmt und in dem darauf aufbauenden Pariser Abkommen bestätigt [6, 8]. Demnach sind die drei wichtigsten Treibhausgase Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Infolge der Treibhausgasemissionen durch die fortlaufende Industrialisierung stieg die Konzentration dieser Gase in der Atmosphäre innerhalb des letzten Jahrhunderts erheblich – und sie steigt weiterhin!

Die Abbildungen 1.1, 1.2 und 1.3 bezeugen den gravierenden Anstieg der Konzentration dieser drei Treibhausgase in der Atmosphäre in den letzten Jahrzehnten.

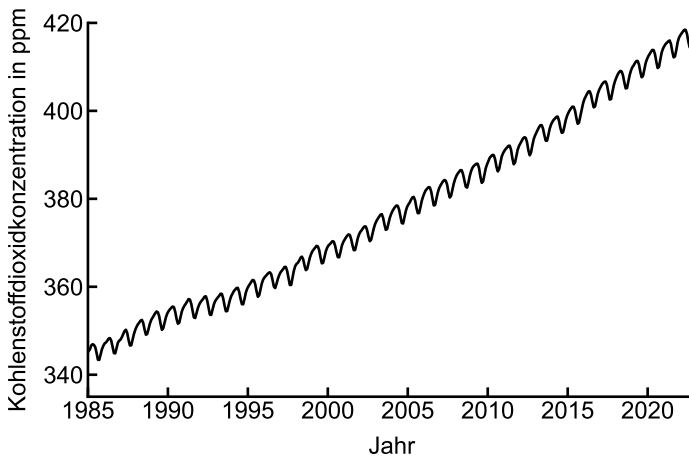


Abb. 1.1: Entwicklung der Kohlenstoffdioxidkonzentration ( $\text{CO}_2$ ) in der Atmosphäre, Daten entnommen aus [9, 10].

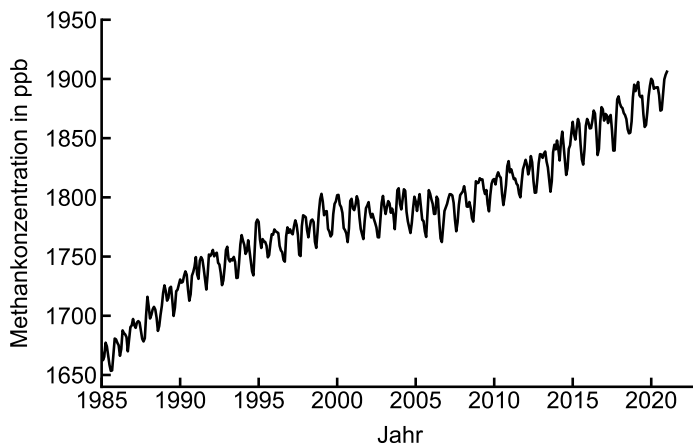


Abb. 1.2: Entwicklung der Methankonzentration ( $\text{CH}_4$ ) in der Atmosphäre, Daten entnommen aus [11, 12].

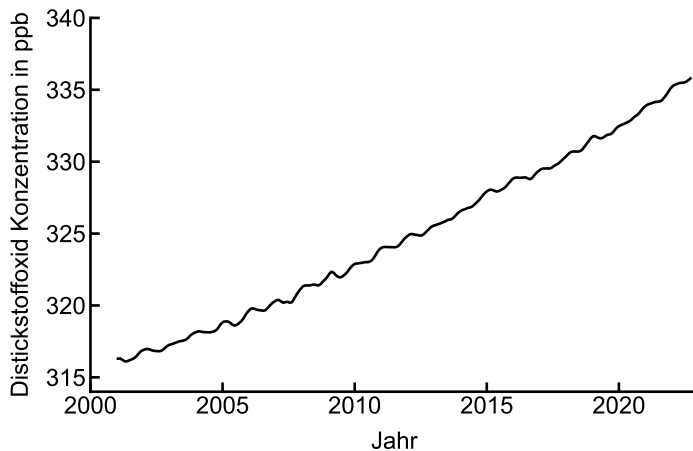


Abb. 1.3: Entwicklung der Distickstoffmonoxidkonzentration ( $\text{N}_2\text{O}$ ) in der Atmosphäre, Daten entnommen aus [12].

Im Jahr 2020 entfielen von der Gesamtemission treibhausaktiver Gase in Deutschland von etwa 730 Mt CO<sub>2</sub>-Equivalent rund 87.07 % auf Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), weitere 7.09 % auf Methan (CH<sub>4</sub>), außerdem 4.13 % auf Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) [13] – der Bedarf an Überwachung dieser Emissionen mit der Zielvorgabe der Minimierung der Gesamtemission ist offenkundig.

Zur Detektion von Gasen kommen verschiedene Sensormechanismen infrage: elektrochemische, potentiometrische, optochemische, nicht-dispersive-infrarot-spektroskopische und photoakustische Detektionsmethoden zählen hierbei zu den gängigsten Verfahren. Photoakustische Gassensoren gelten dabei als sehr selektiv, sensitiv, robust und schnell; sie können außerdem prinzipiell vergleichsweise kostengünstig produziert werden [14, 15].

Es ist also geboten, durch robuste, kompakte und kostengünstige Gassensorik flächendeckend die Emissionen dieser Treibhausgase zu überwachen – hierbei kann das Instrument der miniaturisierten, nicht-resonanten photoakustischen Gasspektroskopie eine entscheidende Rolle spielen.

Die photoakustische Gassensorik folgt im Allgemeinen diesem Schema: Infrarotstrahlung einer definierten Wellenlänge wird in eine Druckkammer eingebracht, in der Gasmoleküle diese optische Strahlung absorbieren und so in höhere Energiezustände gelangen. Durch Stoßprozesse geben diese Moleküle ihre Energie an andere Moleküle der Gasatmosphäre in der Druckkammer ab. Dadurch wird ein akustisches Signal erzeugt, welches durch ein Mikrofon detektiert werden kann [14, 16].

Gegenwärtige miniaturisierte photoakustische Sensorsysteme genügen häufig nicht der Forderung nach geringen Herstellungskosten; Kostentreiber sind in diesen Fällen zumeist die Strahlungsquellen – üblicherweise Laser oder Leuchtdioden. Industrielle Ansätze, als Strahlungsquelle Schwarzkörperstrahler einzusetzen, reduzieren zwar die Kosten, führen aber zu stärkeren Querempfindlichkeiten mit anderen Gasen oder mit Luftfeuchtigkeit [17, 18]. Ebendiese Sensoren stellen das derzeitige Limit bezüglich der Miniaturisierung von photoakustischen Gassensoren dar [15, 19]. Aufgrund der guten Anregbarkeit von CO<sub>2</sub> im mittleren Infrarotbereich ist derzeit insbesondere dieses Gas im Fokus der Entwicklung von miniaturisierten photoakustischen Gassensoren, es gibt aber auch Bestrebungen, bestehende Konzepte auf andere Gase wie

zum Beispiel Methan ( $\text{CH}_4$ ) zu erweitern [20].

Die eingesetzten Sensorsysteme zeichnen sich jedoch oft durch einen hohen Energieverbrauch, raumfordernde Sensorgehäuse und geringe Robustheit aus. Es besteht daher ein steigender Bedarf an miniaturisierten, robusten und kostengünstigen Sensorsystemen, um beispielsweise durch die Integration dieser in mobile Endgeräte eine flächendeckende Überwachung der Kohlenstoffdioxidkonzentration oder anderer Zielgase sicherzustellen. Dadurch eröffnet sich das Einsatzfeld der nicht-resonanten photoakustischen Gassensoren, die sich insbesondere durch kleine Formfaktoren und geringe Produktionskosten bei hoher Messgüte auszeichnen. Ein hinsichtlich Größe, Leistung und Kosten optimierter photoakustischer Gassensor kann in verschiedensten Gebieten herkömmliche Sensoren ersetzen: Sowohl in einer Belüftungseinrichtung moderner Wohnräume – etwa zur automatisierten Regelung des Raumklimas – als auch in einer Warnvorrichtung in der Umgebung moderner mobiler Klimaanlage oder auch als Messknotenpunkt global verteilter Klimaüberwachungssysteme.

In der Regel sind diese Sensoren in makroskopischer und vergleichsweise teurer Ausführung erhältlich [21]. Die Miniaturisierung solcher Systeme auf Basis von Siliziumtechnologie ermöglicht aber den kostengünstigen Einsatz in völlig neuen und portablen Anwendungsfeldern.

Im Zuge der hier vorgestellten Arbeit wird das Zusammenspiel der genannten Subkomponenten eines photoakustischen Sensorsystems analysiert, charakterisiert und eine – neben  $\text{CO}_2$  auch auf weitere Gase – skalierbare sowie modulare Sensorplattform entwickelt, die die derzeitigen Grenzen der Leistungsfähigkeit und Miniaturisierung erweitert.

## **1.2 Ziele der Arbeit**

Die herausragende Eignung der photoakustischen Gasspektroskopie (PAS) zur Detektion von infrarotaktiven Gase bietet ein erhebliches Potenzial für den Nachweis von Treibhausgasen.

Im Zuge dieser Arbeit wird auf Basis physikalischer Modellierung eine modulare Entwicklungsplattform zur Entwicklung kompakter, konfigurierbarer und kostengünstiger PAS-Systeme unterschiedlichster Zielvorgabe entwickelt.

Als mögliche Entwurfsziele kommen dafür die Wahl des Zielgases, die Sensorempfindlichkeit, die Ansprechzeit des Sensors und dessen Robustheit gegenüber Störeinflüssen und die Herstellungskosten infrage. Dazu wird zunächst eine Abhandlung über den Stand der Technik von Gassensorik im Allgemeinen und photoakustischer Gasspektroskopie im Speziellen geliefert. Dem folgt ein Überblick über die zur Modellierung benötigten physikalischen Grundlagen, die unterteilt sind in die Beschreibung der physikalischen Effekte der Photoakustik, der Gasabsorption, der Emission von Infrarotstrahlung, der optischen Transmission in Halbleitermaterialien sowie von kapazitiven Mikrofonen.

Die Modellierung der Bausteine der in dieser Arbeit entworfenen Entwicklungsplattform wird untergliedert in die Subkomponenten eines beispielhaften miniaturisierten photoakustischen Gassensors. Dazu wird eines der Kernelemente des Sensors – der Infrarotemitter – wiederum unterteilt in die Subkomponenten Mikroheizer und optischer Filter. Die Modellierung der Gasabsorption im Sensorsystem gliedert sich in die Berechnung des Absorptionsquerschnitts des Zielgasmoleküls unter Betriebsbedingungen, den Einfluss der Sensorkammer auf das Sättigungsverhalten und die Sensorsensitivität. Im weiteren Verlauf wird dann ein Modell des photoakustischen Signals erstellt und außerdem durch die Simulation der Wärmeleitfähigkeit in der Sensorkammer ein Werkzeug zur Kompensation von Quereinflüssen entwickelt.

Aufbauend auf den modellierten Systemkomponenten werden dann Sensorprototypen aufgebaut und validiert. Dazu werden Algorithmen entwickelt, die die Sensitivität des photoakustischen Signals im Vergleich zum gegenwärtigen Stand der Technik erhöhen und mögliche Querempfindlichkeiten kompensieren können. Außerdem wird der Einfluss unterschiedlicher Druckkammerdeckelmaterialien – als Kostentreiber der Fertigung – auf die Sensorsensitivität untersucht. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die Entwicklung validierter Methoden zur Bewertung der Systemantwortzeit und der akustischen Entkopplung des Sensorsystems, da dies maßgebliche Parameter zur Bewertung photoakustischer Gassensorik sind. Abschließend werden aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Schritte Sensorprototypen zur Detektion verschiedener Gase aufgebaut und validiert.

## 2 Stand der Technik

Im nachfolgenden Kapitel wird zunächst eine Einführung in die Methoden der Gassensorik geliefert, der eine Betrachtung des gegenwärtigen Stands der Technik der photoakustischen Gasspektroskopie folgt, einschließlich einer Einordnung des in dieser Arbeit entwickelten Systems. Dabei wird eine Einführung in die allgemeine photoakustische Spektroskopie gegeben, die eine schwerpunktmäßige Betrachtung von miniaturisierten Systemen einschließt, die sich wiederum in Systeme der direkten und der indirekten Photoakustik unterteilen lassen.

### 2.1 Gassensorik

Es gibt viele verschiedene Methoden, um die Konzentration eines bestimmten Gases zu messen – also einer bestimmten Gaskonzentration ein eindeutig definiertes elektrisches Signal zuzuordnen. Eine grundlegende Unterscheidung liefert Wiegleb mit der groben Einteilung in physikalische Gassensoren, physikalisch-chemische Gassensoren, auf Separation basierende Gassensoren und Absorptionsfotometern, die im Folgenden ausgeführt wird [22]:

#### Physikalische Gassensoren

Zu den ältesten Methoden der Gassensorik zählt die Messung der Wärmeleitfähigkeit. Dazu wird die Änderung des thermischen Widerstandes eines Gasgemisch als Messsignal verwendet. In der einfachsten Form kann ein solcher Sensor aus einem stromführenden Draht bestehen, der im Grundzustand eine definierte Temperatur hat. Ändert sich die Wärmeleitfähigkeit in der nächsten Umgebung um den Draht durch die Anwesenheit des Zielgases, so ändert sich auch dessen Temperatur und infolgedessen auch der elektrische Widerstand, der dann als elektrisches Sensorsignal gelesen werden kann.

Eine weitere Untergruppe der physikalischen Gassensoren sind die

massensensitiven Gassensoren. Darunter werden alle Sensoren zusammengefasst, die die von der molaren Masse der Gasmoleküle beeinflussten physikalischen Eigenschaften als Messgröße nutzen – zum Beispiel die Änderung der Schallgeschwindigkeit, die Änderung der mechanischen Dichte und insbesondere die Veränderung der Resonanzfrequenz durch die Anlagerung von Gasmolekülen an Oberflächen.

Einen Spezialfall der physikalischen Gassensoren stellt der paramagnetische Sauerstoffsensor dar, der die paramagnetische Eigenschaft von Sauerstoff zur Erzeugung eines Messsignals nutzt.

Auch mittels Ionisierung durch sogenannte Ionisationsverfahren können Gase detektiert werden, dabei dienen die bei der Ionisation freigesetzten Elektronen als Messgröße.

### **Physikalisch-chemische Gassensoren**

Zu den wichtigsten Methoden der physikalisch-chemischen Gassensoren zählen die sogenannten Wärmetönungs-Sensoren – auch Pellistoren genannt. Das zugrundeliegende Messprinzip detektiert die Wärmeleitfähigkeitsänderung infolge der Temperaturerhöhung bei katalytischer Verbrennung des Messgases am Sensorelement.

Elektrochemische Zellen können eingesetzt werden, um die Veränderung des Ladungstransports in einem Elektrolyt in Anwesenheit eines Gases als Messgröße zu detektieren.

Ebenfalls zur Gruppe der physikalisch-chemischen Gassensoren werden die Halbleiter-Gassensoren auf der Basis von Metalloxid (auch MOX-Sensoren genannt) gezählt. Hier wird die Widerstandsänderung in der Oberfläche des Halbleiters unter der Anwesenheit einer Gasphase als Messsignal genutzt. Ein Beispiel für die Anwendung dieses Sensortypus sind Atemanalysatoren [23].

Eine weitere Methode zur Detektion von Gasen ist die Messung der Veränderung der elektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten infolge der Einlagerung von Gasmolekülen, die einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand und die elektrische Kapazität haben.

Außerdem können Gase detektiert werden, wenn die Gasmoleküle mit sogenannten Indikatoren reagieren und eine Farbänderung hervorrufen, die unter anderem mittels Photodetektoren in ein elektrisches Signal umgewandelt werden kann.



## Separationsbasierte Gassensoren

Bei den auf Separation basierten Messverfahren werden die Komponenten eines Gasgemischs zur Selektion voneinander separiert.

Zu den wichtigsten Methoden zählt hierzu die Gaschromatographie, bei der die Selektivität durch unterschiedliches Adsorptionsverhalten der Gasmoleküle erreicht wird.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist ein weiteres Messverfahren, bei dem die Driftgeschwindigkeit von ionisierten Gasmolekülen in einem elektrischen Feld als Messgröße dient.

## Absorptionsfotometer

Eine wichtige Sensorgruppe zur Detektion von Gasen, die im Infrarotbereich absorbieren – dazu zählen naturgemäß alle treibhausaktiven Gase –, sind Absorptionsfotometer. Hier dient die durch die Gasmoleküle absorbierte optische Leistung als Messgröße.

Ein Gruppe, die diese Messverfahren nutzt, sind die sogenannten opto-pneumatischen Gasanalysatoren, welche eine breitbandige Strahlenquelle nutzen und den Druckunterschied in einer Messkammer infolge von molekularer Absorption als Messgröße nutzen.

Ebenfalls zu dieser Gruppe zählen die Filterfotometer. Hier hat der Detektor eine breitbandige Charakteristik – typischerweise werden sogenannte „Thermopiles“ und pyroelektrische Detektoren eingesetzt, die miniaturisierbar sind und in großer Stückzahl kostengünstig hergestellt werden können. Die Selektivität dieses Sensortypus wird dabei durch die Strahlenquelle oder mittels optischer Filter erreicht. Zu dieser Gruppe gehören auch die weit verbreiteten NDIR Sensoren (von engl. non dispersive infrared), welche in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden, da ein Großteil der relevanten Zielgase im Infrarotbereich absorbiert [24].

Eine vielversprechende Erweiterung dieses Messprinzips ist die sogenannte photoakustische Spektroskopie, bei der die Detektion des Gases akustisch erfolgt. Die absorbierte Energie wird von den angeregten Molekülen lokal an sie umgebende Moleküle über Zusammenstöße weitergegeben, wodurch lokal Wärme erzeugt wird, die in einem geschlossenen Messvolumen eine Druckerhöhung bedingt. Dieses bei periodischer Anregung ebenfalls periodische Drucksignal kann dann aku-

stisch gemessen werden. Zwar sind photoakustische Sensoren prinzipiell langsamere Sensorsysteme, da das Gas erst in die Detektionskammer geführt und diese gegen akustische Störeinflüsse hermetisch verschlossen sein muss. Dieses Messprinzip verspricht aber im Vergleich zu den anderen vorgestellten Messprinzipien hohes Potential zur Miniaturisierung bei gleichzeitig gesteigerter Selektivität und Robustheit gegen Störeinflüsse.

## 2.2 Photoakustische Spektroskopie

Der photoakustische Effekt wurde von Alexander Graham Bell [25] und Wilhelm Conrad Röntgen [26] zu Beginn der 1880er Jahre entdeckt. Das Grundprinzip des photoakustischen Effekts ist das Folgende:

In eine Druckkammer wird gezielt Infrarotstrahlung einer bestimmten Wellenlänge eingebracht, welche von Gasmolekülen absorbiert wird und sie dadurch in höherer Energiezustände bringt. Durch Stoßprozesse mit anderen Molekülen in der Kammeratmosphäre wird diese Energie auf andere Moleküle übertragen und löst dadurch akustische Schwingungen aus, die durch ein Mikrofon aufgenommen werden können. Vereinfacht betrachtet gilt: je lauter das detektierte akustische Signal, desto mehr Moleküle des Zielgases werden angeregt [14, 16]. Die physikalischen Hintergründe der photoakustischen Gassensorik ausgehend von den Entdeckungen Bells und Röntgens werden in Kapitel 3.1 eingehend behandelt [25, 26].

Nachfolgend sollen die Konsequenzen dieser Entdeckungen auf die Welt der Gassensorik beleuchtet werden, die auch 140 Jahre später nichts an Relevanz eingebüßt haben.

Gegenwärtige Systeme können grundsätzlich bezüglich der Ausprägung der wesentlichen Systemmerkmale – Strahlungsquelle, Messkammer, Detektor – unterschieden werden. Diese Merkmale können aber wiederum ebenfalls nach ihrer Ausprägung unterteilt werden. Folgende Fragestellungen drängen sich auf:

Welche Strahlungsquelle wird eingesetzt: Schwarzkörperstrahler [27], LED (von engl. light emitting diode) [28, 29] oder QCL (von engl. quantum cascade laser) [30]?

Wird die Messkammer als Resonator ausgelegt [31] oder zur Leitung der Strahlung [32]?

Wird ein gekapselter Detektor [33], ein offenes kapazitives [34] oder ein optisches [35] Mikrofon verwendet? Wird zur akustischen Detektion eine mechanische Resonanz genutzt [36]? Oder wird der Detektor über ein optisches Interferometer realisiert [37]?

Damit seien nur einige wenige aus einer Vielzahl an Publikationen zu diesen Fragen genannt.

Als wesentliche Unterscheidung ist hierbei hilfreich, die photoakustische Spektroskopie mit all ihren Facetten in zwei grundverschiedene Systeme zu unterteilen – Systeme direkter Photoakustik und indirekter Photoakustik. [15]

Bei der indirekten Photoakustik ist der Detektor nicht direkt mit dem zu analysierenden Gasgemisch (auch Analyt) akustisch gekoppelt. Hierzu wird eine hermetisch abgeschlossene Zelle, die mit dem zu detektierenden Gas gefüllt ist und mit einem akustischen Detektor – beispielsweise einem Mikrofon – ausgestattet ist, eingesetzt, um die Lichtabsorption zu messen. Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass das Beer-Lambert-Gesetz eine gültige Annäherung für die Lichtdämpfung ist und setzt diese in Bezug zur Gaskonzentration. Damit ähnelt das System einem NDIR Sensor, der statt eines Fotodetektors einen photoakustischen Detektor verwendet.

Im Gegensatz dazu steht die direkte Photoakustik: Bei diesem System wird der durch das Analyt erzeugte Schall erfasst, wobei das zu analysierende Medium akustisch mit dem Detektor verbunden ist.

Die Sensitivität und das Potenzial zur Miniaturisierung dieser beiden Ansätze werden von verschiedenen Parametern bestimmt, die nachfolgend beleuchtet werden.

### 2.2.1 Geschlossene Systeme – Indirekte Photoakustik

Die ersten kommerziell erhältlichen photoakustischen Gassensoren verwendeten ein NDIR-System mit zwei Kammern und einer gasgefüllten Detektorzelle [24]. Dieses System, das bereits seit 1943 als Ultrarot-Absorptionsschreiber (URAS) bekannt ist, wurde von Luft und Lehrer veröffentlicht und patentiert – augenfällig ist hier auch die in Deutschland bis in die 1960er Jahre gebräuchliche Bezeichnung „Ultrarot“ anstelle des heutzutage üblichen „Infrarot“ [22]. Das Sensorsystem verwendet eine hermetisch verschlossene Zelle, die mit dem zu messenden Gas gefüllt und mit einem akustischen Detektor ausgestattet ist, um die Lichtabsorption zu messen. Aus der Abschwächung des

Lichts auf dem optischen Weg zwischen der Lichtquelle und dem Lichtdetektor wird auf die Gaskonzentration geschlossen. Das System verfügt auch über einen eingebauten Referenzkanal und ein Nullsignal bei Abwesenheit des Messgases. [15, 22]

Bis heute wurden darauf aufbauend eine Vielzahl von Systemen entwickelt, wobei nachfolgend eine willkürliche Auswahl vorgestellt werden soll:

Es gibt Systeme, die die indirekte Photoakustik mit MOX-Sensoren kombinieren, um durch Kombination dieser Messprinzipien die Robustheit des Sensors zu erhöhen [38]. Weitere Ansätze verfolgen die Kombination von Schwarzkörperstrahlern und in der Detektorzelle verbauten MEMS Mikrofonen [39]. Auch wurden bereits miniaturisierte Kammern mit optimierter elliptischer Topologie zur Steigerung der Sensitivität entwickelt [32]. Ebenfalls wurden bereits Detektorsysteme für Kühlmittel entwickelt, die auf einem standardisierten TO-Gehäuse beruhen (von engl. transistor outline) [33]. Ein außerdem verbreiteter Ansatz ist die Integration der Detektorzelle in einem hermetischen Keramikgehäuse [19, 40–42].

Allen Systemen der indirekten Photoakustik ist jedoch gemein, dass das Signal innerhalb der Detektorzelle erzeugt wird und entlang der Messstrecke – analog zu den NDIR-Systemen – lediglich die Absorption als Messgröße auftritt. Diese Eigenschaft der indirekten Photoakustik erzeugt ein photoakustisches Signal, das innerhalb des Detektors stets einer konstanten Gaskonzentration unterworfen ist. Dadurch ist es bei der indirekten Photoakustik nicht möglich, in die Signalanalyse konzentrationsabhängige Phänomene bei der Erzeugung des photoakustischen Signals mit einzubeziehen und auf diese Weise die Sensitivität zu steigern.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch das Prinzip eines exemplarischen geschlossenen PAS-Systems. Hier wird die Strahlung der relevanten Wellenlänge auf der Messstrecke außerhalb der Druckkammer absorbiert. In der Druckkammer herrscht eine Atmosphäre aus 100 % der Zielgasmoleküle, welche durch die Strahlung angeregt werden, die durch eine optisch durchlässige Membran in die Kammer gelangt. Wird auf der eigentlichen Messstrecke zwischen Emitter und Membran durch eine hohe Zielgaskonzentration bereits viel Strahlung absorbiert, so gelangt weniger Strahlung in die Druckkammer. Folglich fällt auch das photoakustische Signal geringer aus. Es gilt also: Je höher das photoakustische

Signal in der Druckkammer des geschlossenen PAS-Systems, desto weniger Zielgasmoleküle befinden sich in der Messstrecke zwischen Emitter und Membran.

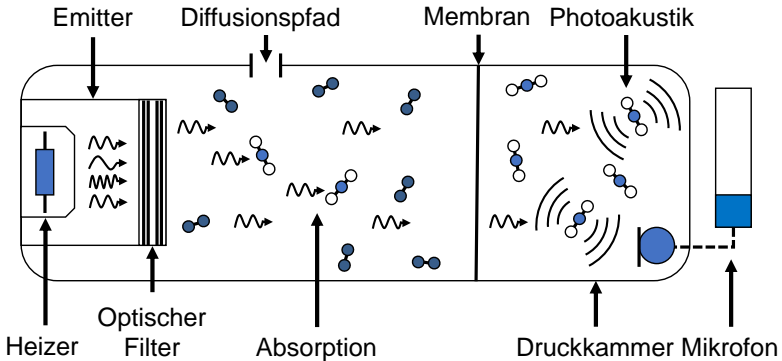


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Signalflusses eines exemplarischen geschlossenen miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systems.

## 2.2.2 Offene Systeme – Direkte Photoakustik

Bei der direkten Photoakustik ist der Detektor akustisch mit dem Analyten gekoppelt. Dadurch ergeben sich eine Reihe von weitreichenden Konsequenzen: Bei der indirekten Photoakustik wird die Selektivität durch die Detektorzelle vorgegeben, deren Gasinhalt gleichsam als idealer spektraler Filter fungiert. Bei der direkten Photoakustik muss die Selektivität durch die Charakteristik der Strahlungsquelle und gegebenenfalls durch optische Filter gesichert werden. Dafür kann aber die Sensitivität des Sensors durch die Erhöhung der optischen Leistung verbessert werden. Dies geschieht üblicherweise durch den Einsatz leistungsstarker Laser. Auch bietet die direkte Photoakustik die Möglichkeit, den Dynamikbereich des Sensors zu erhöhen, hier ist dann der Dynamikbereich des akustischen Detektors ausschlaggebend – bei MEMS Mikrofonen kann dieser durchaus einen Umfang von über 100 dB haben. [15]

Um die Leistung von Sensorsystemen direkter Photoakustik weiter zu erhöhen, kann das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden, indem

die Messkammer als Resonanzkörper ausgelegt wird und die Anregung in der Frequenz der Resonanz erfolgt. Dadurch können bei resonanten Photoakustiksensoren prinzipiell Messgenauigkeiten im Bereich von ppq (von engl. parts per quatillion; Teile pro Billiarde, also  $10^{15}$ ) erreicht werden – damit zählen photoakustische Sensoren zu den genauesten Gassensoren überhaupt. [15]

Nachfolgend sei eine Auswahl innovativer Systeme direkter Photoakustik aufgeführt: Das Sensorsystem kann mit einem resonanten Schallaufnehmer als optisches Fabry-Perot Mikrofon ausgeführt werden [35]. Anstelle eines Mikrofons kann aber auch eine Mikrobalkenstruktur als resonanter akustischer Wandler zur Detektion des photakustischen Signals dienen [43]. Ebenso kommt die weitverbreitete Anwendung einer Quartz-Stimmgabel als Resonator [44] infrage. Jüngste Ansätze verfolgen den Einsatz eines ICL (von engl. interband cascade laser) als Strahlenquelle in Kombination mit einem offenen MEMS Mikrofon [34]. Palzer führt überdies eine Vielzahl weiterer Umsetzungen der direkten Photoakustik als Messprinzip aus [15].

Das Wesen der direkten Photoakustik bedingt jedoch immer ein photoakustisches Signal, das direkt in der Messstrecke erzeugt wird und deshalb unmittelbar von der Gaskonzentration innerhalb dieser abhängt. Dadurch ist es bei der direkten Photoakustik möglich, Auswertelgorithmen auf das Mikrofonsignal anzuwenden, die von dieser Eigenschaft Gebrauch machen – im Verlauf dieser Arbeit wird ein solcher Ansatz entwickelt, siehe dazu auch Kapitel 5.1.1.

Im Zuge der Arbeit soll ein miniaturisiertes System entwickelt werden, welches den Anforderungen nach Robustheit, Sensitivität und Selektivität hinreichend genügt und gleichzeitig kommerziell realisierbar ist. Dazu wird ein System der direkten Photoakustik entwickelt, um das Potential zur Miniaturisierung auszuschöpfen und gleichzeitig einen möglichst hohen Dynamikbereich abzudecken. Als wesentliche Systembestandteile werden dazu die Strahlenquelle als Kombination aus einem Schwarzkörperstrahler und einem optischen Filter umgesetzt, als akustischer Detektor kommt ein in großer Stückzahl produzierbares kommerzielles MEMS Mikrofon infrage. Die Druckkammer soll ebenfalls einfach zu fertigen sein.

Abbildung 2.2 zeigt den Signalfluss eines exemplarischen miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systems von der Erzeugung breitbandiger Strahlung bis zum Mikrofonsignal. Die vom Heizer emittierte Schwarzkörperstrahlung wird vom optischen Filter auf die gewünschte

Wellenlänge begrenzt. Diese optische Strahlung gelangt in die Druckkammer und wird von Molekülen des Zielgases absorbiert. Diese absorbierte Energie wird über Stoßprozesse an umgebende Moleküle weitergegeben, wodurch es zu einer lokalen Erhöhung der Temperatur kommt. Gemäß der idealen Gasgleichung wird daraus eine lokale Erhöhung des Druckes, welche mit einem Mikrofon in der Druckkammer detektiert wird. Die Druckkammer selbst ist durch einen Diffusionspfad gasdurchlässig mit der Umgebung verbunden.

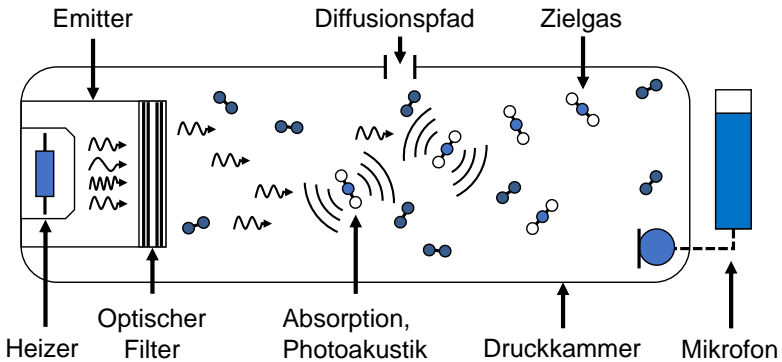


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Signalflusses eines exemplarischen offenen miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systems.

Zur Verdeutlichung der relevanten Systemkomponenten zeigt Abbildung 2.3 eine schematische Darstellung eines typischen miniaturisierten nicht-resonanten offenen PAS-Systems welches in dieser Arbeit eingesetzt wird. Das Emittersystem besteht hier aus einem Heizer, der ein breitbandiges Spektrum emittiert. Dieses wird durch einen optischen Filter auf den gewünschten Wellenlängenbereich begrenzt. In der Druckkammer absorbieren Gasmoleküle die optische Strahlung und wandeln sie in ein akustisches Signal um. Dieses wird dann von dem Mikrofon detektiert.

Als Zielvorgabe ergibt sich kurzum die Entwicklung eines kompakten, konfigurierbaren und kosteneffizienten Sensorsystems der nicht-resonanten direkten Photoakustik.

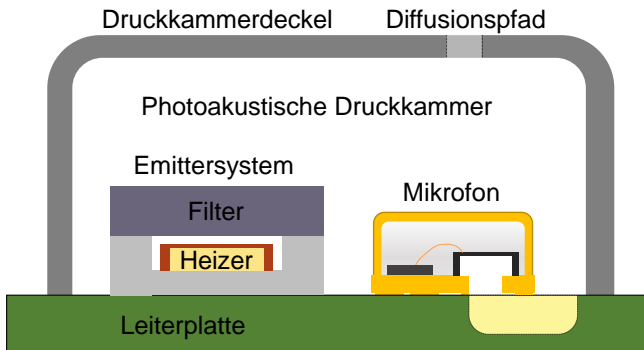


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der wesentlichen Komponenten eines typischen offenen miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systems.



# 3 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen zur Beschreibung des Gesamtsystems geschaffen, mit der sich der Signalpfad des Sensorsystems simulieren lässt, wobei der Schwerpunkt der Betrachtung auf die verschiedenen Systemkomponenten gelegt wird: Dazu wird das offene miniaturisierte nicht-resonante PAS-System in seine verschiedenen relevanten Systemkomponenten zerlegt, deren physikalischen Grundlagen einzeln beleuchtet werden:

Der photoakustische Effekt, die Gasabsorption, die Infrarotemission des Mikroheizers, die Transmission optischer Filter und das Mikrofon.

## 3.1 Photoakustischer Effekt

Der photoakustische Effekt – auch optoakustischer Effekt – wurde erstmals Ende des 19. Jahrhunderts beobachtet und 1880 von Alexander Graham Bell einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Das von Bell entwickelte sogenannte Photophon nutzte diesen Effekt und ermöglichte eine drahtlose, lichtgebundene räumliche Übertragung von Sprache [25]. Wenig später konnte auch Wilhelm Conrad Röntgen die lichtinduzierte Gasanregung experimentell nachweisen und von der Gaszusammensetzung abhängige Absorptionsreaktionen beobachten [26]. Für die Gasanalytik teilweise nutzbar wurde der photoakustische Effekt jedoch erst Mitte des 20. Jahrhunderts. Im Laufe der Jahre sank aber die Bedeutung der photoakustischen Analytik zugunsten der Chromatographie, hauptsächlich mangels leistungsfähiger Lichtquellen und akustischer Detektionseinheiten. Erst mit der Erfindung des Lasers konnten photoakustische Analysensysteme entwickelt werden, deren Auflösung bis in den Bereich von einem Milliardstel (auch ppb, von engl. parts per billion) reichte [45]. Heute ist neben der chemischen Analytik auch die biomedizinische Bildgebung ein wichtiges Anwendungsgebiet des photoakustischen Effekts [46].

Unter dem photoakustischen Effekt versteht man die Erzeugung von Schallwellen infolge der Absorption eines Lichtstrahls in einer gasförmigen, flüssigen oder festen Probe. Trifft Licht einer definierter Wellenlänge auf eine solche Probe, wird es absorbiert und die darin enthaltenen Gasmoleküle auf entsprechend höhere Rotations-, Schwingungs- oder Elektronenniveaus angehoben. Durch spontane oder stimulierte Emission in Form von Strahlung oder durch Kollisionen mit Nachbarmolekülen wird die aufgenommene Energie wieder abgegeben. Rotations- und Schwingungszustände relaxieren durch Kollisionsprozesse wesentlich schneller als durch spontane Emission. Daher wird die absorbierte Energie zum größten Teil in kinetische Energie umgewandelt. Dies führt zu einer lokalen Temperaturerhöhung, die wiederum eine lokale Druckerhöhung im Gas bedingt. Wird nun ein Lichtstrahl definierter Wellenlänge periodisch in das Medium eingekoppelt, so verhält sich die Druckänderung ebenfalls periodisch – und zwar mit gleicher Frequenz. [47]

Diese Druckänderung kann dann mit einem dynamischen Differenzdrucksensor, z.B. einem Mikrofon, detektiert werden. Entspricht die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts einem bestimmten Abstand zweier Energieniveaus des zu messenden Gases, so reagiert dieses photoakustisch auf die Lichtanregung [48, 49]. Um einen photoakustischen Gassensor als quantitatives Analyseinstrument zu entwickeln, sollte die Wellenlänge der optischen Anregung daher so gewählt werden, dass bestenfalls nur Moleküle des zu quantifizierenden Gases angeregt werden, andere in der Probe enthaltene Moleküle jedoch nicht. [50, 51] Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Ablauf des photoakustischen Effekts: Zunächst werden die Gasmoleküle durch modulierte Strahlung einer bestimmten Wellenlänge angeregt. Dadurch werden die Moleküle auf höhere Rotations-, Schwingungs- und Elektronenniveaus angehoben. Durch Kollisionsprozesse wird die absorbierte Energie in kinetische Energie umgewandelt, was zu einer lokalen Erwärmung und infolge thermischer Ausdehnung des Gases zu einem lokalen Druckgradienten führt. Es entsteht eine Druckwelle mit der Modulationsfrequenz der Strahlungsquelle, die mit einem Mikrofon gemessen werden kann [47]. Nachfolgend werden die physikalischen Grundlagen zur Beschreibung dieser Einzelschritte gelegt.

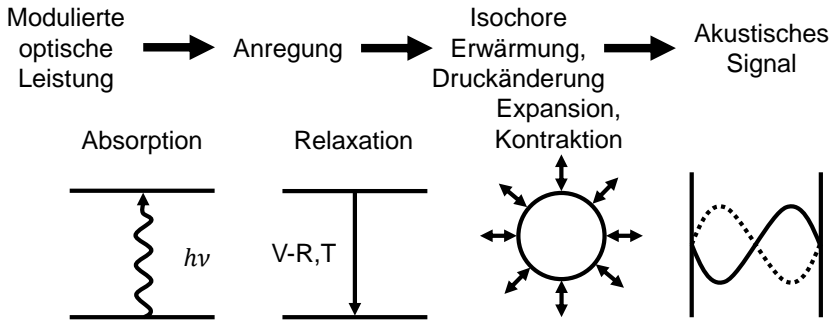


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des photoakustischen Effekts, in Anlehnung an [52]. Die Abkürzungen V, R und T stehen hierbei für Vibrations-, Rotations- und Translationsübergänge.

## Absorption

Der erste Schritt des photoakustischen Effekts ist die Absorption der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung durch die Gasmoleküle. Ein Molekül kann verschiedene diskrete Energiezustände einnehmen, wobei der niedrigste stabile Energiezustand als Grundzustand und Zustände höherer Energie als angeregte Zustände bezeichnet werden [47]. Wenn ein Molekül elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge  $\nu$  absorbiert, kann es von einem diskreten Zustand  $E_1$  in einen nächsthöheren Zustand  $E_2$  angeregt werden. Die dazu notwendige Energie wird mit Hilfe des Planckschen Wirkungsquantums  $h$  durch folgende Gleichung ausgedrückt [53]:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (3.1)$$

Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich zusammen aus kinetischer Energie, Elektronenenergie, Schwingungsenergie und Rotationsenergie [48]. Je nach Wellenlänge – und damit gemäß Gleichung 3.1 auch je nach Energie – des Photons werden unterschiedliche Energieanteile angeregt. Mit welcher Rate die Anregung der Übergänge erfolgt, wird durch die spektrale Energiedichte  $\rho(\nu)$ , die Besetzungsdichte  $N_1$  des Zustandes  $E_1$  und den Einsteinkoeffizienten für die induzierte Absorption  $B_{12}$  bestimmt [53]:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\nu) \quad (3.2)$$

Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts genügt die Besetzungsdichte  $N_1$  eines Zustands  $E_1$  einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung, die durch das statistische Gewicht  $g_1$ , die Gesamtzahl der Moleküle  $N$ , die Zustandssumme aller Eigenschwingungen  $Z$ , die Temperatur  $T$  und die Boltzmann-Konstante  $k_B$  bestimmt ist [47]:

$$N_1 = \left( \frac{g_1 N}{Z} \right) e^{\frac{-E_1}{k_B T}} \quad (3.3)$$

Elektromagnetische Strahlung der Intensität  $I_0$ , die ein homogenes, isotropes Material durchdringt, wird auf dem Weg  $d$  durch Absorption auf die Intensität  $I$  abgeschwächt. Der Grad des Intensitätsverlustes wird durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  bestimmt und durch das Lambert-Beer'sche Gesetz ausgedrückt [53]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.4)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  wird für einen Übergang zwischen den Zuständen  $E_1$  und  $E_2$  über deren Besetzungsdichten  $N_1$  und  $N_2$  und den Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  des Übergangs definiert [48]:

$$\alpha = \sigma(N_1 - N_2) \quad (3.5)$$

Im Falle eines unbesetzten höheren thermischen Zustandes ist  $N_2 = 0$  und für die Gesamtteilchendichte  $N$  gilt daher  $N \simeq N_1$ , da jedes Molekül ein Photon absorbieren kann.

Die Absorbanz  $A$  einer Probe ist durch Umformung der Gleichung 3.4 wie folgt definiert:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon c d \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\varepsilon$  der molare Absorptionskoeffizient und  $c$  die Konzentration des absorbierenden Stoffes. Die hier angegebenen Zusammenhänge vernachlässigen Beugungs-, Streu- und Reflexionseffekte [47, 48].

## Relaxation

Ein angeregtes Molekül kann durch Relaxation in seinen Grundzustand zurückkehren. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, wobei man grundsätzlich zwischen strahlender und nichtstrahlender Relaxation unterscheidet. Diese Relaxationsvorgänge dauern unterschiedlich lange [54].

### Strahlende Relaxation

Unter strahlender Relaxation versteht man einen Relaxationsvorgang, bei dem der Übergang vom angeregten Energiezustand in den Grundzustand unter Emission eines Photons erfolgt. Dies kann entweder durch Wechselwirkung mit einem anderen Photon oder durch spontane Emission geschehen [48]. Bei konstanter Lichteinstrahlung stellt sich im System ein Gleichgewicht zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen ein. Der Zusammenhang zwischen der spontanen Emissionsrate  $A_{21}$  und der induzierten Emissionsrate  $B_{21}$  ist durch folgende Gleichung gegeben [55]:

$$A_{21} = \frac{8\pi \cdot h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad (3.7)$$

Daher ist eine spontane Emission um die dritte Potenz der Wellenlänge weniger wahrscheinlich als eine induzierte Emission [48]. Um die Lebensdauer eines angeregten Zustandes  $E_2$  zu berechnen, wird der Zusammenhang zwischen der infinitesimalen Abnahme der Besetzungsdichte  $dN_2$  und der Übergangswahrscheinlichkeit  $A_2$  über das infinitesimale Zeitintervall  $dt$  hergestellt:

$$dN_2 = -A_2 N_2 dt \quad (3.8)$$

Über Variablentrennung und Integration mit der Bedingung  $N_2(t=0) = N_{20}$  folgt:

$$N_2 = N_{20} e^{-tA_2} \quad (3.9)$$

Die mittlere spontane Lebensdauer  $\tau_r$  eines angeregten Zustandes bezeichnet die Zeitspanne, nach der die Besetzungsdichte wieder auf  $1/e$  ihres Anfangswertes abgesunken ist. Diese Zeitspanne liegt für strahlende Relaxation typischerweise in einem Bereich zwischen  $10^{-1}$  s und  $10^{-3}$  s [47, 55].

### Nichtstrahlende Relaxation

Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung stoßen die einzelnen Moleküle eines Gases miteinander zusammen. Durch diese Stöße wechselwirken die Energieniveaus der beteiligten Moleküle miteinander. Bei inelastischen Stößen kommt es zur Energieübertragung von einem ange-

regten Molekül auf einen nicht angeregten Stoßpartner, wobei die Lebensdauer des angeregten Zustandes reduziert wird [56]. Relaxationszeiten für strahlungslose Relaxation liegen meist im Bereich von  $10^{-7}$  s bis  $10^{-9}$  s [55]. In der Regel werden dabei keine Photonen emittiert. Die mittlere Stoßzeit  $\tau_n$  ist abhängig von der Gasteilchendichte  $N$ , der mittleren Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  und dem Stoß- oder auch Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{Stoß}}$  und erfüllt folgende Gleichung [48]:

$$\tau_n = \frac{1}{N\bar{v}\sigma_{\text{Stoß}}} \quad (3.10)$$

Der Stoßquerschnitt  $\sigma_{\text{Stoß}}$  zweier Stoßpartner mit unterschiedlichen Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  kann näherungsweise nach [54] berechnet werden:

$$\sigma_{\text{Stoß}} = \pi \frac{(d_1 + d_2)^2}{4} \quad (3.11)$$

Die stoßbedingte Energieübertragung hängt auch von der Art der am Stoß beteiligten Moleküle ab und ist umso größer, je mehr Vibrations- und Rotationsniveaus am Stoßvorgang beteiligt sind [48]. Im thermischen Gleichgewicht gehorcht die mittlere Relativgeschwindigkeit der beteiligten Gasmoleküle einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung, die durch die Boltzmann-Konstante  $k_B$ , die Gastemperatur  $T$  und die reduzierte Masse  $\mu_{12}$  beschrieben wird [54]:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu_{12}}} \quad (3.12)$$

Die reduzierte Masse  $\mu_{12}$  errechnet sich aus den Massen  $m_1$  und  $m_2$  der Stoßpartner:

$$\mu_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.13)$$

Die mittleren Stoßzeiten liegen bei Normaldruck typischerweise im Bereich von  $10^{-10}$  s, also mindestens eine Größenordnung unterhalb der Lebensdauer der angeregten Zustände, so dass mehr Moleküle über Stoßmechanismen relaxieren können als über Strahlungsrelaxation. Mit steigendem Druck nimmt die mittlere Stoßzeit weiter ab. Aufgrund dieser Zusammenhänge ist davon auszugehen, dass im sichtbaren Spektrum elektromagnetischer Strahlung eine hinreichend effiziente Umwandlung von Licht in Wärme stattfindet. [48, 54]

## Druckänderung durch Expansion

Die zeitliche Änderung der im System enthaltenen angeregten Moleküle  $N_1$  erfüllt folgende Differentialgleichung [57]:

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{N_1}{\tau_e} = A_{01}N_0 \quad (3.14)$$

Dabei sei  $N_0$  die Anzahl der nicht angeregten Teilchen,  $A_{01}$  die mittlere Anregungszeit für den Übergang eines Moleküls vom nicht angeregten Zustand 0 in den angeregten Zustand 1 und  $\tau_e$  die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes. Die Gleichung 3.14 lässt sich für eine harmonische Anregung und unter der Annahme, dass die Gesamtteilchenzahl  $N$  annähernd gleich der der nicht angeregten Teilchen  $N_0$  ist, lösen zu [57]:

$$N_1(t) = \frac{1}{2}N\tau_e A_{01} \left( \frac{M \sin(\omega t - \arctan(\omega\tau_e))}{\sqrt{1 + \omega^2\tau_e^2}} + 1 \right) \quad (3.15)$$

Der Faktor  $M$  wird hier für die Modulationstiefe der Lichtquelle verwendet. Die Änderung der molekularen kinetischen Energie innerhalb eines isochoren Gasvolumens erfordert eine Druckänderung, die für ein photoakustisches System nur über die im vorigen Abschnitt beschriebene strahlungslose Relaxation möglich ist. Die zugeführte Wärmeenergie wird mit Hilfe der Boltzmann-Konstante über die Temperaturdifferenz berechnet:

$$E(t) = \frac{3}{2}k_B(T(t) - T_0) \quad (3.16)$$

Der Abbau dieser Wärmeenergie muss über die Kammerwand erfolgen und kann durch die Zeitkonstante  $\tau_{th}$  ausgedrückt werden. Für das zeitabhängige Drucksignal ergibt sich damit folgender Zusammenhang [57]:

$$P(t) = \frac{(\gamma - 1)\tau_e\tau_{th}}{2\tau_{VT}} \zeta N A_{01} \times \left( \frac{M \sin(\omega t - \arctan(\omega\tau_e) - \arctan(\omega\tau_{th}))}{\sqrt{1 + \omega^2\tau_e^2}\sqrt{1 + \omega^2\tau_{th}^2}} + 1 \right) \quad (3.17)$$

In Gleichung 3.17 bezeichnet  $\gamma$  den Isentropenexponenten, der als Verhältnis der isobaren und isochoren Wärmekapazitäten eines Gases definiert ist:  $\gamma = C_p/C_v$ . Die mittlere Zeitkonstante für eine nicht-strahlende molekulare Relaxation ist  $\tau_{VT}$ .  $\zeta$  gibt die Anregungsenergie eines einzelnen angeregten Zustandes an, der Zusammenhang zwischen Anregungsenergie und Wellenzahl  $\nu$  eines anregenden Photons benötigt die Lichtgeschwindigkeit  $c$  sowie das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und lautet:

$$\zeta = hc\nu \quad (3.18)$$

Die Fouriertransformation des Drucksignals ergibt analog zur Entwicklung der Gleichung 3.17 das von der Anregungsfrequenz abhängige photoakustische Drucksignal [57]:

$$P(j\omega) = \frac{(\gamma - 1)\zeta N A_{01} M}{\tau_{VT}(j\omega + 1/\tau_{th})(j\omega + 1/\tau_e)} \quad (3.19)$$

Zur Vertiefung des soeben behandelten Unterkapitels 3.1 finden sich in der Literatur hinreichende Abhandlungen über die physikalischen Grundkonzepte des photoakustischen Effekts [57, 58].

## 3.2 Gasabsorption

Das nachfolgende Kapitel gibt einen Überblick über die relevanten physikalischen Grundlagen der Gasabsorption mit einer Schwerpunktbehandlung der nötigen Grundlagen der Molekülphysik. Einführenden Betrachtungen über die Zusammensetzung der Erdatmosphäre folgt eine theoretische physikalische Erklärung der Ausbildung von Spektrallinien, die mit einer Beschreibung der tatsächlich auftretenden Absorptionsprofile endet.

### Zusammensetzung der Erdatmosphäre

Die Erdatmosphäre ist aus verschiedenen Gasen zusammengesetzt, die wesentlichen Bestandteile sind: 78.08 % Stickstoff ( $N_2$ ) und 20.95 % Sauerstoff ( $O_2$ ). Zu geringen Teilen – und infolgedessen in „ppm“ (ein millionstel, von engl. parts per million) ausgedrückt – befinden sich in der Atmosphäre ca. 9340 ppm Argon (Ar) und ein zunehmend steigender



Anteil von derzeit ca. 415 ppm Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) [59].

Außerdem ist ein variabler Anteil gasförmigen Wassers ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in der Atmosphäre enthalten, der vom Umgebungsdruck und der Temperatur abhängt. Eine vertiefenden Betrachtung des Temperatur- und Druck-abhängigen Wasseranteils in Luft wird in Kapitel 4.6 ausgeführt.

## Spektrallinien

Wie im vorangehenden Kapitel gezeigt, hängt die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons im Infrarotbereich mit der Anregung von Rotations- und Vibrationszuständen eines Moleküls zusammen. Nachfolgend wird nun erklärt, inwieweit die atomare Zusammensetzung und die Form eines Moleküls das Absorptionsspektrum im Infrarotbereich beeinflusst. Tiefer gehende Informationen können dazu auch in der Literatur nachgeschlagen werden [60].

Ein jedes Atom hat im dreidimensionalen Raum drei Freiheitsgrade, im kartesischen Koordinatensystem entsprechen diese den Bewegungen in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung. Sind mehrere Atome miteinander als zwei- oder mehratomige Moleküle verknüpft, dann hat jedes beteiligte Atom drei Freiheitsgrade, wobei einem Molekül aus  $N$  Atomen üblicherweise drei Freiheitsgrade der Translation und  $3N - 3$  Freiheitsgrade der Bewegung der Atome relativ zueinander zugeschrieben werden. Diese  $3N - 3$  „inneren“ Freiheitsgrade wiederum können weiter aufgeteilt werden in Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade. Die möglichen Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade von zwei- und dreiatomigen Molekülen sind beispielhaft in Abbildung 3.2 gezeigt.

Für die Freiheitsgrade der Rotation kann ein mehratomiges Molekül verschiedene Trägheitsmomente der drei Rotationsmoden aufweisen. Das Molekül wird als kugelförmiger Kreisel (engl. „spherical top“) bezeichnet, wenn durch die Symmetrie der Anordnung alle drei Trägheitsmomente gleich sind, wie beispielsweise bei  $\text{CH}_4$ . Ist hingegen die Symmetrie dergestalt, dass zwei der drei Trägheitsmomente identisch sind, spricht man von einem symmetrischen Kreisel (engl. „symmetric top“), wie beispielsweise bei  $\text{NH}_3$ . Ein asymmetrischer Kreisel (engl. „asymmetric top“) liegt vor, wenn – wie zum Beispiel bei  $\text{H}_2\text{O}$  – alle drei Trägheitsmomente unterschiedlich sind. [60]

Rotationsfreiheitsgrade



Vibrationsfreiheitsgrade

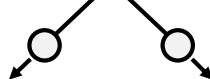
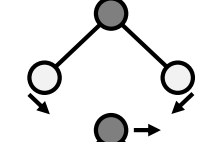
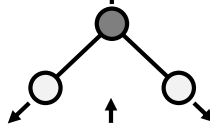
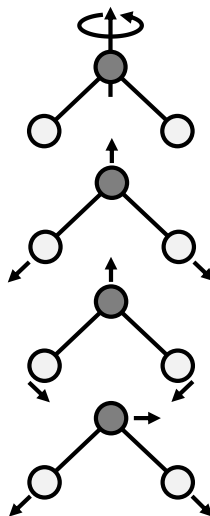
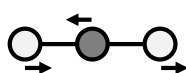
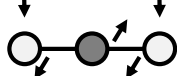
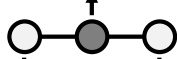
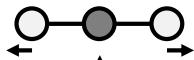
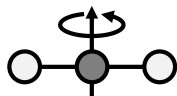
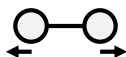


Abb. 3.2: Die Abbildung zeigt die Freiheitsgrade der Rotation und Vibration von zweiatomigen, linear dreiatomigen und nichtlinear dreiatomigen Molekülen, gemäß [60].

### Rotationsübergänge

Zur Berechnung der erlaubten Rotationsmoden eines Gasmoleküls kann die Anordnung der beteiligten Atome als starr miteinander verbundene Punktmassen betrachtet werden – dieses Modell wird auch als „starrer Rotator“ bezeichnet. [61] Diese Annahme erlaubt dann für beliebige Molekülkonfigurationen die folgenden Energiezustände [62]:

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad j = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.20)$$

Hierbei ist  $h$  die Planck Konstante,  $I$  das Trägheitsmoment des betrachteten Moleküls und  $j$  die Rotationsquantenzahl. Wird nun ein Photon absorbiert, wird das Molekül in den nächsthöheren Energiezustand angeregt ( $j \rightarrow j+1$ ) und die Wellenzahlen der möglichen Absorptionslinien berechnen sich dann wie folgt:

$$\eta = \frac{(E_{j+1} - E_j)}{hc_0} = 2B(j+1), \quad j = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.21)$$

Zur Vereinfachung wurde hierfür die Konstante  $B = \frac{h}{8\pi^2 I c_0}$  mit der Lichtgeschwindigkeit des Vakuums  $c_0$  eingeführt. Für die Absorptionslinien infolge von Rotationsübergängen gelten also äquidistante Wellenzahlen mit einem Abstand von  $2B$  zueinander.

Das Modell des „starrten Rotators“ verliert erst bei sehr hohen Rotationsgeschwindigkeiten ( $j \gg 0$ ) an Gültigkeit und muss in diesen Fällen um einen Term für die Zentrifugalkräfte erweitert werden. Zur Ausbildung von Spektrallinien ist außerdem auch ein elektrisches Dipolmoment erforderlich, so dass einfache Atome wie Sauerstoff ( $O_2$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ) über keine Rotationsübergänge verfügen. Lineare und symmetrische Moleküle wie beispielsweise  $CO_2$  hingegen haben Rotationsübergänge nur in Kombination mit Vibrationsübergängen. Für polyatomige und nicht-lineare Moleküle wie beispielsweise Propan ( $C_3H_8$ ) ist die Berechnung der Spektrallinien ungleich komplizierter. [61]

### Vibrationsübergänge

Unter Annahme eines idealen harmonischen Oszillators folgen aus der Schrödingergleichung die folgenden erlaubten Energiezustände [62]:

$$E_n = h\nu_e \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.22)$$

Dabei ist  $\nu_e$  die Eigenfrequenz der Oszillation und  $n$  die Vibrationsquantenzahl. Bei der Absorption eines Photons wird das Molekül in den nächsthöheren Energiezustand ( $n \rightarrow n + 1$ ) angeregt und die Wellenzahlen der möglichen Absorptionslinien berechnen sich dann wie folgt:

$$\eta = \frac{(E_{n+1} - E_n)}{hc_0} = \left( \frac{\nu_e}{c_0} \right) (n + 1 - n) = \frac{\nu_e}{c_0}, \quad j = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.23)$$

Demzufolge würde sich infolge der Vibrationsübergänge die Wellenzahl nicht ändern. Diese Annahme ist jedoch nicht ganz zutreffend, da sich die Molekülschwingungen nur bedingt wie ein idealer harmonischer Oszillator verhalten – die intermolekulare Wechselwirkung der beteiligten Atome verhält sich nichtlinear zu ihrem Abstand voneinander, mit der Folge, dass bei geringem Abstand der Atome zueinander die abstoßenden Kräfte ungleich größer sind als bei größerem Abstand. Die Annahme einer konstanten Federkraft, die einem idealen harmonischer Oszillator zugrunde liegt, ist daher unvollständig, reicht aber für einfache Modellbeschreibungen aus. Für tiefer gehende Betrachtungen der Vibrationsübergänge sei hier auf weiterführende Literatur verwiesen [60].

### Kombinierte Übergänge

Die Energieübergänge der Rotations- und Vibrationsmoden der Moleküle treten üblicherweise gleichzeitig auf, insofern liegen die Absorptionslinien dicht beieinander in einem sogenannten Vibrations-Rotations-Band um eine zentrale Wellenzahl  $\eta = \frac{\nu_e}{c_0}$ . Wird das Modell eines „starrten Rotators“ mit dem eines harmonischen Oszillators unter der Annahme unabhängiger Anregungsmoden kombiniert, so erhält man als gesamten Energiezustand mit den Quantenzahlen  $j$  und  $n$  [60]:

$$E_{nj} = h\nu_e \left( n + \frac{1}{2} \right) + B_n j(j + 1), \quad n, j = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (3.24)$$

Zwar ist der Fehler durch die Annahme des „starrten Rotators“ sehr gering, doch kann dieser in kombinierten Vibrations-Rotations-Zuständen zu einem erheblichen Gesamtfehler führen, weswegen der Faktor  $B$  nun als vom Vibrationsniveau  $n$  abhängiges molekulares Trägheitsmoment  $B_n$  angenommen werden muss. Die erlaubten Übergänge  $\Delta n = \pm 1$  in

Kombination mit  $\Delta j = \pm 1, 0$  führen zu drei verschiedenen Zweigen eines Absorptionsbandes, nämlich den P( $\Delta j = -1$ ), Q( $\Delta j = 0$ ) und R( $\Delta j = +j$ ) Zweigen. Deren Spektrallinien befinden sich an den Wellenzahlen:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{P}} &= \eta_0 - (B_{n+1} + B_n)j + (B_{n+1} - B_n)j^2, & j = 1, 2, 3, \dots \\ \eta_{\text{Q}} &= \eta_0 + (B_{n+1} - B_n)j + (B_{n+1} - B_n)j^2, & j = 1, 2, 3, \dots \\ \eta_{\text{R}} &= \eta_0 + 2B_{n+1} + (3B_{n+1} - B_n)j + (B_{n+1} - B_n)j^2, & j = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}\tag{3.25}$$

Hierbei ist  $j$  der Rotationszustand vor dem Übergang. Besonderes Augenmerk sei hier auf die Tatsache gelegt, dass für  $B_{n+1} = B_n$  der Q-Zweig verschwindet und die verbliebenen Absorptionszweige gleichmäßig verteilte Linien auf beiden Seiten der Bandmitte ausbilden. Lineare Moleküle verfügen häufig über keinen Q-Zweig, außerdem sind viele ungleich komplexere Überlagerungszustände möglich, da jedes Molekül gleichzeitig verschiedenste Rotations- und Vibrationsübergänge durchlaufen kann. Ein nach den obigen Herleitungen erklärbares typisches Spektrum in einem Vibrations-Rotationsband ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

### Linienverbreiterung

Anders als Abbildung 3.3 nahelegt, sind die unter Normalbedingungen auftretenden Absorptionslinien jedoch nicht diskret, sondern unterliegen einer statistischen Verbreiterung zu einem sogenannten Voigt-Profil [63]. Ursachen für die Ausprägung des tatsächlichen Absorptionsprofils sind die natürliche Verbreiterung, die Dopplerverbreiterung und die Druckverbreiterung [19]. Die Druckverbreiterung entsteht durch die Beeinflussung des Energiezustands einzelner Moleküle infolge der Kollision mit umgebenden Molekülen. Bei höherem Druck tritt dieser Effekt also ausgeprägter auf und ist die Hauptursache der Linienverbreiterung in den üblichen Anwendungsfeldern der Infrarotspektroskopie. Die Dopplerverbreiterung entsteht durch die Anregungsfrequenzverschiebung infolge der Geschwindigkeit der Moleküle und wird dominant bei niedrigen Drücken unterhalb von 1 kPa und bei hohen Temperaturen. Andere Effekte wie die natürliche Verbreiterung können üblicherweise vernachlässigt werden. Die natürliche Verbreiterung folgt aus dem Unschärfepinzipp. Die Unschärfe  $\Delta\nu$  der Anregungsfrequenz ist etwa  $10^8$  Hz, dies ist sechs bis

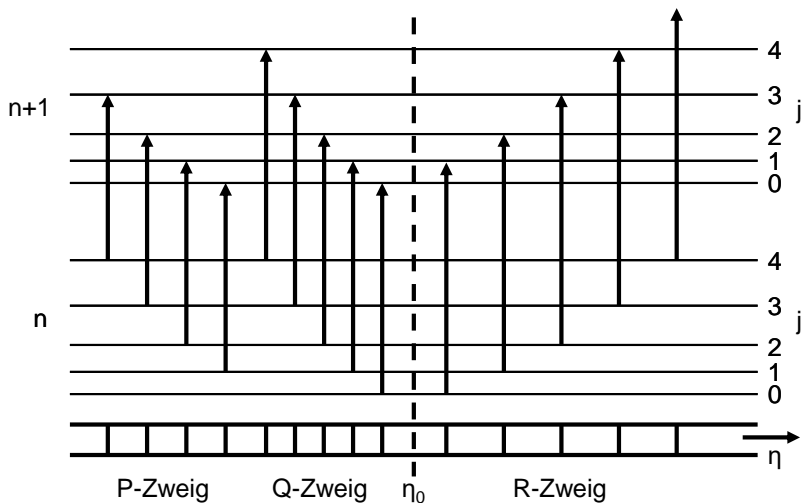


Abb. 3.3: Die Abbildung zeigt das typische Spektrum eines Moleküls mit kombinierten Vibrations- und Rotationsübergängen mit ausgeprägtem P-, Q- und R-Zweig.

acht Größenordnungen kleiner als die Frequenz des Energieübergangs, die üblicherweise bei  $10^{14}$  bis  $10^{16}$  Hz liegt. [14]

### 3.3 Infrarotemission

Ein idealer schwarzer Körper kann durch eine Öffnung in einem Hohlraum realisiert werden, dessen wärmeundurchlässige (adiabatische) Wände im Inneren überall die gleiche Temperatur haben. Die Wärme wird ausschließlich mittels Strahlung durch die Öffnung abgegeben – man spricht dann von schwarzer Strahlung. Die spektrale Intensität der schwarzen Strahlung  $i_{\lambda,s}$  wird durch das Plancksche Strahlungsgesetz beschrieben. [64]

Die optische Leistungsabgabe der Oberfläche eines idealen Schwarzkörpers kann mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes berechnet werden, das die spektrale Intensität  $i_{\lambda,s}$  für jede emittierte Wellenlänge  $\lambda$  als Funktion der Temperatur  $T$  modelliert, wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  die Planck-Konstante und  $k$  die Boltzmann-Konstante ist [61, 65]:

$$i_{\lambda,s} = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 \left( e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1 \right)} \quad (3.26)$$

Die Einheit der spektralen Intensität  $i_{\lambda,s}$  ist dabei  $\text{Wm}^{-3}$ . Abbildung 3.4 zeigt die gemäß des Planckschen Strahlungsgesetzes mit Gleichung 3.26 berechnete spektrale Intensität  $i_{\lambda,s}$  in Abhängigkeit der Temperatur des Schwarzkörperstrahlers. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der Maxima für höhere Temperaturen hin zu niedrigeren Wellenlängen (gestrichelte graue Linie). Dieser Zusammenhang ist als Wiensches Verschiebungsgesetz bekannt und ergibt sich aus Gleichung 3.26, indem nach  $\lambda$  differenziert wird und diese Ableitung zu Null gesetzt wird – indem also analytisch das Maximum der Funktion berechnet wird. Daraus ergibt sich für die Position des Intensitätsmaximums  $\lambda_{\max}(T)$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  [64]:

$$\lambda_{\max}(T) = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K} \cdot T^{-1} \quad (3.27)$$

Für komplexe Geometrien mit beliebigem Temperaturprofil kann die gesamte spektrale optische Leistung  $P_\lambda$ , die von einem Element der Temperatur  $T$  abgegeben wird, durch Integration der spektralen Intensität

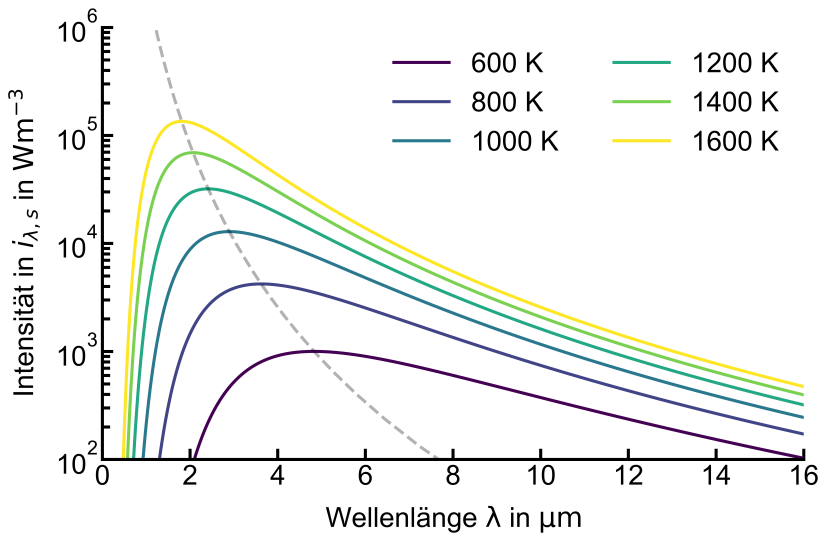


Abb. 3.4: Spektrale Intensität  $i_{\lambda,s}$  eines Schwarzkörperstrahlers in Abhängigkeit der Temperatur und Wiensche Verschiebung  $\lambda_{\text{max}}(T)$  (gestrichelte graue Linie).



$i_{\lambda,s}$  über die gesamte Fläche des Schwarzkörpers und Skalierung des Ergebnisses mit dem materialspezifischen Emissionsgrad  $\varepsilon_\lambda$  berechnet werden [66]:

$$P_{\lambda,s} = \varepsilon_\lambda \int i_{\lambda,s}(T(A)) da \quad (3.28)$$

Die Einheit der spektralen optischen Leistung  $P_{\lambda,s}$  ist folglich  $\text{Wm}^{-1}$ .

### 3.4 Optische Filter

Bragg-Filter sind wichtige optische Komponenten und werden häufig in der Photonik und der optischen Kommunikation eingesetzt. Sie basieren auf dem Prinzip der Bragg-Reflexion, das sich die physikalischen Eigenschaften periodischer Strukturen unterschiedlicher optischer Dichte  $n$  zunutze macht.

Ein optischer Bragg-Filter besteht in der Regel aus einem Wellenleiter mit einer periodischen Struktur, dem sogenannten Bragg-Gitter. Dieses Gitter besteht aus abwechselnd angeordneten Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex  $n$  – dieser wird auch optische Dichte genannt. Die Dicken  $d$  und der Brechungsindex  $n$  dieser Schichten sind so gewählt, dass eine bestimmte Wellenlänge des einfallenden Lichts durch konstruktive Interferenz reflektiert wird, während andere Wellenlängen durchgelassen werden [67].

Der Effekt der Bragg-Reflexion beruht auf der Interferenz von Lichtwellen an den Grenzflächen zwischen den Schichten des Bragg-Gitters. Wenn eine Lichtwelle auf das Gitter trifft, wird ein Teil des Lichts an jeder Grenzfläche reflektiert, während der andere Teil durchgelassen wird. Die reflektierten Wellen interferieren miteinander, und durch geeignete Wahl der Schichtdicke  $d$  und des Brechungsindexunterschieds kann für eine bestimmte Wellenlänge konstruktive Interferenz erzeugt werden.

Die Bedingung zur Ausprägung der Schichtdicke der zur Reflexion von Strahlung der Wellenlänge  $\lambda_0$  eines aus mehreren Lagen aufgebauten Bragg-Reflektors ist [68]:

$$d_{\text{L,H}} = \frac{\lambda_0}{4n_{\text{L,H}}} \quad (3.29)$$

Diese Gleichung gilt, wenn die Schichtdicke der beiden Materialien  $\frac{1}{4}$  der Wellenlänge des Lichts bei senkrechtem Einfall beträgt. Dabei stehen

„L“ und „H“ für Parameter der niedrigen und hohen optischen Dichte  $n$  und deren Schichtdicken  $d$ . Um einen hohen Reflexionsgrad in einer mehrschichtigen Dünnschichtstruktur zu erhalten, in der ein Material mit niedrigem Brechungsindex und ein Material mit hohem Brechungsindex periodisch übereinander angeordnet sind, wird die Dicke jeder Schicht auf  $\frac{1}{4}$  einer Wellenlänge eingestellt; dabei werden abwechselnd Schichten mit hohem ( $n_H$ ) und mit niedrigem Brechungsindex ( $n_L$ ) verwendet. Dabei ergibt sich bei einer Mittenwellenlänge von  $\lambda_0$  für die Bandbreite  $\Delta\lambda_0$  des optischen Bandpass [69]:

$$\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L}\right) \quad (3.30)$$

Hierbei stehen  $n_H$  und  $n_L$  für den hohen und den niedrigen Brechungsindex der verwendeten Materialien. Werden zwei solcher Reflektoren optisch in Reihe geschaltet – beispielsweise indem die jeweiligen Schichtlagen an der Ober- und an der Unterseite eines Siliziumwafers appliziert werden –, so erzeugen sie einen optischen Bandpass, sofern im Substratmaterial weitestgehend Transmission herrscht.

## 3.5 Mikrofon

Zur akustischen Detektion des photoakustischen Signals sind prinzipiell alle physikalischen Prinzipien denkbar, die einer zeitabhängigen Luftdruckänderung ein dementsprechendes elektrisches Signal zuordnen. Infrage kommen für miniaturisierte PAS-Systeme jedoch nur Mikrofone, die sich mit den Methoden der Mikrosystemtechnik fertigen lassen und folglich in die Kategorie „MEMS“ (von engl. Micro-Electro-Mechanical System) fallen.

MEMS-Mikrofone sind zu beliebten akustischen Sensoren auf dem Verbrauchermarkt geworden und haben herkömmliche Elektret-Kondensatormikrofone (auch ECM, von engl. electret condenser microphone) aufgrund ihrer besseren Stabilität unter verschiedenen Umgebungsbedingungen und ihrer verbesserten Leistung bei geringerer Größe ersetzt. Nach 2007 ist binnen nur zehn Jahren der Marktanteil von MEMS-Mikrofonen von 10 % auf über 60 % gestiegen, mit einer Marktdurchdringung von über 90 % bei Smartphones des mittleren bis oberen Preissegments. Dieser technologische Wandel hat zu einer erheblichen Nachfrage nach Silizium-MEMS-Mikrofonen in Smartphones,

Tablets, Headsets und anderen Anwendungen geführt. [70]

Die verschiedenen miniaturisierbaren Mikrophon-Technologien lassen sich im Wesentlichen in vier Grundprinzipien unterteilen: Traditionelle Elektretmikrofone, kapazitive MEMS, piezoelektrische MEMS und optische MEMS. Der Schwerpunkt der Betrachtung soll hierbei auf die kapazitiven Mikrofone gelegt werden, eine übersichtliche Darstellung der anderen physikalischen Prinzipien findet sich in [70].

Die kapazitive Abtastung der Schallwellen basiert auf einer beweglichen Membran und mindestens einer starren Rückplatte, die aus herkömmlichen Siliziummaterialien in MEMS-Fertigungsverfahren hergestellt werden und einen Plattenkondensator bilden. Im Gegensatz zu den Elektret-Kondensatormikrofonen wird die Betriebsspannung für den Kondensator von einer integrierten Schaltung (auch ASIC von engl. application-specific integrated circuit) geliefert. Der MEMS-Chip und der ASIC-Chip werden auf einer Leiterplatte (auch PCB, von engl. printed circuit board) platziert und durch Drahtbonden miteinander verbunden. Zum mechanischen Schutz des Mikrofons und zur Abschirmung gegen elektromagnetische Interferenzen wird eine Metallabdeckung aufgebracht. Bei der üblichen Konfiguration mit unterem Anschluss (auch „bottom-port“) befinden sich sowohl der akustische Port als auch die Löt pads auf der Unterseite des Gehäuses, was eine hohe akustische Leistung bei einfacher Verpackung ermöglicht. Bei der alternativen Konfiguration mit obenliegendem Eingang (auch „top-port“) befindet sich der akustische Port im Metalldeckel und nicht auf der Leiterplatte, was für die mechanische Integration grundsätzlich günstiger ist, aber zu Lasten der Mikrofonleistung geht. [70]

Abbildung 3.5 zeigt das Grundprinzip eines kapazitiven Mikrofons am Beispiel einer Ausführung mit zwei Gegenelektroden. Die Membran bildet zusammen mit den Gegenelektroden einen Plattenkondensator. Das akustische Signal, das auf die Membran trifft, verursacht eine axiale Auslenkung der elektrisch vorgespannten Membran. Durch diese Auslenkung ändern sich die Abstände zwischen den Rückplatten und der Membran, was zu einer Änderung der elektrischen Kapazität  $C$  führt:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (3.31)$$

Hierbei ist  $A$  die Fläche der Elektroden,  $d$  der Abstand und  $\varepsilon$  die Permittivität des Dielektrikums dazwischen. Bei konstanter Ladung – bedingt durch die elektrische Vorspannung  $V_{\text{BIAS}}$  an der Membran – erzeugt

diese Kapazitätsänderung ein lineares Spannungssignal, das der Auslenkung der Membran entspricht. Die entgegengesetzten Spannungssignale  $V_+$  und  $V_-$  werden als differenzielles Signal an den ASIC übertragen. Durch den Einsatz zweier Gegenelektroden kann durch das differenzielle Ausleseprinzip die Sensitivität gegenüber einer Ausführung mit nur einer Gegenelektrode erhöht werden.

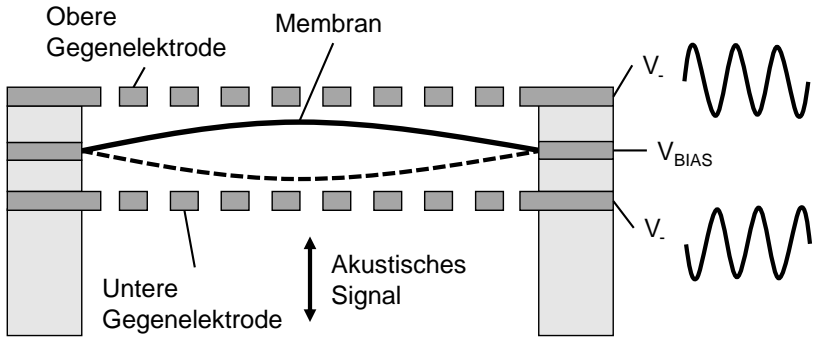


Abb. 3.5: Vereinfachte schematische Darstellung eines kapazitiven MEMS-Mikrofons mit zwei Gegenelektroden zur Erzeugung eines differenziellen Ausgangssignals.

## 4 Systemmodellierung

In diesem Kapitel werden die Subkomponenten des miniaturisierten nicht-resonanten direkten photoakustischen Gassensors beleuchtet. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Modellierung und dem Zusammenspiel der Komponenten.

Zur Vergegenwärtigung dieser wird in Abbildung 4.1 dazu erneut der Signalfluss des miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systems von der Erzeugung breitbandiger Strahlung bis hin zum Mikrofonsignal gezeigt.

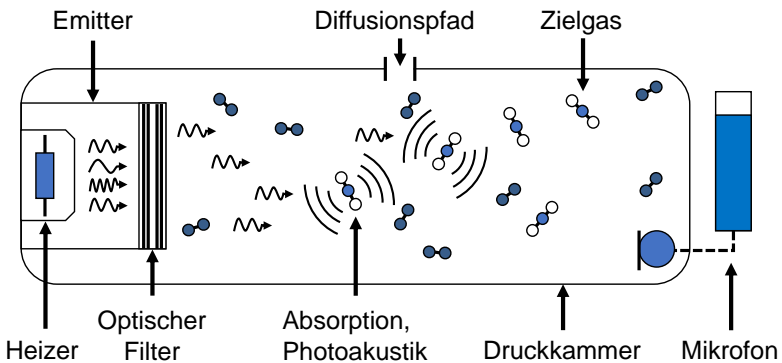


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Signalflusses des offenen miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systems.

Die einführende Betrachtung gilt dem Infrarotemitter, bestehend aus Mikroheizer und optischem Filter. Dem folgt eine Betrachtung der relevanten Einflüsse auf das Gasabsorptionsverhalten im System, worauf eine Modellierung der Abhängigkeit der absorbierten optischen Leistung von der Zielgaskonzentration anknüpft. Anschließend wird ausführlich die Umwandlung der absorbierten optischen Leistung in ein akustisches Signal behandelt. Dem schließt sich ein Modell zur Umwandlung des akustischen Drucksignals in eine elektrische Spannung an. Den Abschluss bildet ein Modell der Druckkammeratmosphäre, welches sich der ther-

mischen Leitfähigkeit der Gasatmosphäre in der Messkammer widmet – dieses soll der Bestimmung unerwünschter Quereinflüsse und möglicher Kompensationsmaßnahmen dienen.

### 4.1 Infrarotemitter

Der Infrarotemitter besteht aus einem breitbandig emittierenden Mikroheizer und einem optischen Bandpassfilter, der die optische Leistung auf den vom Zielgas abhängigen Wellenlängenbereich beschränkt. Nachfolgend werden diese beiden Komponenten und deren Modellierung beschrieben.

#### 4.1.1 Mikroheizer

Der Mikroheizer besteht aus einem mittels Mikrosystemtechnik hergestellten Siliziumchip mit einer Membran auf der stromführende Bahnen aufgebracht sind. Durch Joulsche Wärmeerzeugung erhöht sich deren Temperatur, so dass diese gemäß dem Gesetz der Schwarzkörperstrahlung optische Leistung im Infrarotbereich emittiert – wie in Kapitel 3.3 gezeigt. Einführend wird ein allgemeines thermoelektrisches Modell des Mikroheizers vorgestellt, im Anschluss daran folgt eine darauf aufbauende frequenzabhängige Betrachtung des optischen Emissionsverhaltens.

#### Allgemeines thermoelektrisches Modell

Die Simulation des Absorptionsprofils des Infrarottheizers erfolgt über die Kopplung eines Finite Elemente Modells (FEM) des Siliziumchips mit einer analytischen Approximation eines Schwarzkörperstrahlers. Dazu wird mittels thermoelektrischer FEM-Simulation dem elektrischen Belastungsprofils des Mikroheizers ein Temperaturprofil an der Oberfläche des Heizers zugeordnet. Jedes Oberflächenelement wird dann im Weiteren als idealer Schwarzkörperstrahler mit einer bekannten Fläche und Temperatur betrachtet – analog zu den Herleitungen aus Kapitel 3.3. Die Emission dieser einzelnen Schwarzkörperstrahler kann dann superponiert werden und ergibt damit das gesamte Emissionsprofil des Mikroheizers. [66]

Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis der FEM-Simulation eines Mikroheizers unter einer typischen thermoelektrischen Belastung und das

daraus resultierende Oberflächentemperaturprofil in Gestalt eines Fläche-Temperatur-Histogramms. Eingefügt in das Histogramm ist die Darstellung der FEM-Simulation der thermoelektrischen Belastung, die zu der gezeigten Temperaturverteilung auf der Heizermembran führt. Es werden gemäß Modell an der Membranoberfläche Temperaturen von über  $1000\text{ °C}$  erreicht. Diese Modellierung führt zu dem in Abbildung 4.3 gezeigten emittierten Leistungsspektrum des Heizers durch die Superposition der einzelnen Flächenelemente als angenäherte Schwarzkörperstrahler.

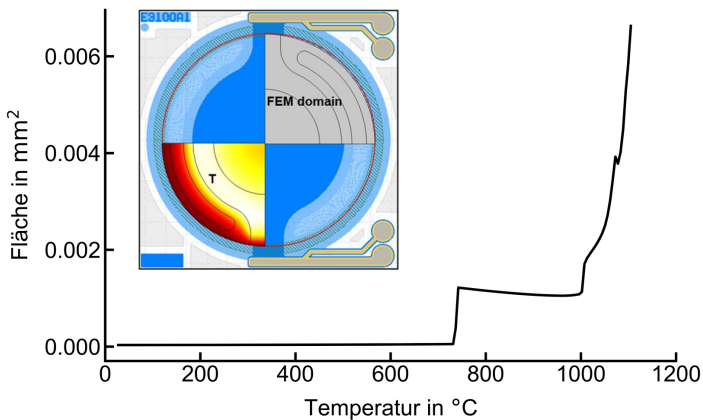


Abb. 4.2: Thermoelektrische FEM Simulation des Mikroheizers und daraus resultierende Verteilung der Temperatur für jedes Flächenelement.

Die Abbildung 4.4 zeigt die mittels eines Optischen Spektralanalysators (auch OSA, von engl. optical spectrum analyser) gemessene, gemittelte und normierte optische Leistung des Mikroheizers in Abhängigkeit der Wellenlänge. Eingefügt in das Diagramm ist die Mikroskopie des vermessenen Mikroheizers. Die Messung erfolgte mit dem Instrument OSA 205C der Firma Thorlabs, Inc. [71], wobei aufgrund der begrenzten Bandbreite des Instruments nur Wellenlängen zwischen  $1,8\text{ }\mu\text{m}$  und  $5,6\text{ }\mu\text{m}$  gemessen werden können, siehe dazu auch [72] und [73].

Die mittels optischer Spektralanalyse gemessene und normierte emittierte Leistung unterscheidet sich teilweise von dem Ergebnis der Simu-

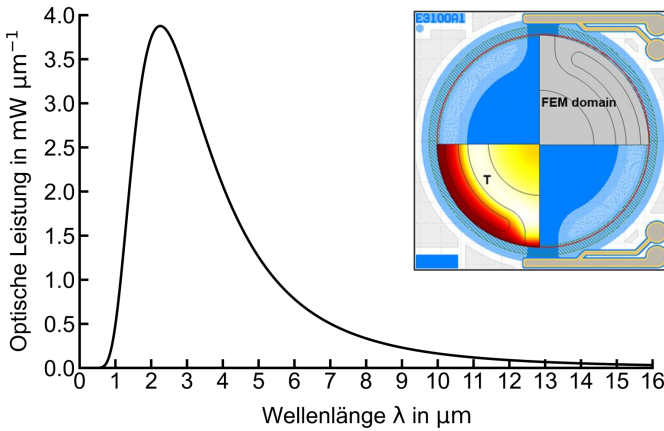


Abb. 4.3: Modell des emittierten Leistungsspektrums des Heizers durch die Superposition der einzelnen Flächenelemente als angenäherte Schwarzkörperstrahler gemäß Abbildung 4.2.

lation. Ursachen für die Unterschiede können in einem nicht im Modell abgebildeten, von der Wellenlänge abhängigen Emissionsgrad  $\varepsilon(\lambda)$  und möglichen Reflexionseffekten am Übergang zwischen der Membran des Mikroheizers und der Umgebung liegen. Es zeigt sich, dass die emittierte optische Leistung eher einem sogenannten selektiven Strahler entspricht, also keine konstante, sondern eine von der Wellenlänge abhängige Emissivität  $\varepsilon(\lambda)$  aufweist [22].

Auf die oben gezeigte Weise lässt sich die optische Leistung des Mikroheizers für einen stationären thermoelektrischen Betrieb bestimmen. In einen PAS-System wird der Emittor aber nicht unter Gleichstrom betrieben, sondern frequenzabhängig gesteuert – die dazu notwendige Erweiterung für die instationäre Modellierung wird nachfolgend behandelt.

### Frequenzabhängige Emissionsleistung

Die transiente Beschreibung der Emissionsleistung mittels thermoelektrischer FEM Simulation erfordert erheblichen Rechenaufwand. Zur Vereinfachung des Simulationsaufwands kann das thermoelektrische FEM Modell des Mikroheizers in ein Netzwerkmodell überführt werden, sofern das vereinfachte Modell noch ausreichend genau das thermoelektrische



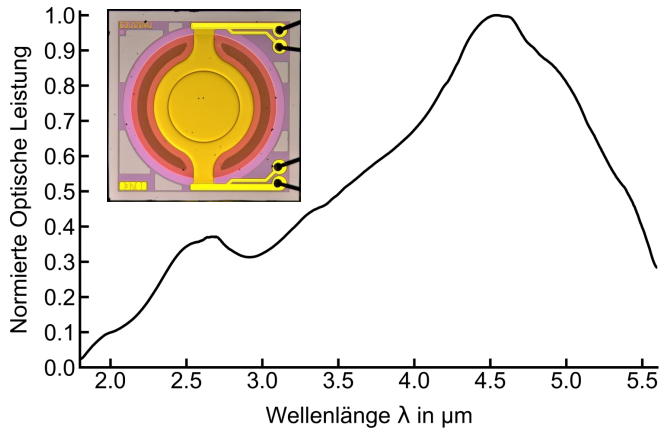


Abb. 4.4: Mikroskopie eines typischen Mikroheizers und dessen gemessene normierte optische Leistung in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Verhalten beschreibt. Dies kann grundsätzlich in Gestalt eines generalisierten Kirchhoffschen Netzes erfolgen [74, 75].

Der Mikroheizer speichert bei seiner Erwärmung die eingebrachte Wärmeenergie kurzzeitig und gibt diese nach und nach an seine Umgebung ab – dieses Verhalten wird als thermische Trägheit bezeichnet. Für die thermische Kapazität (auch thermische Masse) des Mikroheizers gilt  $C = mc_p$ . Dabei ist  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität und  $m$  die Masse der einzelnen Bestandteile des Heizers. Als weiteres Element eines Netzwerks kann der Widerstand gegenüber der Wärmeleitung als Wärmewiderstand definiert werden. Für einen Mikroheizer mit einem Gesamtwärmewiderstand  $R$  und einer thermischen Kapazität  $C$  kann dann die Zeitkonstante der thermischen Trägheit als  $\tau = RC$  definiert werden. Die Bestimmung der Parameter  $R$  und  $C$  ergibt sich aus den Designparametern des Finite Elemente Modells, indem die thermische Masse und der Wärmewiderstand der einzelnen Modellbestandteile des Mikroheizers sowie seiner Umgebung berechnet wird.

Der Mikroheizer und die im Emittiergehäuse enthaltene Atmosphäre wird in ein vereinfachtes thermisches Netzwerkmodell überführt, wobei den wesentlichen Bestandteilen Heizermembran und diese umgebendes

Gas jeweils ein thermischer Widerstand und eine thermische Kapazität zugeordnet wird. Wird nun durch die Joulsche Erwärmung infolge des Stromflusses durch die Heizmembran Wärmeenergie  $Q$  in das System eingebracht, so fließt diese über die Heizmembran und das diese umgebende Gas in die Umgebung ab. Diese Vereinfachung entspricht dem in Abbildung 4.5 dargestellten Netzwerk.

Wird nun in dieses Netzwerk mittels einer Stufenfunktion thermische Leistung eingebracht – dies entspricht der infolge des Stromflusses erzeugten Joulschen Wärme – so ergibt sich der in Abbildung 4.6 gezeigte zeitliche Temperaturverlauf an der Oberfläche des Mikroheizers bei einer Schaltfrequenz von 40 Hz.

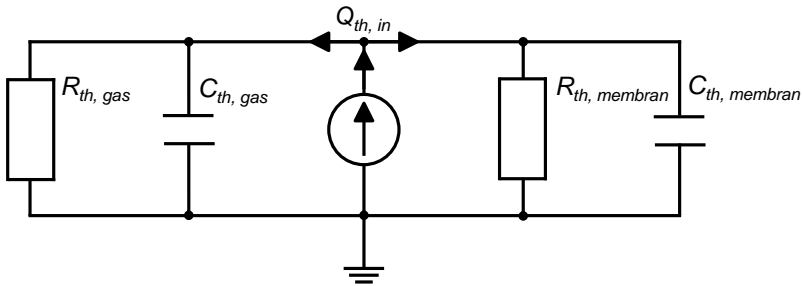


Abb. 4.5: Thermisches Netzwerkmodell eines Heizers. Die Heizelemente und die umgebende Luft sind als Cauer Netzwerk angenähert, siehe dazu auch [58, 74, 76, 77].

### 4.1.2 Optischer Filter

In einem photoakustischen System muss die breitbandig emittierte optische Leistung des Mikroheizers durch einen optischen Filter auf die gewünschte Wellenlänge begrenzt werden – ansonsten kann eine hinreichende Selektivität des Sensors nicht sichergestellt werden. Der Mikroheizer muss außerdem thermisch und akustisch isoliert werden, damit etwaige durch den Heizer generierte parasitäre thermoakustische Signale nicht in die Druckkammer gelangen. Dazu wird dieser in ein Gehäuse integriert, auf dessen Oberseite dann ein anwendungsspezifisch angepasster Filter angebracht werden kann. Hierbei muss der optische Leistungsverlust, der auf dem optischen Pfad zwischen Mikroheizer

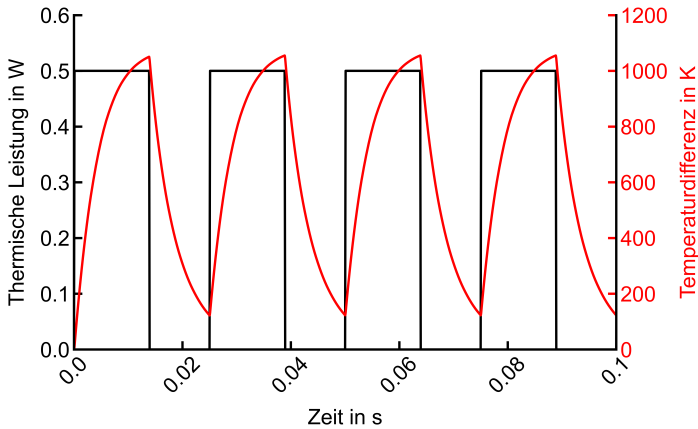


Abb. 4.6: Die Abbildung zeigt die mittels Cauer-Netzwerk simulierte transiente Heizertemperatur bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz.

und Filter innerhalb des Gehäuse des Emitters auftritt, berücksichtigt werden [73]. Befindet sich das Zielgas bereits im Emittor, so entsteht durch dessen optische Absorption im Emittorgehäuse – und damit außerhalb der Druckkammer – bereits ein Verlust an Sensitivität, gelangt ja die nötige optische Leistung teilweise nicht mehr in die Druckkammer.

### Filtermodell

Ein optischer Bandpassfilter kann durch die Reihenschaltung zweier Bragg-Reflektoren erzeugt werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Mittenfrequenzen  $\lambda_i$  der jeweiligen Reflektoren ausreichend weit voneinander entfernt sind. Bei ausreichendem Abstand zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ist die Anordnung dann bei  $\lambda_{\text{bandpass}} = \lambda_2 - \lambda_1$  durchlässig und blockiert Strahlung oberhalb und unterhalb dieser Mittenfrequenz des Bandpasses  $\lambda_{\text{bandpass}}$ . Die Reihenschaltung zweier Bragg-Reflektoren kann realisiert werden, indem diese auf die beiden Seiten eines Trägersubstrats appliziert werden. Ein in diesem Zusammenhang typisches Trägersubstrat ist ein Siliziumwafer, es können aber – je nach gefordertem Transmissionspektrum und benötigtem optischen Bre-

chungsindex – auch Materialien wie Germanium oder Saphir eingesetzt werden.

Grundsätzlich besteht ein einzelner Bragg-Reflektor aus mindestens zwei alternierenden Schichten von Materialien mit einer hohen und einer niedrigen optischen Dichte. Die Schichtdicke  $d$  eines Materials muss so gewählt werden, dass einfallende Strahlung konstruktiv interferiert und dadurch reflektiert wird [67, 78]:

$$d = \frac{\lambda}{4n} \tag{4.1}$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der reflektierten Strahlung und  $n$  die optische Dichte des jeweiligen Materials. Abbildung 4.7 zeigt den schematischen Aufbau eines einfachen und eines mehrschichtigen Bragg-Reflektors. Allgemein gilt: je höher die Anzahl an Schichten, desto stärker die Reflektanz für Strahlung der jeweiligen Wellenlänge.

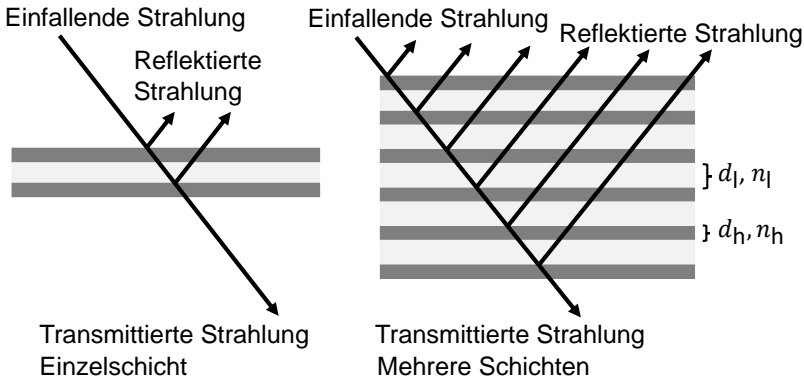


Abb. 4.7: Grundlegendes Prinzip eines Bragg Reflektors für einschichtige Filter (linke Seite) und mehrschichtige Filter (rechte Seite) unter Vernachlässigung optischer Brechung.

Für die Modellierung und Optimierung eines solchen Filters kann das Programm „OpenFilters“ verwendet werden [79]. Hierzu können virtuell beliebig viele Schichten aus unterschiedlichen Materialien zunächst mit der gemäß Gleichung 4.1 physikalisch geforderten Dicke beidseitig eines beliebigen Substratmaterials aufgebracht werden. Mittels Transfer-Matrix-Methode wird dann die spektrale optische Durchlässigkeit einer

solchen Anordnung berechnet [68]. Mithilfe des Programms kann auch für die gesamte spektrale Transmission eine Zielfunktion definiert werden, die beispielsweise im Wellenlängenbereich des Zielgases eine maximale Transmission festlegt, im Bereich von typischen Querempfindlichkeiten – wie zum Beispiel Wasserdampf – aber eine minimale Transmission als Ziel vorgibt. Mittels eines Levenberg–Marquardt-Algorithmus kann dann durch das Programm die Schichtdicke aller Lagen angepasst werden, um mit möglichst geringem Fehler die Zielfunktion der Transmission anzunähern. Dieser Algorithmus minimiert dabei den Fehler zwischen der berechneten Transmission und der Zieltransmission, indem er iterativ die Schichtdicken anpasst. [79, 80]

### **Filterentwurf**

Wie oben gezeigt, wird ein optischer Filter zur Selektion der gewünschten Wellenlänge durch beidseitiges Aufbringen von Bragg-Reflektoren auf einem Substratwafer realisiert. Dazu werden funktionale Schichten von Silizium (Si) und Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) auf Ober- und Unterseite eines Substrats mittels chemischer Gasphasenabscheidung (auch CVD von engl. chemical vapor deposition) aufgebracht [67]. Für die im Rahmen der Dissertation verwendeten Filter kommen als Substratmaterial Silizium, Germanium und Saphir infrage, zur Optimierung der transmittierten optischen Leistung werden dazu doppelseitig polierte Wafer mit einer Dicke von  $750\ \mu\text{m}$  verwendet.

Im Zuge dieser Arbeit werden zwei verschiedene Filtertypen modelliert und gefertigt. Die Mittenfrequenz der Transmission soll dabei bei ca.  $4.2\ \mu\text{m}$  für einen Kohlenstoffdioxidfilter ( $\text{CO}_2$ ) liegen und bei ca.  $3.3\ \mu\text{m}$  für einen Multifunktionsfilter, der sowohl für die Detektion von Methan ( $\text{CH}_4$ ), Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) als auch einem Kühlgas (R32) geeignet ist. Die Durchlässigkeit dieses Multifunktionsfilters wird so gewählt, dass eine möglichst hohe Transmission im charakteristischen Bereich der C-H-Absorption liegt, also bei rund  $3.3\ \mu\text{m}$ . Für beide Filter wird als Bedingung für die Optimierung zusätzlich eine minimale Transmission im charakteristischen Absorptionsband von  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $2.5\ \mu\text{m}$  und  $3\ \mu\text{m}$  als Zielfunktion vorgegeben.

Die Erstellung der Schichtstruktur mittels OpenFilters und die Abscheidung der funktionalen Schichten von Silizium (Si) und Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) auf einem Siliziumwafer ergeben für den Kohlenstoffdioxidfilter ( $\text{CO}_2$ ) die in Abbildung 4.8 gezeigte Schichtstruktur. Für den Multi-

funktionsfilter ergibt sich dann die in Abbildung 4.9 gezeigte Struktur. Die hier gezeigten Aufnahmen der Schichten der jeweiligen Filter wurden mittels Ionenfeinstrahlbildgebung (auch FIB von engl. focused ion beam) an angeschnittenen Filterprototypen erzeugt.

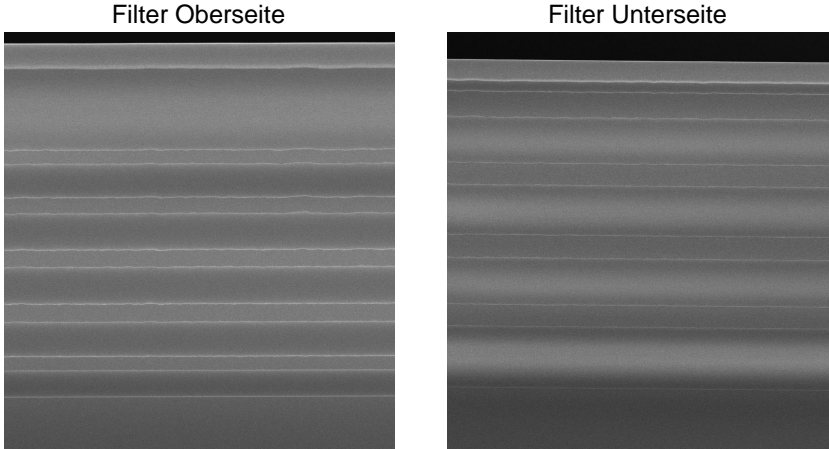


Abb. 4.8: Kohlenstoffdioxidfilter ( $\text{CO}_2$ ) Struktur: Ober- und Unterseite mit abgeschiedenen Si-SiO<sub>2</sub>-Schichten auf einem Siliziumsubstrat.

Es gibt in der Fertigung der Filter eine prozessbedingte Begrenzung der erlaubten Dicke des gesamten Wafers, wodurch die erlaubte Anzahl an funktionalen Schichten eingeschränkt wird. Außerdem werden beim Applizieren der funktionalen Schichten thermische Spannungen in den Wafer eingebracht, die sich in einer mechanischen Verformung des Wafers widerspiegeln. Als Randbedingungen für die Optimierung ergibt sich also zusätzlich eine maximal erlaubte Anzahl an Schichten, die sich folglich auch in reduzierten Fertigungskosten niederschlägt.

Ein Vergleich zwischen Simulation und Messung für die beiden Filtertypen ist in Abbildung 4.10 ( $\text{CO}_2$ ) und Abbildung 4.11 (Multifunktionsfilter) gezeigt. Die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation ergibt sich durch Fertigungsungenauigkeiten in der Schichtoberflächengüte, der realisierbaren exakten Schichtdicke und der Messtoleranzen der optischen Messung.

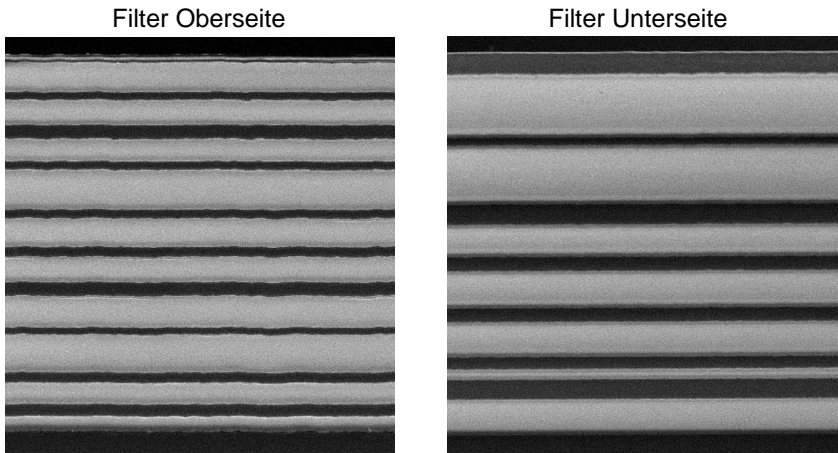


Abb. 4.9: Multifunktionsfilter Struktur: Ober- und Unterseite mit abge-  
schiedenen Si-SiO<sub>2</sub>-Schichten auf einem Siliziumsubstrat.

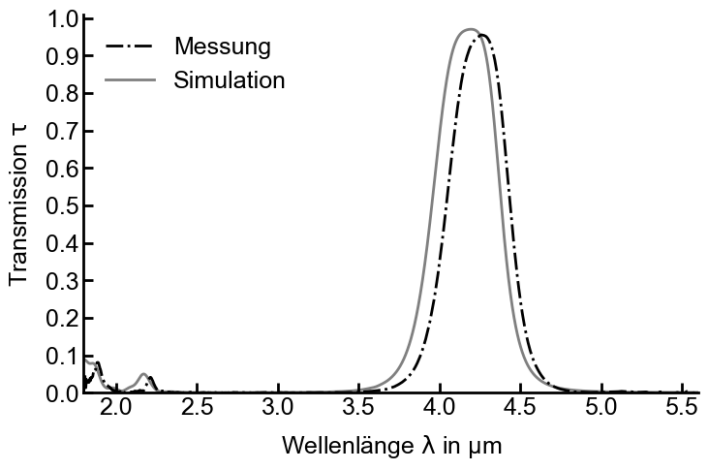


Abb. 4.10: Kohlenstoffdioxidfilter (CO<sub>2</sub>): Simuliertes und gemessenes  
Transmissionsspektrum.

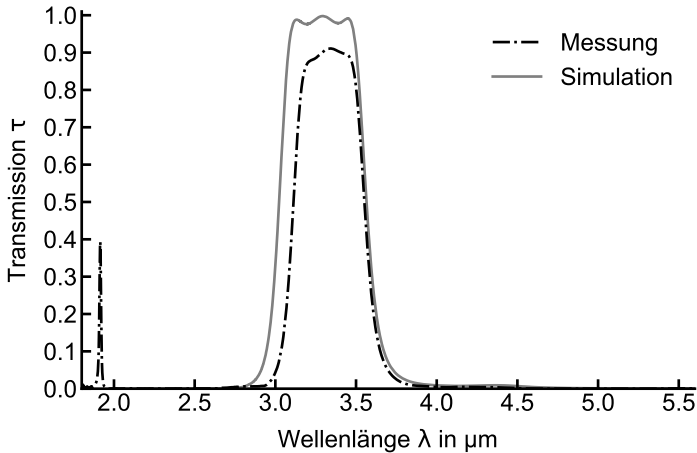


Abb. 4.11: Multifunktionsfilter: Simuliertes und gemessenes Transmissi-  
onsspektrum.

## 4.2 Gasabsorption

Das nachfolgende Kapitel fokussiert sich auf die Auswahl und Motivation möglicher mit dem vorgestellten System detektierbarer Zielgase, die Modellierung von deren Absorptionsverhalten und den systemabhängigen optischen Absorptionspfad.

### 4.2.1 Zielgase

Die nachfolgenden Modellierungsschritte sind methodisch grundsätzlich für alle im Infrarotbereich absorbierenden Gase anwendbar, das Augenmerk dieser Arbeit soll sich aber auf eine Auswahl an möglichen Kandidaten zur Detektion mittels des vorgestellten Systems beschränken. Infrage kommen hierfür natürlich die im Kyoto Protokoll definierten drei großen treibhausaktiven Gase Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [8].

Dazu sollen außerdem auch noch weitere Gase im Hinblick auf gesellschaftliche Relevanz und technische Nutzbarkeit betrachtet werden: Neben Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) auch das gängige – und als Fluorkohlenwasserstoff (auch HFC, von engl. Hydrofluorocarbon) ebenfalls treibhausak-



tive – Kühlmittel R454B; das bei Verbrennungen freigesetzte und toxische Kohlenstoffmonoxid (CO) und außerdem das sowohl als Brennstoff als auch als Kühlmittel eingesetzte Propan ( $C_3H_8$ ).

Zur Bewertung der Gase soll hierbei auch ihr Beitrag zum Klimawandel mit einbezogen werden. Hilfreich ist dazu das Konzept des sogenannten Treibhauspotenzials:

Das Treibhauspotenzial (auch GWP, von engl. global warming potential) ist definiert als der zeit-integrierte Strahlungsantrieb (auch RF, von engl. radiative forcing), verursacht durch die Emission einer bestimmten Komponente, verglichen mit der Emission der gleichen Masse an  $CO_2$ . Das GWP kann als ein Index interpretiert werden, der die Gesamtenergie misst, welche durch eine bestimmte Komponente dem Klimasystem hinzugefügt wird, im Vergleich zu der Energie, die durch  $CO_2$  hinzugefügt wird. [81].

Für Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) ergibt sich aus der oben erklärten Definition ein GWP von 1. Das GWP von  $CH_4$  liegt bereits bei 11 [82]. Für  $N_2O$  liegt das Treibhauspotenzial sogar schon bei 290 [82].

Die Ergebnisse eines zielgasspezifischen Sensorentwurfs für alle sieben Gase sind im Kapitel 5.3 zu finden.

## 4.2.2 Absorptionsquerschnitt

Zur Berechnung der Absorption des Zielgases im Sensorsystem muss dessen spektraler Absorptionsquerschnitt berechnet werden. Für einfache Moleküle mit wenigen Atomen können dazu die jeweiligen Absorptionslinien aus der HITRAN Datenbank (von engl. high-resolution transmission molecular absorption database) importiert werden [83]. Ausgehend davon können dann die jeweiligen Absorptionsquerschnitte in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen simuliert werden, indem aus jeder Absorptionslinie das Voigtprofil der Absorption berechnet wird [84]. Für komplexere Molekülanordnungen sind Berechnungen der Absorptionslinien nicht mehr mit verhältnismäßigem Rechenaufwand möglich, hier stellt die HITRAN Datenbank aber Messdaten der Absorptionsquerschnitte unter Normbedingungen zur Verfügung. [83]

Für die sieben Zielgase ergeben sich dann die nachfolgend gezeigten Absorptionsquerschnitte:

Abbildung 4.12 zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt von Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) in Abhängigkeit der Wellenlänge unter

Normbedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $4.1\ \mu\text{m}$  und  $4.4\ \mu\text{m}$ .

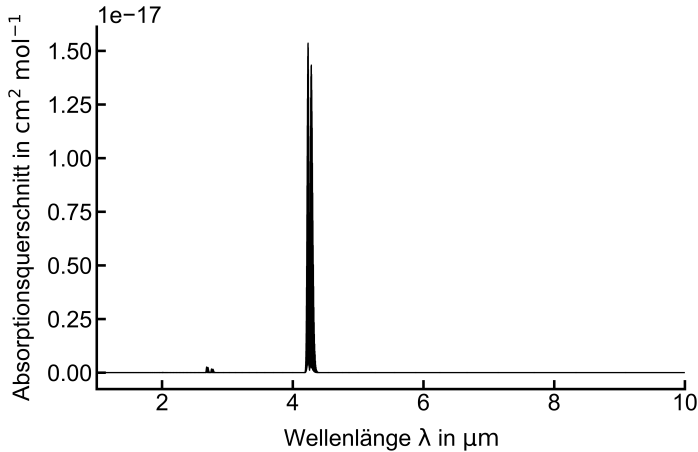


Abb. 4.12: Berechneter Absorptionsquerschnitt von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>).

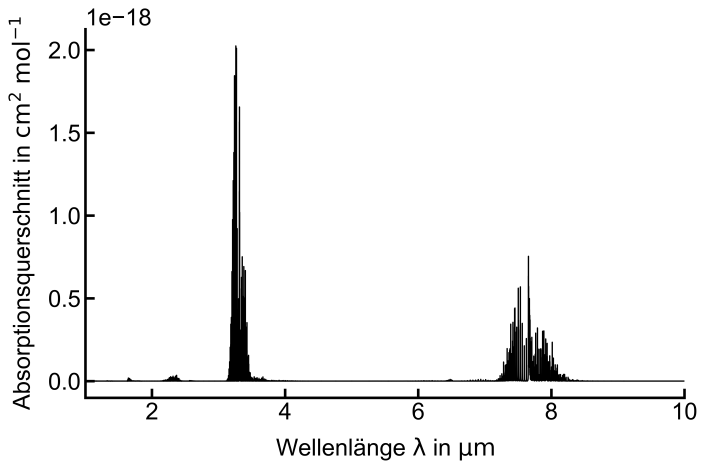
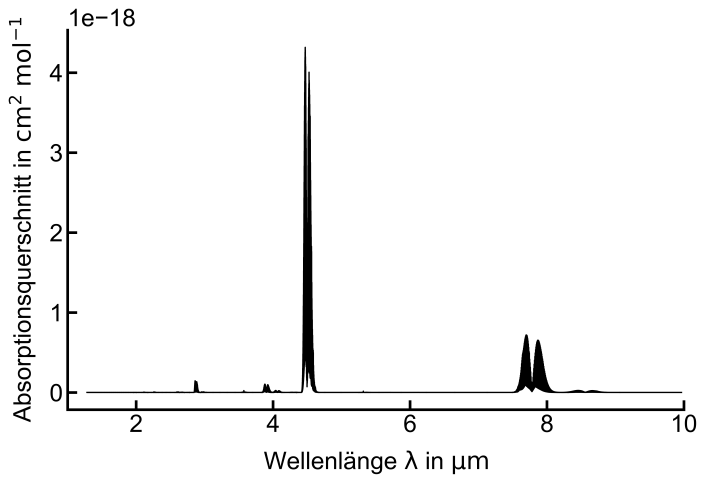
Abbildung 4.13 zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt von Methan (CH<sub>4</sub>) in Abhängigkeit der Wellenlänge unter Normbedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $3.1\ \mu\text{m}$  und  $3.6\ \mu\text{m}$ .

Abbildung 4.14 zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt von Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) in Abhängigkeit der Wellenlänge unter Normbedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $4.4\ \mu\text{m}$  und  $4.7\ \mu\text{m}$ .

Abbildung 4.15 zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt von gasförmigem Wasser (H<sub>2</sub>O) in Abhängigkeit der Wellenlänge unter Normbedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $2.5\ \mu\text{m}$  und  $2.9\ \mu\text{m}$ .

Abbildung 4.16 zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt von Kohlenstoffmonoxid (CO) in Abhängigkeit der Wellenlänge unter Normbedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $4.4\ \mu\text{m}$  und  $5\ \mu\text{m}$ .

Die Abbildung 4.17 zeigt den gemessenen Absorptionsquerschnitt von Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) in Abhängigkeit der Wellenlänge unter Norm-

Abb. 4.13: Berechneter Absorptionsquerschnitt von Methan ( $\text{CH}_4$ ).Abb. 4.14: Berechneter Absorptionsquerschnitt von Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ).

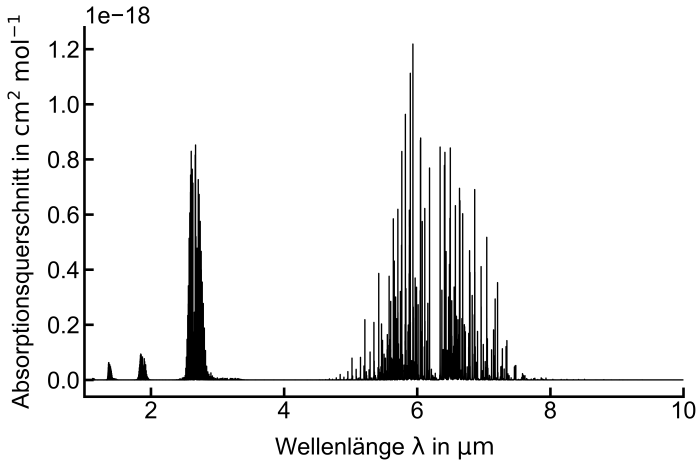


Abb. 4.15: Berechneter Absorptionsquerschnitt von Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

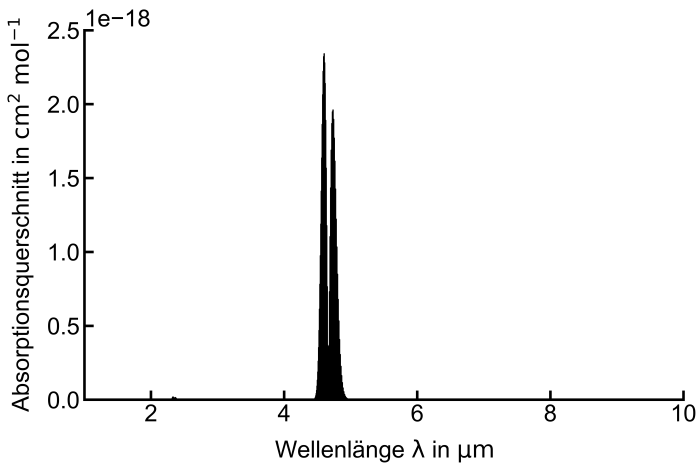


Abb. 4.16: Berechneter Absorptionsquerschnitt von Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ).

bedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $3.2\ \mu\text{m}$  und  $3.6\ \mu\text{m}$ . Die Messdaten entstammen [85, 86]. Das Kühlmittel R454B ist eine Kombination

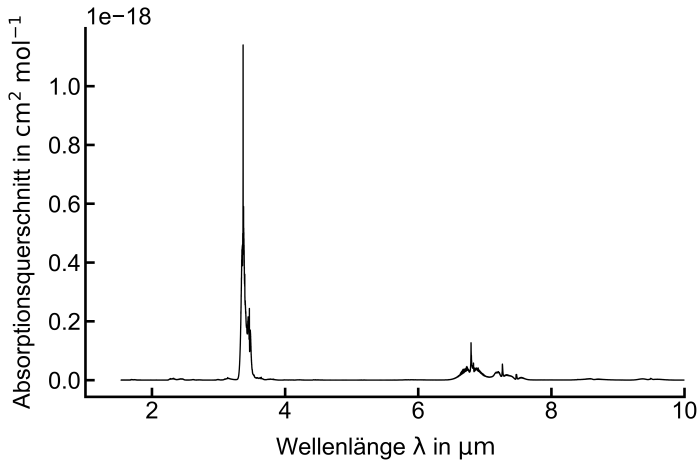


Abb. 4.17: Gemessener Absorptionsquerschnitt von Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) unter Normbedingungen. [85, 86]

aus R1234yf und R32. Der hier verwendete Absorptionsquerschnitt wurde aus den gemessenen Absorptionsquerschnitten von R1234yf und R32 gebildet. Die Abbildung 4.18 zeigt den Absorptionsquerschnitt des Kühlmittels R454B als Interpolation der gemessenen Absorptionsquerschnitte von R1234yf und R32 in Abhängigkeit der Wellenlänge unter Normbedingungen. Eine dominante Absorptionsbande zeigt sich im Wellenlängenbereich zwischen  $8\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$ . Die Messdaten entstammen [85–87].

Die Abbildung 4.19 zeigt den berechneten (für  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$ ) oder den gemessenen (für  $\text{C}_3\text{H}_8$ , R1234yf, R32 und R454B) Absorptionsquerschnitt aller Zielgase unter Normbedingungen in direktem Vergleich zueinander.

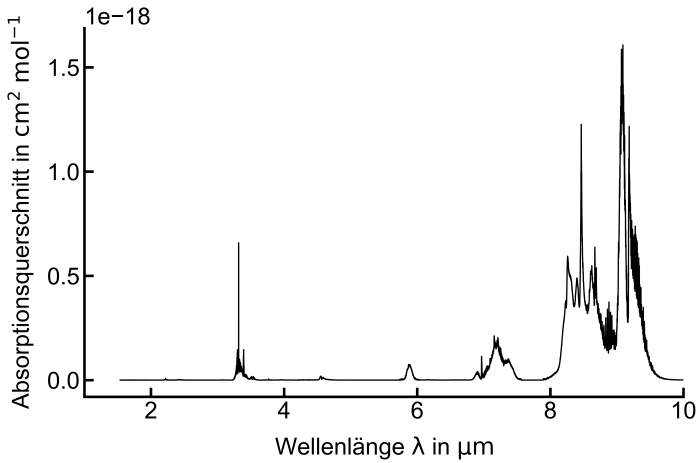


Abb. 4.18: Gemessener Absorptionsquerschnitt des Kühlmittels R454B unter Normbedingungen [85–87].

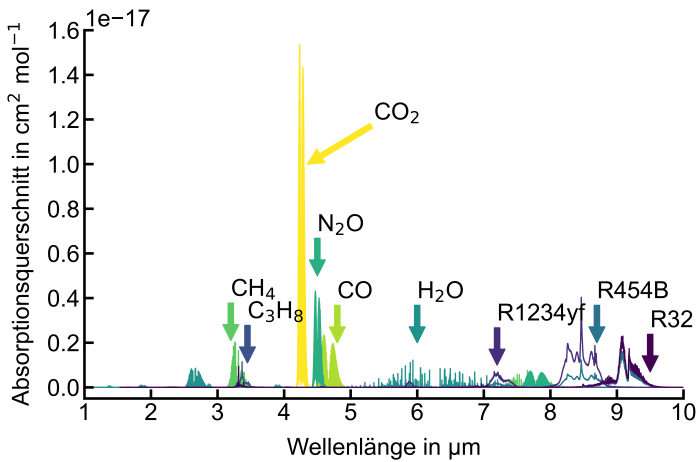


Abb. 4.19: Absorptionsquerschnitt aller Zielgase unter Normbedingungen.

### 4.2.3 Absorptionspfad

Der Zusammenhang zwischen dem spektralen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_\lambda$  und dem maximalen spektralen Absorptionsverhältnis  $\alpha_\lambda$  des Zielgases wird durch die spektrale Anwendung des Beer-Lambert-Gesetzes (siehe auch Gleichung 3.4) unter Berücksichtigung der Gaskonzentration  $q$ , des Drucks  $p$ , der Temperatur  $T$  und der Boltzmann-Konstanten  $k$  hergestellt. Der Parameter  $x$  stellt die optische Weglänge des Systems dar und hängt von der Topologie und den Eigenschaften der reflektierenden Oberfläche der Innenwände der Absorptionskammer ab [88, 89]:

$$\alpha_\lambda = 1 - \exp\left(\frac{qp x}{kT} \sigma_\lambda\right) \quad (4.2)$$

Die optische Weglänge  $x$  als effektiver Absorptionspfad hängt vom Sensorsystem ab und bestimmt das Sättigungsverhalten des Sensors. Die effektive Absorptionsstrecke des Systems ist dabei mindestens der Abstand zwischen der Oberseite des Filters und der Unterseite des Druckkammerdeckels, sofern der Druckkammerdeckel keine Reflexion im Wellenlängenbereich der Absorption des Zielgases aufweist. Der Druckkammerdeckel kann jedoch so gewählt werden, dass die Reflexion im relevanten Wellenlängenbereich maximiert wird, um auch die effektive Absorptionsstrecke zu maximieren. Durch die Verlängerung des effektiven Absorptionsweges wird dann der optische Leistungseintrag in das Zielgas erhöht, was zu einer Verstärkung des konzentrationsabhängigen photoakustischen Signals führt.

Die Abbildung 4.20 zeigt beispielhaft die Auswirkung unterschiedlicher Druckkammerdeckel auf die geometrische Ausbreitung des optischen Pfades in dem vorgestellten Sensorsystem. Für den Fall nicht reflektierender Druckkammerdeckel – also absorbierender Kammerdeckelmaterialien – lässt sich der optische Pfad als Abstand zwischen Filterober- und Druckkammerdeckelunterseite klar definieren, wobei der optische Pfad innerhalb des Emitters je nach Zusammensetzung der Gasatmosphäre im Emitter berücksichtigt werden muss, siehe dazu auch [73].

Als Material zur Gestaltung des Druckkammerdeckels kommen also je nach Zielvorgabe des Sensorentwurfs unterschiedliche Materialien infrage. Abbildung 4.21 zeigt das spektrale Reflexionsvermögen von vollkommen glatten Oberflächen ausgewählter Metalle im Infrarotbereich, die der Abbildung zugrunde liegenden Messdaten sind entnommen aus [90] und [91].

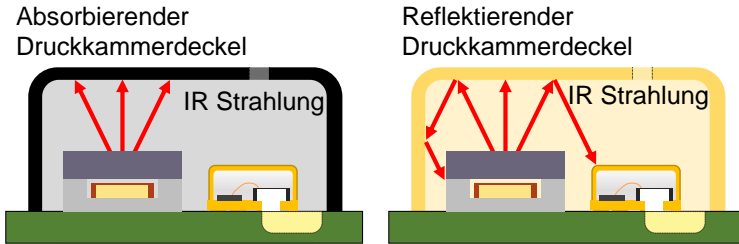


Abb. 4.20: Effektiver Absorptionspfad in Abhängigkeit der Reflektanz des Druckkammerdeckels.

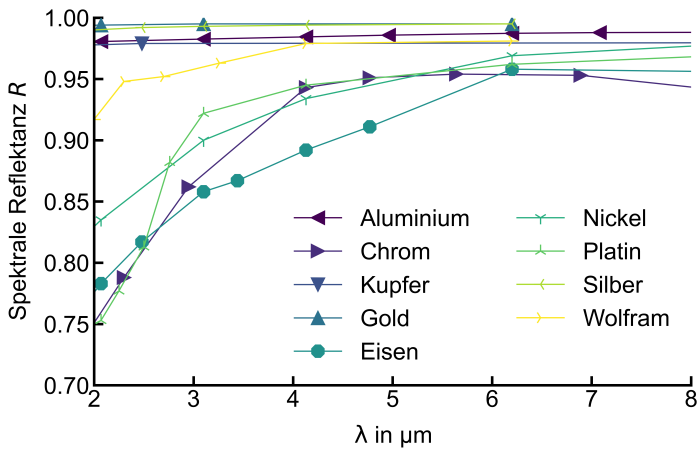


Abb. 4.21: Spektrales Reflexionsvermögen von vollkommen glatten Oberflächen ausgewählter Metalle. Daten entnommen aus [90] und [91].



## 4.3 Optische Leistung in Abhängigkeit der Konzentration

Durch die Integration der beschriebenen physikalischen Komponenten des Sensors kann die absorbierte optische Leistung im Sensorsystem berechnet werden. Dazu wird die simulierte optischen Leistung des Mikroheizers, die Transmission des optischen Filters, das Absorptionsverhalten des jeweiligen Zielgases und die Empfindlichkeit des Mikrofons in Abhängigkeit der Wellenlänge untersucht. Die von der Konzentration  $q$  des Gases abhängige modellierte absorbierbare spektrale optische Leistung  $\Phi_\lambda(q)$  kann dann der Wellenlänge nach integriert werden, um die gesamte optische Leistung zu erhalten [66]:

$$\Phi(q) = \int \Phi_\lambda(q) d\lambda \quad (4.3)$$

Die absorbierte optische Leistung entspricht gemäß dem vorangehend beschriebenen Systemmodell der photoakustischen Leistung – diese wiederum hängt bei ansonsten konstanten Modellparametern von der Wahl des Zielgases und dessen Konzentration ab. Durch die Verknüpfung der Modellkomponenten kann damit für jedes einzelne Gas eine Abschätzung bezüglich der Eignung für eine Anwendung in Form eines miniaturisierten photoakustischen Gassensors getroffen werden [66]. Die Abbildung 4.22 zeigt die auf Grundlage des Systemmodells berechnete absorbierte optische Leistung in Abhängigkeit der Gaskonzentration für unterschiedliche Zielgase für ein filterloses Sensorsystem bei niedrigen Konzentrationen unterhalb 10 000 ppm. Hier ist erkennbar, dass die meisten Zielgase einen im Vergleich zum CO<sub>2</sub> deutlich linearen Verlauf haben, die absorbierte Leistung des CO<sub>2</sub> gerät hier bereits erkennbar in Sättigung. Dieser Effekt ist für höhere Konzentrationen noch ausgeprägter: Abbildung 4.23 zeigt die auf Grundlage des Systemmodells berechnete absorbierte optische Leistung in Abhängigkeit der Gaskonzentration für unterschiedliche Zielgase für ein filterloses Sensorsystem bei höheren Konzentrationen unterhalb 100 000 ppm.

Die Zielgase geraten also bei unterschiedlichen Konzentrationen in Sättigung. Augenfällig ist, dass das Kühlgas R454B (bestehend aus R32 und R1234yf) am wenigsten in Sättigung gerät, so dass ein möglicher R454B-Sensor auch für höhere Konzentrationen eine nahezu konstante

Sensitivität beibehält. Im Gegensatz dazu ist die Sensitivität des CO<sub>2</sub> bei Konzentrationen knapp unterhalb von 100 000 ppm im Vergleich zu Konzentrationen unterhalb von 10 000 ppm kaum mehr gegeben – eine steigende Konzentration führt dann nur mehr zu einer geringfügig gestiegenen absorbierten Leistung. Dies schränkt den Messbereich möglicher PAS-Systeme ein, da diese aus dem Sättigungsverhalten entspringende verringerte Sensitivität einer möglicherweise geforderten minimalen Auflösungsgrenze auch bei hohen Konzentrationen zuwiderläuft.

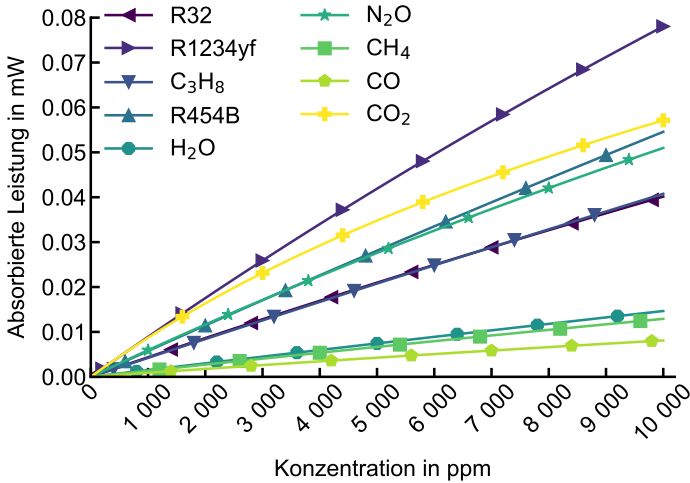


Abb. 4.22: Absorbierte optische Leistung in Abhängigkeit der Gaskonzentration unterhalb 10 000 ppm.

## 4.4 Photoakustisches Signal

Zur Modellierung des photoakustischen Druckes im ausgewählten PAS System sollen die in Kapitel 3.1 ausgeführten Zusammenhänge in ein analytisches Modell überführt werden, um eine Abschätzung des sich ausbildenden photoakustischen Druckes innerhalb der Druckkammer zu erhalten. Dazu wird die nicht-strahlenden Relaxation der angeregten Gasmoleküle betrachtet, da vor allem diese zum photoakustischen Druck

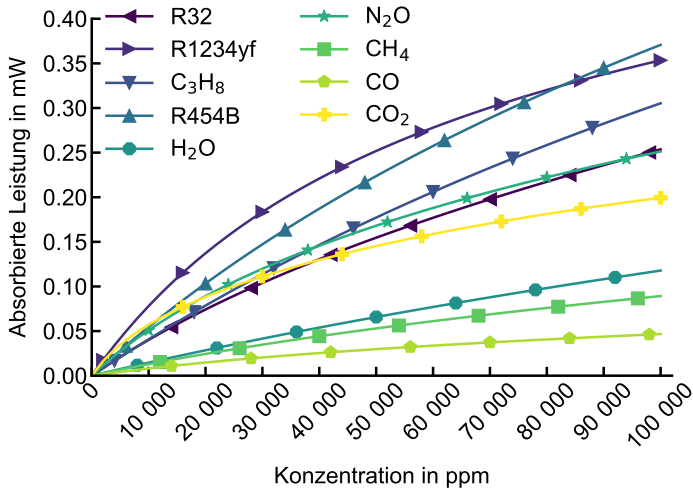


Abb. 4.23: Absorbierte optische Leistung in Abhängigkeit der Gaskonzentration unterhalb 100 000 ppm.

beiträgt. Zur Vertiefung der nachfolgenden Herleitungen sei hier auf [76] verwiesen.

Wie in Kapitel 3.2 gezeigt, sind die Hauptbestandteile von Luft Stickstoff ( $N_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ). Bei der Anregung von Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) mittels Infrarotstrahlung können unter Anwesenheit von gasförmigem Wasser ( $H_2O$ ) die relevanten Relaxationspfade in einem  $CO_2$ - $N_2$ - $H_2O$ -System unter Zuhilfenahme eines vereinfachten Modells beschrieben werden. [76, 92, 93]

In einem  $N_2$ - $CO_2$ -System – im Falle von trockener Luft – wird die Energie der angeregten  $CO_2$ -Moleküle durch Kollision auf die umgebenden  $N_2$ -Moleküle übertragen. Die Zeitkonstante der Übertragung ist  $\tau_{CO_2, N_2} = 1/k_1$ , wobei die Relaxationsgeschwindigkeit  $k_1$  ist. Die Energieübertragung zwischen  $CO_2$  und  $N_2$  erfolgt relativ langsam. Durch die Anwesenheit von  $H_2O$  wird ein weiterer Relaxationspfad eröffnet, wobei dieser eine deutlich schnellere Energieübertragung zwischen  $CO_2$  und  $H_2O$  ermöglicht. Diesem zusätzlichen beschleunigten Übergang über eine Vibrations-Translations-Relaxation lässt sich eine weitere Übertragungszeitkonstante von  $CO_2$  zu  $H_2O$  als

$\tau_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1/k_2$  zuordnen. Für den darauf folgenden Übergang der angeregten  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle zu angeregten  $\text{N}_2$  Molekülen lässt sich eine weitere Relaxationszeitkonstante definieren:  $\tau_{\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2} = 1/k_3$ . Allgemein sind die Zeitkonstanten  $\tau_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$  und  $\tau_{\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2}$  kleiner als die der direkten Relaxation von  $\text{CO}_2$  mit der Zeitkonstanten  $\tau_{\text{CO}_2, \text{N}_2}$ . Dies führt zu einem stärkeren photoakustischen Signal in feuchter Luft. Zum Vergleich der Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten sei auf Tabelle 4.1 auf Seite 65 verwiesen.

In einer miniaturisierten photoakustischen Kammer muss außerdem die Wechselwirkung der Moleküle mit der Kammerwand berücksichtigt werden, die einen weiteren Relaxationspfad für die angeregten  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle eröffnet. Durch Kollisionen der Moleküle mit der Innenseite des Deckels wird ein Teil der thermischen Energie mit den Relaxationszeitkonstanten  $\tau_{\text{CO}_2}$  und  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  in die Wand eingebracht. Unter diesen Modellannahmen kann die Dichte der angeregten  $\text{CO}_2$ -Moleküle  $N_{\text{CO}_2}^*$  durch eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung beschrieben werden. Dabei werden angeregte Moleküldichten als  $N^*$  gekennzeichnet [76, 92]:

$$\frac{dN_{\text{CO}_2}^*}{dt} = W_{\text{CO}_2}(t) - k_1 N_{\text{N}_2} N_{\text{CO}_2}^* - k_2 N_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{CO}_2}^* - \frac{N_{\text{CO}_2}^*}{\tau_{\text{CO}_2}} \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $W_{\text{CO}_2}(t)$  die optische Anregungsfunktion für  $\text{CO}_2$ -Moleküle,  $N_{\text{N}_2}$  die Dichte von  $\text{N}_2$ -Molekülen,  $N_{\text{CO}_2}$  die Dichte von  $\text{CO}_2$ -Molekülen und  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  die Dichte von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen. Die Dichte der angeregten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle  $N_{\text{H}_2\text{O}}^*$  kann analog dazu ebenfalls durch eine Ratengleichung beschrieben werden [76, 92]:

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}^*}{dt} = W_{\text{H}_2\text{O}}(t) + k_2 N_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{CO}_2}^* - k_3 N_{\text{N}_2} N_{\text{H}_2\text{O}}^* - \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^*}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.5)$$

Hier ist  $W_{\text{H}_2\text{O}}(t)$  die – zumeist unerwünschte – optische Anregungsfunktion für  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch direkte Anregung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in deren IR-Absorptionsband. Die Gleichungen 4.4 und 4.5 können im Frequenzraum durch Fouriertransformation gelöst werden. Dies führt zu [76, 92]:

$$N_{\text{CO}_2}^*(\omega) = \frac{W_{\text{CO}_2}(\omega)}{j\omega + k_1 N_{\text{N}_2} + k_2 N_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{\tau_{\text{CO}_2}}} \quad (4.6)$$

$$N_{H_2O}^*(\omega) = \frac{W_{H_2O}(\omega) + k_2 N_{H_2O} N_{CO_2}^*(j\omega)}{j\omega + k_3 N_{N_2} + \frac{1}{\tau_{H_2O}}} \quad (4.7)$$

Die optische Anregungsfunktion  $W_{\text{gas}}(t)$  bildet die optische Ausgangsleistung des Heizersignals ab und beschreibt die Dichte der optisch angeregten Moleküle infolge der Absorption in den jeweiligen IR-Banden. Unter der idealisierten Annahme eines sinusförmigen Heizersignals besteht  $W(t)$  allgemein aus einem konstanten Anteil  $a$  und einem mit der Frequenz  $\omega_0$  oszillierenden Anteil  $b$  [76]:

$$W(t) = a + b e^{-j\omega_0 t} \quad (4.8)$$

Mittels Fouriertransformation folgt daraus:

$$W(\omega) = \sqrt{2\pi} a \delta(\omega) + \sqrt{2\pi} b \delta(\omega - \omega_0) \quad (4.9)$$

Hierbei kann der stationäre Anteil  $a$  vernachlässigt werden, da nur der oszillierende Anteil zu einem photoakustischen Signal führt:

$$W(\omega_0) = \sqrt{2\pi} b \quad (4.10)$$

Dieses Modell der optischen Anregung ist bereits ausreichend, um die im Bereich photoakustischer Systeme häufig eingesetzte Anregung mittels Laser abzubilden. Wird aber – wie im Zuge dieser Arbeit – ein Heizer zur periodischen Generation von Infrarotstrahlung eingesetzt, so muss dessen thermische Kapazität berücksichtigt werden, die je nach Anregungsfrequenz eine deutliche Verzerrung des zeitlichen Emissionsprofils von einer idealen Sinusfunktion bedeutet (vgl. dazu auch Kapitel 4.1.1, insbesondere Abbildung 4.6). Die Konsequenz daraus ist ein zeitabhängiges Temperaturprofil – und infolgedessen auch ein zeitabhängiges Infrarotemissionsprofil – das innerhalb eines Anregungszyklus einer steigenden und dann fallenden Exponentialfunktion folgt (vgl. Abbildung 4.6). Um mit dem abgeleiteten Modell kompatibel zu sein, kann diese realistischere optische Anregungsfunktion durch eine Überlagerung von Sinusfunktionen unterschiedlicher Amplituden  $b_i$  und Phasen  $\Phi_i$  approximiert werden. Dies führt zu einer allgemeineren Form von  $W(t)$  [76]:

$$W(t) = a + \sum_i b_i e^{-j(\omega_i t + \phi_i)} \quad (4.11)$$

Mittels Fouriertransformation also:

$$W(\omega) = \sqrt{2\pi}a\delta(\omega) + \sum_i \sqrt{2\pi}b_i\delta(\omega - \omega_i)e^{-j\phi_i} \quad (4.12)$$

Wird Gleichung 4.12 in die Gleichungen 4.6 und 4.7 eingesetzt ergibt sich unter Vernachlässigung zeitinvarianter Terme:

$$N_{\text{CO}_2}^*(\omega) = \frac{\sum_i \sqrt{2\pi}b_{\text{CO}_2,i}\delta(\omega - \omega_{\text{CO}_2,i})e^{-j\phi_{\text{CO}_2,i}}}{j\omega + k_1N_{\text{N}_2} + k_2N_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{\tau_{\text{CO}_2}}} \quad (4.13)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^*(\omega) = \frac{\sum_i \sqrt{2\pi}b_{\text{H}_2\text{O},i}\delta(\omega - \omega_{\text{H}_2\text{O},i})e^{-j\phi_{\text{H}_2\text{O},i}} + k_2N_{\text{H}_2\text{O}}N_{\text{CO}_2}^*(j\omega)}{j\omega + k_3N_{\text{N}_2} + \frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (4.14)$$

Damit kann die Moleküldichte von angeregten CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Molekülen für beliebige optische Anregungsfunktionen berechnet werden.

Es ergibt sich dann die gesamte Moleküldichte angeregter Moleküle aus der Summe der einzelnen Frequenzanteile des optischen Signals mittels Gleichung 4.14 und Gleichung 4.13 [76]:

$$N_{\text{CO}_2}^* = \sum_i N_{\text{CO}_2}^*(\omega_i) \quad (4.15)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^* = \sum_i N_{\text{H}_2\text{O}}^*(\omega_i) \quad (4.16)$$

Durch die Anregung der Gasmoleküle wird auf molekularer Ebene kinetische Energie in die Druckkammer des PAS-Systems eingebracht. Diese lokale Energieänderung kann durch eine weitere Ratengleichung beschrieben werden, die die Moleküldichte der angeregten Moleküle mit der lokalen Änderung der inneren Energiedichte  $dE$  innerhalb eines infinitesimal Zeitintervalls  $dt$  in Beziehung setzt [57, 76]:

$$\frac{dE}{dt} = (k_1N_{\text{CO}_2}^*(\omega, t) + k_3N_{\text{H}_2\text{O}}^*(\omega, t))N_{\text{N}_2}h\nu - \frac{E(t)}{\tau_{\text{th}}} \quad (4.17)$$

Diese Gleichung beschreibt die Energieübertragung eines absorbierten Photons  $h\nu$  mittels Kollision auf die  $N_2$ -Moleküle. Dabei wird thermische Energie freigesetzt, die mit der Zeitkonstanten  $\tau_{th}$  in die Druckkammerwand abgegeben wird. Im Frequenzbereich ergibt sich dann [76]:

$$E(j\omega) = \frac{(k_1 N_{CO_2}^*(j\omega) + k_3 N_{H_2O}^*(j\omega)) N_{N_2} h\nu}{j\omega + \frac{1}{\tau_{th}}} \quad (4.18)$$

Unter der Annahme eines idealen Gases folgt für den Druck  $P$  aus der idealen Gasgleichung [62]:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \quad (4.19)$$

Es gilt unter dieser Annahme für die innere Energie  $U$  [62]:

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \Longleftrightarrow \quad Nk_B T = \frac{2}{3} U \quad (4.20)$$

Gemäß der idealen Gasgleichung ist die innere Energiedichte  $E = U/V$  mit dem Volumen  $V$  also proportional zum Druck. Unter der Annahme einer adiabatischen Druckerzeugung im Gas – der Großteil der Moleküle gibt die thermische Energie nicht an die Kammerwand weiter – wird außerdem der Proportionalitätsfaktor  $3/2(\kappa_{ad} - 1)$  mit dem Isentropenexponent  $\kappa_{ad}$  eingeführt, so dass für den Druck  $P$  abschließend folgt [57, 76]:

$$P(j\omega) = (\kappa_{ad} - 1) \frac{(k_1 N_{CO_2}^*(j\omega) + k_3 N_{H_2O}^*(j\omega)) N_{N_2} h\nu}{j\omega + \frac{1}{\tau_{th}}} \quad (4.21)$$

Unter Berücksichtigung einer angepassten optischen Anregungsfunktion  $W$  – siehe dazu auch Kapitel 3.1.4 in [76] – in den Gleichungen 4.13 und 4.14 folgt aus Gleichung 4.21 der Frequenzverlauf des photoakustischen Drucksignals. Abbildung 4.24 zeigt das frequenzabhängige Drucksignal anhand von Normbedingungen in einer typischen Druckkammer. Die Simulation erfolgte hier mit einer idealisierten sinusförmigen Modulation des Heizers, ohne Berücksichtigung der durch die Modulationsfrequenz bedingten Verringerung der Modulationstiefe bei einer  $CO_2$  Konzentration von 500 ppm, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25 %RH und einer Temperatur von 23 °C. Weitere zugrunde liegende Variablen sind in

Tabelle 4.1 aufgeführt. Eine Übersicht von Reaktionszeitkonstanten für verschiedene weitere Gase neben  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  ist außerdem in [94] zu finden.

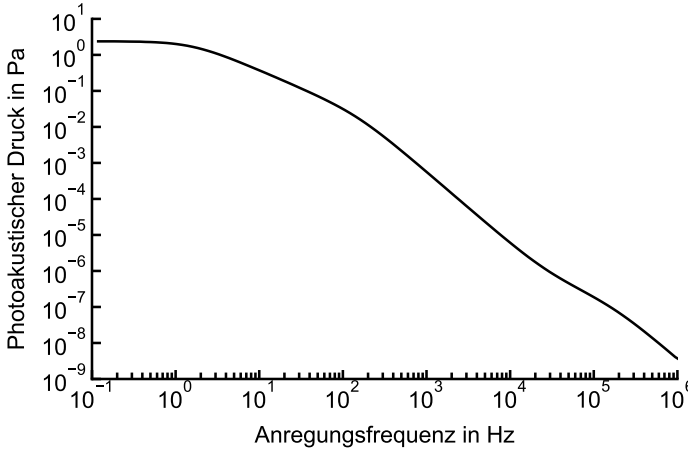


Abb. 4.24: Frequenzgang des photoakustischen Systemmodells unter Verwendung der Parameter in Tabelle 4.1 auf Seite 65.

## 4.5 Mikrofon

Üblicherweise werden zur Detektion von akustischen Signalen unter der Anforderung eines geringen Sensorvolumens kapazitive und mittels Mikrosystemtechnik gefertigte MEMS Mikrofone eingesetzt, da diese über das derzeit beste Signal-Rausch-Verhältnis (auch SNR, von engl. signal to noise ratio) von derzeit 72 dB(A) verfügen [95]. Im Rahmen des Systementwurfs wird ein Mikrofonkonzept mit doppelter Gegenelektrode verwendet [96] (auch DBP, von engl. dual backplate). Der Grund für die Auswahl eines solchen Mikrofons ist vor allem die kommerzielle Verfügbarkeit bei gleichzeitig sehr geringen Kosten [70], grundsätzlich denkbar sind aber auch Konzepte zur akustischen Detektion, die die höchste Sensitivität im Bereich der Anregungsfrequenz haben.

Ähnlich wie bei der in Kapitel 4.1.1 gezeigten frequenzabhängigen thermischen Modellierung des Mikroheizers in Gestalt von generalisierten



Physikalische Größe	Variable	Wert	Einheit
Temperatur	$T$	295	K
Umgebungsdruck	$p$	101325	Pa
CO <sub>2</sub> Konzentration	$N_{\text{CO}_2}$	500	ppm
Luftfeuchtigkeit	$r_h$	25	%RH
Anregungsfrequenz	$f$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^6$	Hz
Heizer Emissionsgrad	$\varepsilon$	0.8	-
Isentropenexponent	$\kappa_{\text{ad}}$	1.4	-
Druckkammervolumen	$V_{\text{cav}}$	$1.91 \times 10^{-7}$	m <sup>3</sup>
Absorptionsvolumen	$V_{\text{abs}}$	$1.91 \times 10^{-7}$	m <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> Konzentration	$N_{\text{N}_2}$	780840	ppm
Diffusionskoeffizient CO <sub>2</sub>	$D_{\text{CO}_2}$	$1.6 \times 10^{-5}$	m <sup>2</sup> /s
Diffusionskoeffizient H <sub>2</sub> O	$D_{\text{H}_2\text{O}}$	$2.4 \times 10^{-5}$	m <sup>2</sup> /s
Diffusionsweg	$x$	$2 \times 10^{-3}$	m
Diffusionszeitkonstante CO <sub>2</sub>	$\tau_{\text{CO}_2}$	0.125	s
Diffusionszeitkonstante H <sub>2</sub> O	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$	0.083	s
Thermische Diffusionszeitkonstante	$\tau_{\text{th}}$	0.1	s
Relaxationsrate CO <sub>2</sub> zu N <sub>2</sub>	$k_1$	$8.32 \times 10^{-25}$	m <sup>3</sup> /s
Relaxationsrate CO <sub>2</sub> zu H <sub>2</sub> O	$k_2$	$5.65 \times 10^{-21}$	m <sup>3</sup> /s
Relaxationsrate H <sub>2</sub> O zu N <sub>2</sub>	$k_3$	$8.32 \times 10^{-24}$	m <sup>3</sup> /s

Tabelle 4.1: Parameter des photoakustischen Systemmodells des in Abbildung 4.24 gezeigten Frequenzgangs.

Kirchhoffschen Netzwerken können auch andere physikalische Systeme gekoppelt und als diskrete Elemente in Schaltungen als Kirchhoffsches Netzwerk modelliert und analysiert werden. Ein Beispiel für ein solches Kompaktmodell, das das fluiddynamische, mechanische und elektrische Verhalten eines Systems berücksichtigt, ist das Netzwerkmodell eines kapazitiven MEMS-Mikrofons. Eine vertiefende Betrachtung der Umsetzung einer solchen Modellierung kann beispielsweise in [97], [74] oder [98] nachgeschlagen werden.

Abbildung 4.25 zeigt die anhand eines Kompaktmodells simulierte Sensitivität eines in dieser Arbeit verwendeten kapazitiven MEMS-Mikrofons in DBP Bauweise in Abhängigkeit der Frequenz. Erkennbar ist die für den Frequenzbereich des menschlichen Hörens optimierte lineare Sensitivität im Bereich zwischen 20 Hz und 20 kHz.

In der Regel wird bei kommerziellen kapazitiven Mikrofonen eine Sensitivität von  $-38$  dBV angestrebt. Diese wird durch den Schalldruckpegel von 94 dB(SPL) bei einem Schalldruck von 1 Pa erreicht und entspricht einer gewünschten Empfindlichkeit von  $12 \text{ mV Pa}^{-1}$  in Bezug auf 1 V auf der logarithmischen dB-Skala:

$$20 \log_{10} \left( \frac{12 \text{ mV Pa}^{-1} \cdot 1 \text{ Pa}}{1 \text{ V}} \right) = -38 \text{ dBV} \quad (4.22)$$

Die Eckfrequenz ist diejenige Frequenz, bei der die Empfindlichkeit des Mikrofons um  $-3$  dBV von der gewünschten Empfindlichkeit im linearen Frequenzverlauf abweicht. Die Eckfrequenz kann durch den Durchmesser des Belüftungslochs in der Membran manipuliert werden, da größere Löcher einen Druckausgleich bei niedrigeren Frequenzen ermöglichen – je größer das Belüftungsloch, desto niedriger ist die Eckfrequenz. Ein undichtes Gehäuse kann ebenfalls einen Druckausgleich für niedrige Frequenzen verursachen und die Eckfrequenz verringern. In dem Modell des Mikrofons in Abbildung 4.25 liegt die Eckfrequenz bei etwa 30 Hz, während die erste Eigenfrequenz der mit dem Mikrofongehäuse gekoppelten Siliziumstruktur bei rund 22.3 kHz liegt. Eine exemplarische Siliziumstruktur eines MEMS-Mikrofons wurde bereits in Abbildung 3.5 auf Seite 36 gezeigt.

Es wird ersichtlich, dass ein Zielkonflikt bezüglich der Detektion des photoakustischen Signals besteht: Wie im Kapitel 4.4 und insbesondere in Abbildung 4.24 gezeigt, nimmt das photoakustische Signal mit abnehmender Anregungsfrequenz zu, wohingegen die Sensitivität des Mikro-

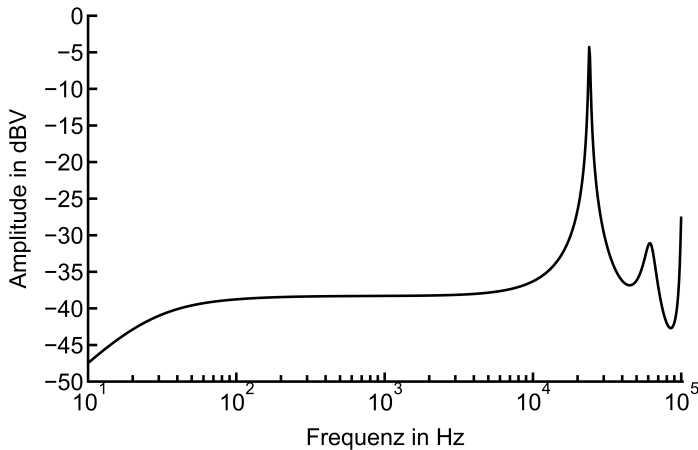


Abb. 4.25: Mittels Netzwerkmodell simulierte Sensitivität eines kapazitiven MEMS Mikrofons.

fons mit abnehmender Frequenz sinkt. Als Kompromiss werden also für den Entwurf des photoakustischen Sensors Anregungsfrequenzen im Bereich zwischen 30 Hz und 100 Hz gewählt, so dass hier das Mikrofon noch im Bereich ausreichender Sensitivität betrieben wird, während das photoakustische Signal noch hinreichend hoch ist. Alternativ könnte auch grundsätzlich ein akustische Detektor verwendet werden, der bei geringeren Frequenzen noch ausreichend sensitiv ist.

## 4.6 Wärmeleitfähigkeit eines feuchten Gasgemischs

Die Wärmeleitfähigkeit in der Druckkammeratmosphäre hängt für Zielgaskonzentrationen unterhalb von 1 % im Wesentlichen von der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit der Atmosphäre ab [99].

Bei der Betrachtung des photoakustischen Sensorsignals müssen die thermodynamischen Eigenschaften von feuchter Luft berücksichtigt werden – mittelbar wirkt sich der Wärmetransport in einem Gas über die ideale Gasgleichung auf den Drucktransport und infolgedessen auch auf das Mikrofonsignal aus. Die Wärmeleitfähigkeit von feuchter Luft

setzt sich zusammen aus der Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf und trockener Luft. Um die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches zu beschreiben, müssen zunächst verschiedene Größen eingeführt werden: Der molare Anteil des Wasserdampfes  $x_v$  ist das Verhältnis von der Molzahl des Wasserdampfes  $n_v$  zur Gesamtanzahl des Gasgemisches  $n_m$ , dies entspricht dem Verhältnis des Dampfdrucks  $p_v$  zum Gesamtdruck des Gasgemisches  $p_0$  [100]:

$$x_v = \frac{n_v}{n_m} = \frac{n_v}{n_v + n_m} = \frac{p_v}{p_0} \quad (4.23)$$

Dabei ist  $n_a$  die Molzahl von trockener Luft. Die relative Luftfeuchtigkeit (auch  $RH$ , von engl. relative humidity) ist dann definiert als:

$$RH = \frac{n_v}{n_{sv}} = \frac{x_v}{x_{sv}} = \frac{p_v}{p_{sv}} \quad (4.24)$$

Also:

$$x_v = x_{sv} \cdot RH \quad (4.25)$$

Hier ist der molare Anteil des gesättigten Wasserdampfes  $x_{sv}$  in einem idealen Gas und der Sättigungsdampfdruck  $p_{sv}$ . In einem realen Gas führen die Wechselwirkungseffekte der Gasmoleküle zu einem geringen Anstieg von  $x_{sv}$ . Durch einen numerischen Korrekturfaktor wird dieser korrigiert, wobei der Korrekturfaktor eine Funktion des vorherrschenden Drucks  $p$  und der vorherrschenden Temperatur  $T$  ist. Der korrigierte molare Anteil des Sättigungsdampfdrucks ist dann:

$$x_{sv} = f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \quad (4.26)$$

Welcher eingesetzt in 4.25 den korrigierten molaren Anteil des Wasserdampfes ergibt:

$$x_v = f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH \quad (4.27)$$

Der Korrekturfaktor  $f(p, T)$  wird nach [101] und [102] vereinfacht berechnet durch:

$$f(p, T) = \exp \left[ \zeta_1 \cdot \left( 1 - \frac{p_{sv}}{p_0} \right) + \zeta_2 \cdot \left( \frac{p_{sv}}{p_0} - 1 \right) \right] \quad (4.28)$$

Wobei gilt:

$$\zeta_1 = \sum_{i=0}^3 A_i \cdot T^i \quad (4.29)$$

$$\zeta_2 = \exp \left[ \sum_{i=0}^3 B_i \cdot T^i \right] \quad (4.30)$$

Die Konstanten  $A_i$  und  $B_i$  werden für Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C berechnet durch [99] und sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

i	$A_i$	$B_i$
0	$3.536\,24 \times 10^{-4}$	$-1.075\,88 \times 10^1$
1	$2.932\,28 \times 10^{-5}$	$6.325\,29 \times 10^{-2}$
2	$2.614\,74 \times 10^{-7}$	$-2.535\,91 \times 10^{-4}$
3	$8.575\,38 \times 10^{-9}$	$6.337\,84 \times 10^{-7}$

Tabelle 4.2: Konstanten  $A_{0-3}$  und  $B_{0-3}$  zur Berechnung des Korrekturfaktors  $f(p, T)$  in Gleichung 4.29 und 4.30.

Die Messdaten des Sättigungsdampfdruck  $p_{sv}$  können für Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C über eine vierdimensionale Ausgleichsrechnung angenähert werden [99]:

$$p_{sv} = E_0 + E_1 \cdot t + E_2 \cdot t^2 + E_3 \cdot t^3 + E_4 \cdot t^4 \quad (4.31)$$

Konstanten der Ausgleichsrechnung sind dabei  $E_0 = 0.707\,303\,414\,6$ ,  $E_1 = -2.703\,615\,165 \times 10^{-2}$ ,  $E_2 = 4.360\,882\,11 \times 10^{-3}$ ,  $E_3 = -4.662\,575\,642 \times 10^{-5}$  und  $E_4 = 1.034\,693\,708 \times 10^{-6}$ .

Die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wird gemäß [103] mit dem folgenden – auch als Wassiljewa Gleichung bekannten – Zusammenhang ausgedrückt:

$$k_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot k_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Theta_{ij}} \quad (4.32)$$

Mit der Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Gase  $k_i$  und den Wechselwirkungsparametern  $\Theta_{ij}$  zwischen den Gasen  $i$  und  $j$ . Die Berechnung der Wechselwirkungsparameter erfolgt wie folgt [104]:

$$\Theta_{ij} = \varepsilon \cdot \frac{\left[ 1 + \left( \frac{k_{\text{tr}i}}{k_{\text{tr}j}} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (4.33)$$

Je nach Polarität der beteiligten Gase bewegt sich der Faktor  $\varepsilon$  zwischen 0.85 und 1.065, kann aber aus Vereinfachungsgründen als  $\varepsilon = 1$  angenommen werden [99].

Das Verhältnis der monoatomaren Wärmeleitfähigkeiten  $k_{\text{tr}i}$  zwischen zwei Gasen in Gleichung 4.33 kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\frac{k_{\text{tr}i}}{k_{\text{tr}j}} = \frac{\mu_i}{\mu_j} \cdot \frac{M_j}{M_i} \quad (4.34)$$

Hierbei ist  $\mu_i$  die Viskosität und  $M_i$  die molare Masse der beteiligten Gase. Durch Einsetzen der Gleichung 4.34 in die Gleichung 4.33 kann ein verallgemeinerter Wechselwirkungsparameter zwischen zwei Gasspezies  $\Phi_{ij} = \Theta_{ij}$  gebildet werden. Eingefügt in Gleichung 4.32 ergibt sich damit die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemischs aus trockener Luft und Wasserdampf – also feuchter Luft:

$$k_m = \frac{(1 - x_v) \cdot k_a}{(1 - x_v) + x_v \cdot \Phi_{av}} + \frac{x_v \cdot k_v}{x_v + (1 - x_v) \cdot \Phi_{va}} \quad (4.35)$$

Unter Zuhilfenahme des Korrekturfaktors  $f(p, T)$  aus Gleichung 4.27 wird dann ein allgemeiner Ausdruck zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Druckes  $p$ , der Temperatur  $T$  und der relativen Feuchte  $RH$  eines Gasgemischs [99]:

$$k_m = \frac{[1 - f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH] \cdot k_a}{[1 - f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH] + f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH \cdot \Phi_{av}} + \frac{f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH \cdot k_v}{f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH + [1 - f(p, T) \cdot \frac{p_{sv}}{p_0} \cdot RH] \cdot \Phi_{va}} \quad (4.36)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von feuchter Luft ist folglich eine Überlagerung der Wärmeleitfähigkeit von trockener Luft und Wasserdampf. Bei

niedrigen Temperaturen überwiegt der Einfluss der trockenen Luft aufgrund des niedrigen Dampfdrucks des Wasserdampfs. Mit steigender Temperatur nimmt durch den dann ebenfalls steigenden Dampfdruck des Wasserdampfs aber auch dessen Einfluss auf die gesamte Wärmeleitfähigkeit zu – dabei sinkt die gesamte Wärmeleitfähigkeit, da die Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf entgegen der menschlichen Intuition geringer ist als die von Luft.

Mit Hilfe der Gleichung 4.36 kann nun für eine beliebige Zusammensetzung aus trockener und feuchter Luft die Wärmeleitfähigkeit der Atmosphäre innerhalb der Druckkammer berechnet werden. Abbildung 4.26 zeigt den Einfluss der Temperatur und der relativen Luftfeuchte in der Druckkammeratmosphäre auf die vorherrschende Wärmeleitfähigkeit. Zur Simulation wurden die oben ausgeführten Zusammenhänge als analytisches Model verwendet, wobei der atmosphärische Druck als 960 hPa angenommen wurde. Es zeigt sich der mit zunehmender relativer Luftfeuchte ebenfalls steigende Einfluss des Wasserdampfes auf die Wärmeleitfähigkeit. Für eine relative Luftfeuchte von 100 %RH liegt das Maximum der Wärmeleitfähigkeit dann nurmehr bei 72 °C.

Abbildung 4.27 zeigt analog dazu den berechneten Zusammenhang zwischen der absoluten Feuchte in ppm und der Wärmeleitfähigkeit für physikalisch sinnvolle Werte außerhalb des Sättigungsgebiets.

Abbildung 4.28 zeigt den schematischen Wärmefluss innerhalb der Gasatmosphäre in der Druckkammer durch die Kammerwände aus dem System hinaus. Die Wärmeleitfähigkeit der Druckkammeratmosphäre ist relevanter Bestandteil des Wärmeflusses vom Heizer in die Druckkammer und in die Kammerwände aus dem Sensorsystem hinaus.

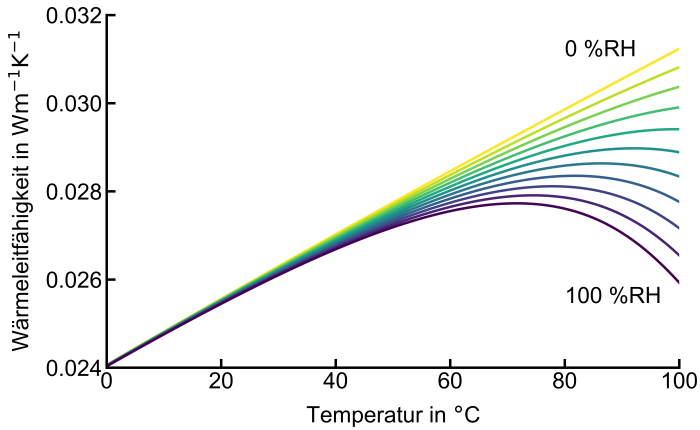


Abb. 4.26: Simulierte Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Druckkammer in Abhängigkeit der Temperatur.

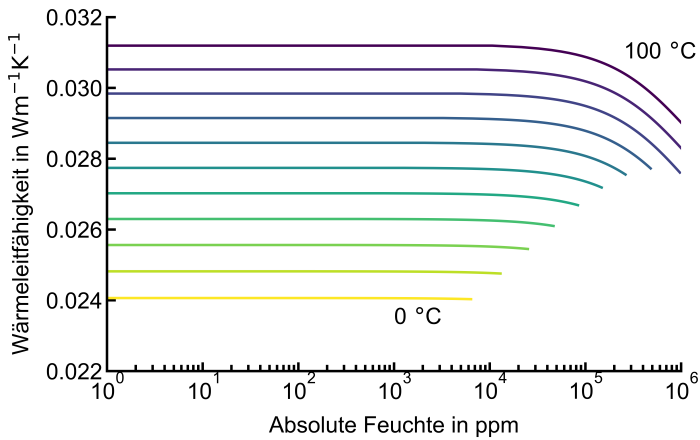


Abb. 4.27: Simulierte Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Druckkammer in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit.



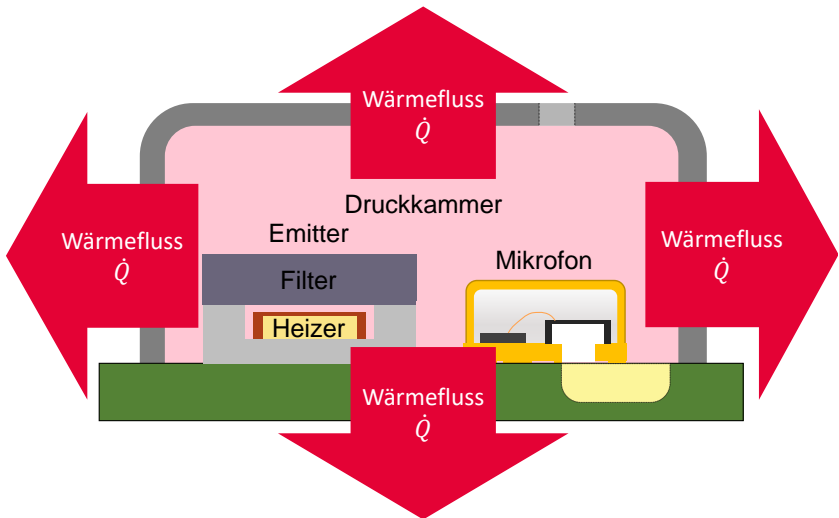


Abb. 4.28: Schematische Darstellung des Wärmeflusses in der Druckkammer.



# 5 Systemanalyse

Das nachfolgende Kapitel widmet sich der Charakterisierung der entwickelten Sensortypen hinsichtlich der Leistung der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems. Dazu werden zunächst Algorithmen zur Analyse des Mikrofonsignals entwickelt und ausgehend von dem in Kapitel 4 entwickelten Systemmodell Prototypen für die verschiedenen Gase charakterisiert.

Eingeleitet wird das Kapitel mit einer Übersicht der im Rahmen der Arbeit entwickelten Methoden der Signalanalyse und deren Eignung hinsichtlich verschiedener Analyseanforderungen – wie zum Beispiel die nach hoher Sensitivität, einem geringen Detektionslimit, einer möglichst linearen Sensorantwort oder einem möglichst hohen Signal-Rausch-Verhältnis.

Des Weiteren wird der Einfluss der Druckkammergestaltung auf die Sensitivität beleuchtet, der sich unmittelbar auf den effektiven optischen Pfad des Sensorsystems niederschlägt.

Dem folgt eine vertiefende Charakterisierung des Diffusionspfades des Systems als relevante Größe für die Bewertung der Antwortzeit des Sensorsystems in direktem Vergleich zu den derzeit schnellsten bestehenden Gassensorsystemen – den NDIR-Sensoren (siehe auch Kapitel 2.1).

Höhepunkt und Abschluss des Kapitels bildet eine Übersicht über die unterschiedlichen Gase, für die jeweils eigene Sensorsysteme entwickelt wurden. Diese kann zur Bewertung der Eignung des in dieser Arbeit vorgestellten Systems für derzeit sieben verschiedene Gase eingesetzt werden: Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), das Kühlgas R454B, Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ).

## 5.1 Signalanalyse

Das folgende Unterkapitel zeigt anhand zweier Beispiele auf, wie das Mikrofonsignal in miniaturisierten nicht-resonanten PAS-Systemen wirksam entschlüsselt werden kann, sodass mittels gezielter Algorithmik ein möglichst hochaufgelöstes und gegen Fremdeinflüsse robustes Sensorsignal ausgegeben werden kann. Der Fokus soll hierbei auf zwei Methoden gelegt werden – einerseits auf die Demodulation des Mikrofonsignals mit dem Anspruch auf eine hohe Sensitivität bei gleichsam hoher Selektivität und andererseits auf den Energiegehalt des Mikrofonsignals in Abhängigkeit der Quereinflüsse aus Temperatur und Luftfeuchtigkeit als Methode der Signalkompensation gegen ebendiese.

### 5.1.1 Demodulation des Mikrofonsignals

Anhand eines exemplarischen Prototyps wird beispielhaft im folgenden Abschnitt der Algorithmus zur Bestimmung des Sensorsignals ausgehend vom Mikrofonsignal beschrieben. In Tabelle 5.1 ist dazu eine Kurzübersicht der wesentlichen Parameter aufgeführt.

Identifikationsnummer	Filtertyp	Frequenz	Druckkammerdeckelmaterial
1510020200604	CO <sub>2</sub> optimiert	40 Hz	Material A

Tabelle 5.1: Parameter des zur Veranschaulichung der Signaldemodulation eingesetzten Prototypen.

Bei gleichbleibenden Umgebungsbedingungen entsteht durch die periodische Anregung des Heizers und der daraus resultierenden periodischen Absorption und Relaxation der Gasmoleküle innerhalb der Druckkammer des Sensorsystems eine periodische Druckschwankung. Diese lässt sich mittels des verbauten Mikrofons detektieren. Das gemessene akustische Signal des Prototypen in Abhängigkeit einer veränderlichen CO<sub>2</sub> Konzentration ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Um möglichst geringe externe Störeinflüsse in die Signalanalyse mit einzubeziehen, kann das Mikrofonsignal mittels eines Bandpasses gefiltert werden, dessen Mittenfrequenz der Anregungsfrequenz des Heizers entspricht. Das so gefilterte Signal enthält dann nur noch die photoakustisch relevanten Signalanteile des Ursprungssignals. Wird ein solcher Filter auf

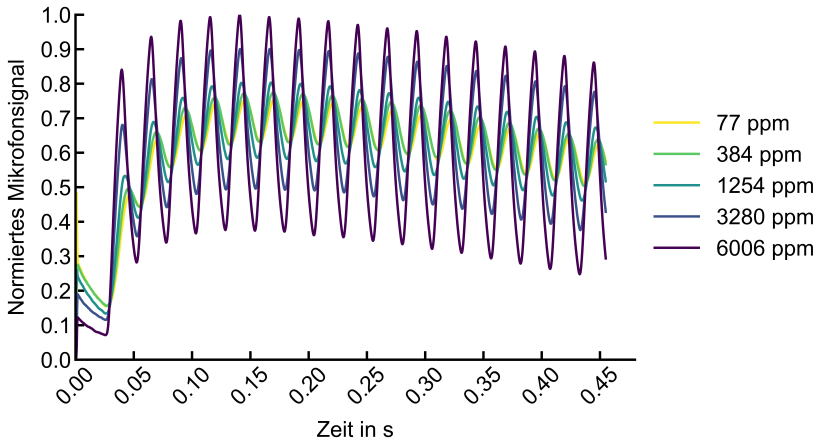


Abb. 5.1: Normierte Messdaten des Mikrofonsignals des eingesetzten PAS Prototypen bei unterschiedlichen  $\text{CO}_2$  Konzentrationen.

die Mikrofonsignale aus Abbildung 5.1 angewendet, so erhält man die in Abbildung 5.2 gezeigten gefilterten Signale. Deutlich zu erkennen ist hierbei bereits die Phasen- und Amplitudenabhängigkeit des Signals von der Gaskonzentration. Diese resultiert aus der Überlagerung eines thermoakustischen Grundsignals und eines konzentrationsabhängigen photoakustischen Signals in nicht-resonanten PAS-Systemen.

Dem auf diese Weise gefilterten Mikrofonsignal soll nun ein Konzentrationswert in ppm zugeordnet werden:

Gesucht ist also eine Methode, die jedem transienten Mikrofonsignalvektor – im hier gezeigten Beispiel besteht ein einzelnes Mikrofonsignal aus über 1000 diskreten Einzelwerten – einen Skalar zuordnet, dem mittels Kalibration ein Konzentrationswert in ppm zugewiesen werden kann.

Das Mikrofonsignal entspricht also einem Vektor der Struktur  $(x_0, \dots, x_i, \dots, x_n)^T$ , bestehend aus  $n$  Einzelwerten. Ein gängiger Ansatz zur Umwandlung eines solchen Sensorsignals ist die Bildung des quadratischen Mittelwerts QMW (auch RMS, von engl. root

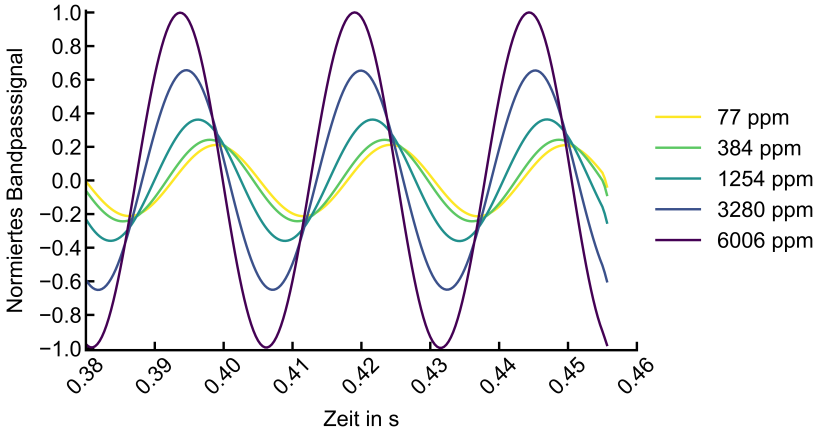


Abb. 5.2: Die letzten drei Perioden der mit der Anregungsfrequenz gefilterten Mikrofon-signale.

mean square) des mit der Anregungsfrequenz mittels eines Bandpass gefilterten Mikrofon-signals [105]:

$$\text{QMW} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{\text{bp},i}^2} = \sqrt{\frac{x_{\text{bp},1}^2 + x_{\text{bp},2}^2 + \dots + x_{\text{bp},n}^2}{n}} \quad (5.1)$$

Dabei wird ausschließlich der Einfluss der Gaskonzentration auf die Amplitude des Signals in die Auswertung mit einbezogen. In Abbildung 5.2 ist jedoch zu erkennen, dass auch ein Einfluss der Konzentration auf die Phase des Signals besteht. Im Folgenden soll daher ein Ansatz vorgestellt werden, der sowohl die Amplitude, als auch die Phase in die Signalanalyse mit einbezieht.

Der trigonometrische Zusammenhang einer Multiplikation zweier Sinusfunktionen ist im Allgemeinen gemäß [106]:

$$\sin(a) \cdot \sin(b) = \frac{1}{2} (\cos(a - b) - \cos(a + b)) \quad (5.2)$$

Dieser Zusammenhang ist nutzbar, um das gemessene und mittels Bandpass auf die Anregungsfrequenz des Heizers  $f_{\text{Heizer}} = \frac{\omega}{2\pi}$  gefilterte Mi-

krofonsignal  $I \sin(\omega t + \varphi_0)$  mit einer Sinusfunktion derselben Frequenz mit einer definierten Phase  $\varphi_0$  zu multiplizieren:

$$I \sin(\omega t + \varphi_0) \cdot \sin(\omega t + \varphi_0) = \frac{1}{2}I - \frac{1}{2}I \cos(2\omega t + 2\varphi_0) \quad (5.3)$$

Erkennbar ist in Gleichung 5.3, dass die Multiplikation des Signals  $I \sin(\omega t + \varphi_0)$  mit einer Sinusfunktion der gleichen Phase  $\varphi_0$  zu einem konstanten Versatz um die halbe Amplitude ( $\frac{1}{2}I$ ) und einer darüber liegenden Cosinusfunktion der doppelten Frequenz ( $\frac{1}{2}I \cos(2\omega t + 2\varphi_0)$ ) führt. Analog kann statt einer Sinusfunktion auch eine Cosinusfunktion zur Multiplikation verwendet werden, was zu einem Versatz des Signals um  $90^\circ$  führt. Im Folgenden wird für die Multiplikation des Signals mit einer Sinusfunktion der Begriff „I-Demodulator“ (von engl. **i**n phase signal) und für die Multiplikation mit einer Kosinusfunktion der Begriff „Q-Demodulator“ (von engl. **q**uadrature signal) verwendet. Abbildung 5.3 zeigt den direkten Vergleich des gefilterten Mikrofonsignals mit den eingesetzten Demodulatoren.

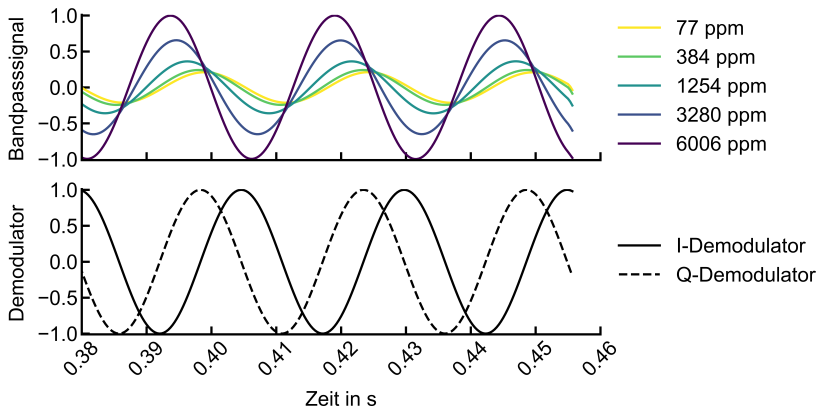


Abb. 5.3: Direkter Vergleich zwischen dem Bandpasssignal und den zur Demodulation verwendeten Funktionen Q-Demodulator und I-Demodulator.

Wird zur Demodulation des gefilterten Mikrofonsignals zum Beispiel die Phase  $\varphi_0 = 54^\circ$  gewählt, ergibt sich der in Abbildung 5.4 gezeigte Signalverlauf für die I- und Q-demodulierten Signale. Hier ist neben der resultierenden Frequenzverdopplung klar erkennbar, dass das Signal im Falle

der I-Demodulation einen konzentrationsabhängigen konstanten Versatz hat, wohingegen der Mittelwert des Q-demodulierten Signal im Wesentlichen konzentrationsunabhängig bleibt.

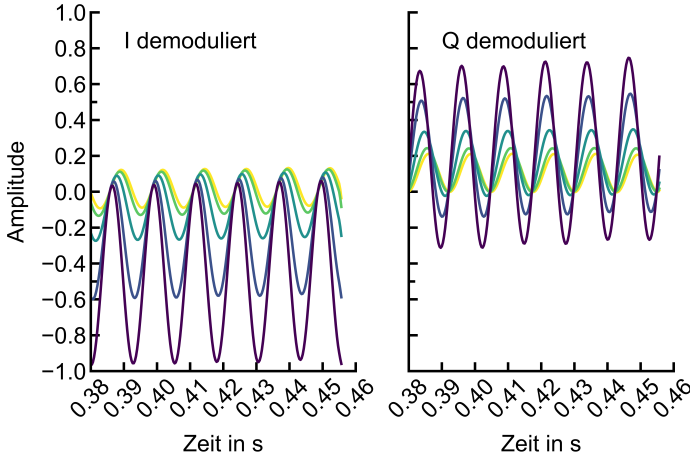


Abb. 5.4: Die Abbildung zeigt die mit der Phase  $\varphi_0 = 54^\circ$  demodulierten Signale in Abhängigkeit der Konzentration.

Die Konsequenz dieser Demodulation ist in Abbildung 5.5 erkennbar, die den quadratischen Mittelwert der demodulierten Signale zeigt: Durch geschickte Wahl der Demodulationsphase ist die Sensitivität des I-Anteils linearisiert worden, wohingegen der Q-Anteil kaum mehr auf eine Konzentrationsänderung reagiert.

Im Vergleich mit der alleinigen Berechnung des QMW zeigt sich, dass die Demodulation im gezeigten Beispiel die Sensorantwort nicht nur linearisiert, sondern auch deren Sensitivität erhöht. Abbildung 5.6 zeigt den Vergleich zwischen einem QMW-Ansatz und einer I-Demodulation mit einer Phase von  $\varphi_0 = 54^\circ$ . Die Sensorantwort verhält sich für geringere Konzentrationen deutlich linearer und verfügt über eine um etwa 20 % höhere Sensitivität.

In im Zusammenhang dieser Arbeit geführten und veröffentlichten Studien konnte gezeigt werden, dass sich die Sensitivität des PAS Systems durch die Auswahl einer die Sensitivität maximierenden Demodulationsphase sogar um bis zu 50 % gegenüber des quadratischen Mittelwerts



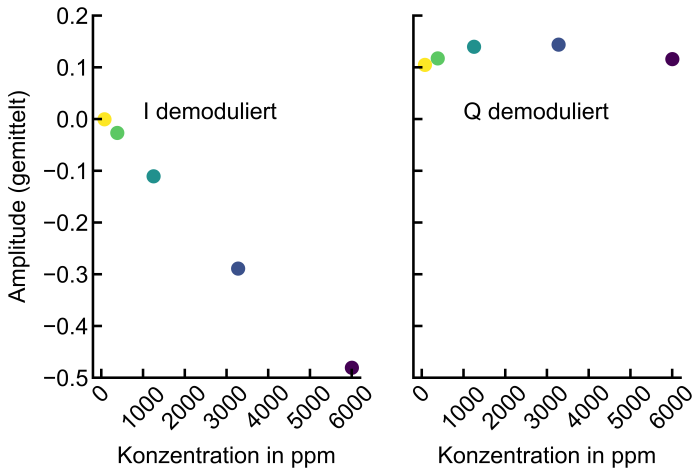


Abb. 5.5: Quadratischer Mittelwert der demodulierten Signale in Abhängigkeit der Konzentration.

steigern lässt [107, 108]. Dazu wird der Sensor bei unterschiedlichen Konzentrationen vermessen und das Mikrofonsignal für jede mögliche Phase demoduliert. Auf diese Weise lässt sich diejenige Demodulationsphase bestimmen, die die Sensitivität maximiert.

### 5.1.2 Ermittlung der Luftfeuchtigkeit über den Energieinhalt des Gesamtsignals

Der Einfluss von Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Umgebungsdruck auf die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Druckkammer wurde bereits in Kapitel 4.6 gezeigt – verwiesen sei hier insbesondere auf die Abbildungen 4.26 und 4.28, die den nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der Luftfeuchtigkeit der Druckkammeratmosphäre darstellen. Dieser Effekt wird dominant für hohe Temperaturen und hat folglich bei Temperaturen im Bereich von  $100^{\circ}\text{C}$  den größten Einfluss. Aber auch bei Temperaturen unter Normalbedingungen ist der Einfluss auf das Mikrofonsignal bereits ausreichend, wie im Folgenden gezeigt wird. Auf Grundlage dieses Zusammenhangs können aus dem akustischen Signal des Sensors Rückschlüsse auf die Temperatur und die

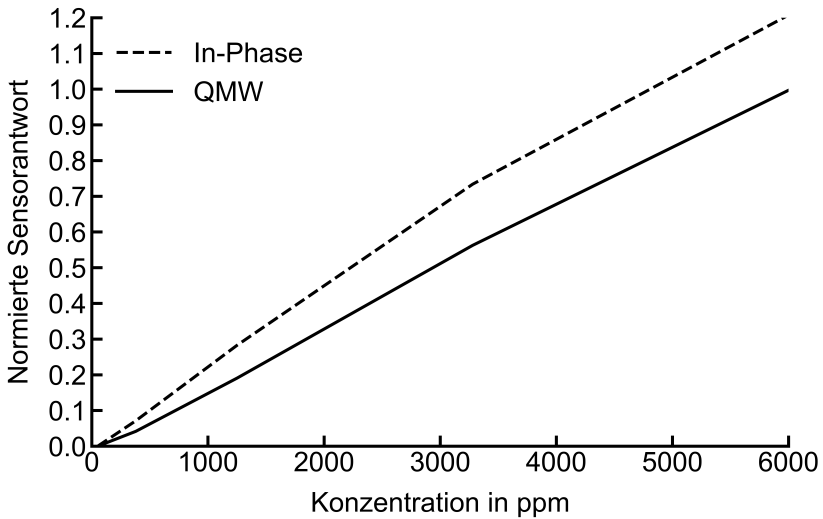


Abb. 5.6: Unterschied zwischen einem QMW- und einem In-Phase-Algorithmus in der Sensorantwort. Das In-Phasen-Signal mit einer Phase von  $\varphi_0 = 54^\circ$  zeigt besonders für geringere Konzentration ein deutlicher lineares Verhalten und eine um etwa 20% höhere Sensitivität.

Luftfeuchtigkeit in der Druckkammer geschlossen werden – das Signal des Mikrofons ist dann gleichsam als Feuchtigkeitssensor zu begreifen. Anhand eines beispielhaften Prototypen wird im folgenden Abschnitt ein Algorithmus zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit ausgehend vom Mikrofonsignal beschrieben. In Tabelle 5.2 ist dazu eine Kurzübersicht der wesentlichen Parameter aufgeführt.

Identifikationsnummer	Filtertyp	Frequenz	Druckkammerdeckelmaterial
1070020203623	CO <sub>2</sub> optimiert	70 Hz	Material A

Tabelle 5.2: Parameter des zur Veranschaulichung des Energiegehalts eingesetzten Prototypen.

## Methoden

Um die optische Leistung einer bestimmten Wellenlänge in die Druckkammer einzuspeisen, wird ein Infrartheizer in Kombination mit einem optischen Filter verwendet. Der Infrartheizer wird periodisch erhitzt, wodurch das breite optische Spektrum eines Schwarzkörperstrahlers erzeugt wird (siehe dazu Kapitel 3.3). Dieses Spektrum wiederum wird durch den optischen Filter auf die spezifische Wellenlänge des Zielgases eingegrenzt. Folglich stammt der größte Teil der in das System eingebrachten Energie nicht aus der optischen Leistung des jeweils erwünschten optischen Spektrums zur Gasanregung, sondern aus der vom Infrartheizer eingebrachten Wärmeleistung. Diese Wärmeleistung wird mittelbar auf die Kammerwände übertragen und verlässt das System auf diese Weise durch die Wärmeleitung der Druckkammeratmosphäre (vgl. Abbildung 4.28). Dieses Phänomen wird durch das in Kapitel 4.6 gezeigte analytische Modell beschrieben, das die Wärmeleitfähigkeit der Atmosphäre innerhalb der Druckkammer in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der relativen Luftfeuchtigkeit berechnet (vgl. Abbildung 4.26). Je höher die Wärmeleitfähigkeit ist, desto schneller wird die Wärmeenergie aus dem System abgeführt, was zu einer schnelleren Abnahme des Gesamtdrucks in der Druckkammer führt. Dieser Effekt ist wegen der Geometrieabhängigkeit der Wärmeleitung bei miniaturisierten System naturgemäß stärker ausgeprägt als bei makroskopischen Sensorsystemen.

Die hier aufgeführte Methode besteht nun darin, dieses analytische Modell der Wärmeleitfähigkeit mit gemessenen Werten des Energieinhalts des transienten Mikrofonsignals zu kombinieren und durch diese Beziehung Werte für die aktuelle relative Luftfeuchtigkeit zu erhalten. Der Energieinhalt  $E_{\text{sig}}$  eines Mikrofonsignals der Struktur  $(x_0, \dots, x_i, \dots, x_n)^T$  mit  $n$  Messpunkten berechnet sich dabei gemäß der Gleichung 5.4, wobei  $x_i$  der Messwert des  $i$ -ten Messpunktes ist:

$$E_{\text{sig}} = \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (5.4)$$

Im Folgenden wird die Umsetzbarkeit der Methodik anhand von Messdaten des Sensormikrofons gezeigt, in deren Folge jedem Mikrofonsignal ein Luftfeuchtigkeitswert zugewiesen wird.

### Ergebnis

Um die Durchführbarkeit der oben beschriebenen Methode zu zeigen, wird der Energieinhalt des transienten Mikrofonsignals ermittelt, das von dem oben beschriebenen PAS bei verschiedenen Werten der Luftfeuchtigkeit gemessen wird. Abbildung 5.7 zeigt das gemessene Mikrofonsignal bei konstanter Temperatur von 30 °C, einer konstanten CO<sub>2</sub>-Konzentration von 50 ppm und einem statischen Luftdruck von 955 hPa in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit in %RH. Das System wird mit 70 Hz betrieben und verfügt über einen optimierten CO<sub>2</sub> Filter. Im Bereich der Anregungsfrequenz sind – in Gestalt einer Art Welligkeit auf dem Gesamtsignal – geringe Amplitudenunterschiede zwischen den Werten der Luftfeuchtigkeit zu erkennen, da der eingesetzte Filter auch eine Durchlässigkeit im Bereich der H<sub>2</sub>O Absorption aufweist. In diesem Frequenzbereich ist also im Mikrofonsignal auch eine leichte photoakustische Anregung des Wasserdampf erkennbar.

Den in Abbildung 5.7 gezeigten Messsignalen kann mithilfe von Gleichung 5.4 ein Energiegehalt zugeordnet werden, welcher wiederum in Korrelation mit der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs in der Druckkammer gesetzt werden kann. Bereits in den Mikrofonsignalen der Abbildung 5.7 ist erkennbar, dass sich der Druck im Falle von höherer Luftfeuchtigkeit (bei ansonsten konstanten Umgebungsbedingungen) über den Zeitraum der Messung langsamer abbaut – infolge der durch die Luftfeuchtigkeit dominierten vergleichsweise schlechteren

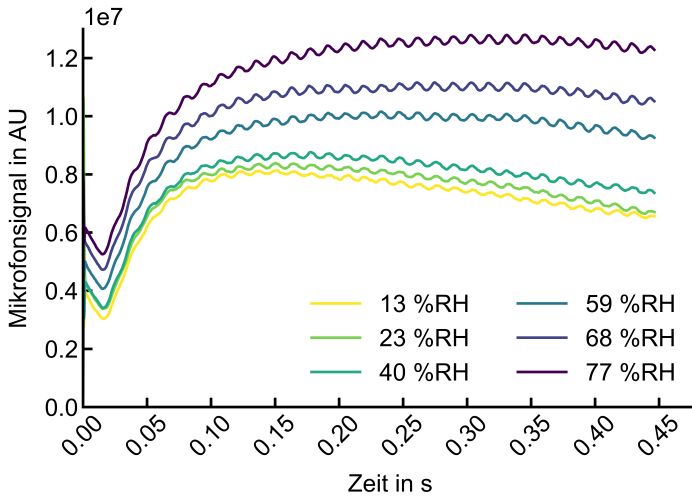


Abb. 5.7: Gemessenes Mikrofonsignal in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit in %RH.

Wärmeleitfähigkeit. Dabei kann ein klarer Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit, d.h. dem transienten Druck in der Kammer und der relativen Luftfeuchtigkeit gezeigt werden (siehe Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9). Abbildung 5.8 zeigt den gemessenen Energieinhalt des Mikrofonsignals in  $\text{AU}^2$  bei konstanter Temperatur von  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , einer konstanten  $\text{CO}_2$  Konzentration von  $50\text{ ppm}$  und einem statischen Luftdruck von  $955\text{ hPa}$  in Abhängigkeit der berechneten Wärmeleitfähigkeit in  $\text{mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ . Die Erstellung des Diagramms in Form eines Boxplots erfolgte auf Grundlage von  $N = 10$  Messsignalen pro Messbereich und ermöglicht eine übersichtliche Darstellung, die alle relevanten statistischen Kennzahlen enthält.

Abbildung 5.9 zeigt die gemessene Luftfeuchtigkeit der Druckkammeratmosphäre in Abhängigkeit des gemessenen Energieinhalts des Mikrofonsignals in  $\text{AU}^2$  bei konstanter Temperatur von  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , einer konstanten  $\text{CO}_2$  Konzentration von  $50\text{ ppm}$  und einem statischen Luftdruck von  $955\text{ hPa}$ . Durch die gezeigte Ausgleichsrechnung auf die Mittelwerte der Messsignale ( $N = 10$ ) pro Messbereich mit einem Polynom vierter Ordnung kann eine Funktion gefunden werden, die dem

Energieinhalt eines jeden Mikrofonsignals einen Luftfeuchtigkeitswert zuweist.

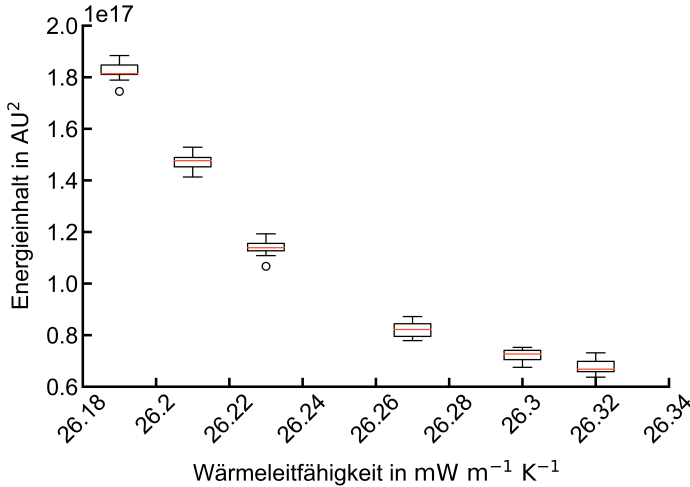


Abb. 5.8: Energieinhalt des Mikrofonsignals in Abhängigkeit der berechneten Wärmeleitfähigkeit in  $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

Auf diese Weise kann ein virtueller Luftfeuchtigkeitssensor in das PAS-System integriert werden, ohne dass eine zusätzliche Messeinheit benötigt wird, indem lediglich eine modellbasierte Signalanalyse hinzugefügt wird und jeder Sensor bezüglich der Luftfeuchtigkeit kalibriert wird. Diese Methode weist einen absoluten mittleren Fehler von weniger als 5 %RH auf. Dieser sinkt sogar auf unter 1 %RH für Werte der relativen Luftfeuchtigkeit über 50 %RH, siehe Abbildung 5.10. Die Abbildung zeigt den Messfehler der gemessenen Luftfeuchtigkeit der Druckkammeratmosphäre in Abhängigkeit des gemessenen Energieinhalts des Mikrofonsignals in  $\text{AU}^2$  bei konstanter Temperatur von  $30^\circ\text{C}$ , einer konstanten  $\text{CO}_2$  Konzentration von 50 ppm und einem statischen Luftdruck von 955 hPa. Der mittlere Fehler infolge der Ausgleichsrechnung aus Abbildung 5.9 liegt dabei im gesamten Messbereich der Luftfeuchte unterhalb von 5 %RH, siehe dazu auch Abbildung 5.10.

Das bedeutet, dass der beobachtete und in Kapitel 4.6 berechnete Effekt bei höheren relativen Luftfeuchtigkeitswerten ausgeprägter wird, was

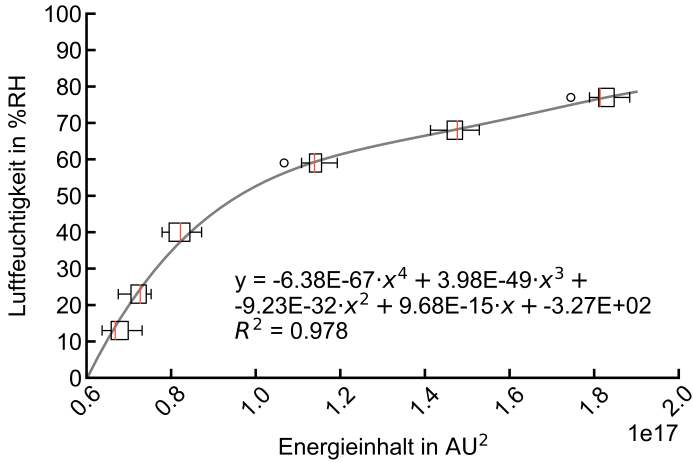


Abb. 5.9: Gemessene Luftfeuchtigkeit der Druckkammeratmosphäre in Abhängigkeit des Energieinhalts des Mikrofonsignals in AU<sup>2</sup> und die Ausgleichsrechnung mit einem Polynom vierter Ordnung ( $R^2 = 0.978$ ).

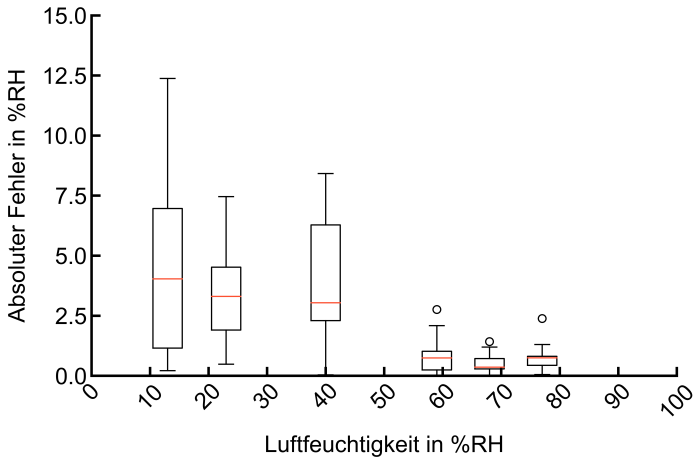


Abb. 5.10: Messfehler der Methode in Abhängigkeit der tatsächlichen Luftfeuchtigkeit.

dessen Messempfindlichkeit noch weiter erhöht. Weitere umfangreiche Messungen zeigen außerdem, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei höheren Temperaturen – gemäß der theoretischen Modells – sogar ansteigt, da auch die Variation der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der relativen Feuchte zunimmt (vgl. dazu auch Abbildung 4.26).

Die vorgeschlagene Methode ermöglicht somit eine gleichzeitige Bestimmung der Luftfeuchtwerte zusammen mit den Messungen der Gaskonzentration und bietet folglich die Möglichkeit zur gleichzeitigen Kompensation von Quereinflüssen auf das photoakustische Signal des Zielgases. Diese ganzheitliche Lösung kommt ausschließlich mit Methoden der Modellierung und der Signalanalyse und somit ohne zusätzliche Sensoren aus und kann PAS-Systeme insgesamt zuverlässiger und robuster machen (siehe dazu auch [109]). Langzeitexperimente zur Driftstabilität dieses Ansatzes stehen noch aus.

Gegenwärtige kommerziell erhältliche alternative Luftfeuchtigkeitssensoren in Form von oberflächenmontierten Bauelementen (SMD, von engl. surface mounted device) erreichen im Vergleich dazu im relevanten Messbereich eine Fehlertoleranz von 1.8%RH [110].

Wie in den vorangegangenen Absätzen gezeigt, können mit der Methode mittlere Fehler unterhalb 5%RH erreicht werden. Die Genauigkeit der Methode verbessert sich bei steigenden Temperaturen und benötigt außerdem einen Temperatursensor, der in die Mikrofonchaltung (auch ASIC, von engl. application-specific integrated circuit) integriert werden kann [111].

Der gezeigte Ansatz kann auch genutzt werden, um bei bekannter Luftfeuchtigkeit die vorherrschende Temperatur aus dem Signal zu extrahieren [112].

### 5.1.3 Einfluss der Druckkammer auf die Sensitivität

Bei gleichbleibender optischer Leistung des Emitters als Kombination aus MEMS-Heizer und Bragg-Filter bei auch ansonsten gleichbleibenden Umgebungsbedingungen, hängt die Sensitivität des PAS Systems gemäß Kapitel 4 vom effektiven optischen Pfad in der Druckkammer ab. Der effektive optische Pfad ist dabei – wie in Kapitel 4.2.3 gezeigt – mindestens der Abstand zwischen Filterober- und Druckkammerdeckelunterseite. Die Wahl der Materialien und der Oberflächenbeschaffenheit des Druckkammerdeckels bestimmen dessen Reflexionsvermögen:

Durch die geeignete Auswahl von Materialien hoher ( $R \approx 1$ ), mittlerer



( $0 < R < 1$ ) oder verschwindender Reflektanz ( $R \approx 0$ ) im relevanten Wellenlängenbereich kann also der effektive optische Pfad und infolgedessen auch die Sensorsensitivität des PAS Systems angepasst werden. Nachfolgend werden dazu die Auswirkungen der Materialauswahl des Druckkammerdeckels auf die Sensitivität des Sensorsystems betrachtet.

### **Druckkammerdeckelmaterial**

Wie im Kapitel 4.2.3 gezeigt wurde, kann durch die Auswahl des Druckkammerdeckels die Sensitivität optimiert werden, da durch mögliche Reflexionen im relevanten Wellenlängenbereich der effektive Absorptionspfad erhöht wird – infolgedessen wird also mehr optische Leistung absorbiert, die zu einer konzentrationsabhängigen Erhöhung des Schalldrucks beitragen kann. Im Folgenden wird gezeigt, wie durch die Modifikation des Druckkammerdeckels die Sensitivität des Systems angepasst werden kann.

Zur Auswahl stehen verschiedene Deckelmaterialien, die sich durch unterschiedliche Reflexionsgrade im Infrarotbereich auszeichnen. Als Bezugssystem mit klar definiertem Absorptionspfad wurde ein mittels Speziallack geschwärztes Deckelmaterial gewählt, welches im Infrarotbereich breitbandig 100 % der Strahlung absorbiert – also keine Strahlung reflektiert. So wird der Beitrag des Absorptionspfades zur Systemantwort ausschließlich auf den Bereich zwischen Filteroberseite und Deckelunterseite beschränkt. Diese Druckkammerdeckelvariante wird im Folgenden als „Material geschwärzt“ bezeichnet.

Druckkammerdeckel können mittels Tiefziehen aus Blechen einer Stärke von beispielsweise 0.3 mm gefertigt und zur Modifikation der Reflektanz gegebenenfalls beschichtet werden. Unter Berücksichtigung einer möglichst kosteneffizienten Fertigung ist es allerdings ratsam, Materialien zu verwenden, die bereits unbeschichtet über eine ausreichend hohe Reflektanz im relevanten Wellenlängenbereich verfügen (siehe dazu auch Abbildung 4.21 aus Kapitel 4.2.3). Es kommen für den mittleren Infrarotbereich dann zum Beispiel Platin, Gold, Aluminium und Kupfer infrage. Weitere Parameter zur Auswahl des Druckkammerdeckelmaterials sind neben der Reflexionseigenschaft auch die Materialkosten, die Verarbeitbarkeit sowie die Robustheit der reflektierenden Oberfläche unter extremen Umweltbedingungen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Druckkammerdeckelmaterialien wird die Systemantwort unter einer variierenden CO<sub>2</sub>-Atmosphäre gemessen,

wobei pro Deckelmaterial mehrere Prototypen eingesetzt werden. Alle Varianten werden außerdem gleichzeitig unter der gleichen Atmosphäre vermessen. Alle Prototypen verfügen dabei über einen auf CO<sub>2</sub> optimierten Filter und werden mit einer Anregungsfrequenz von 40 Hz betrieben. Die eingesetzten Materialien werden mit „Material geschwärzt“, „Material A“, „Material B“ und „Material C“ bezeichnet. Die Stichprobengröße  $N$  für die verschiedenen Deckelvarianten liegt dabei zwischen  $N = 4$  bis  $N = 8$ , siehe dazu auch Tabelle 5.3. Eine fotografische Ansicht der Ober- und Unterseite der Materialvarianten ist in Abbildung 5.11 abgebildet.

Stichprobengröße	Filtertyp	Frequenz	Druckkammerdeckelmaterial
$N = 4$	CO <sub>2</sub> optimiert	40 Hz	Material geschwärzt
$N = 8$	CO <sub>2</sub> optimiert	40 Hz	Material A
$N = 8$	CO <sub>2</sub> optimiert	40 Hz	Material B
$N = 8$	CO <sub>2</sub> optimiert	40 Hz	Material C

Tabelle 5.3: Parameter der zur Bewertung des Druckkammerdeckelmaterials eingesetzten Prototypen.

Zur Bewertung der Reflexion der Systemkomponente „Druckkammerdeckel“ kann auch die Reflektanz einzelner Druckkammerdeckel gemessen werden. Dazu wird mittels eines Schwarzkörperstrahlers ein breites optisches Infrarotspektrum in Richtung der Druckkammerdeckel emittiert, wobei dessen reflektierte Leistung mittels optischen Spektralanalysators (OSA) gemessen wird. Die Abbildung 5.12 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung: In der linken Abbildung ist die reflektierte Leistung des jeweiligen Materials auf die maximale reflektierte Leistung normiert, die rechte Seite zeigt die reflektierte Leistung relativ zu einem Druckkammerdeckel aus Material A. Es zeigt sich, dass über den gesamten gemessenen Spektralbereich die Reflektanz von Material B und Material C in einem vergleichbaren Bereich liegt.

Die Ergebnisse der Messung unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Der hier gezeigten Antwort des Sensorsignals wurde eine die Sensitivität maximierende Demodulation zugrunde gelegt (wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt), so dass die Messergebnisse der verschiedenen Druckkammerdeckelmaterialien miteinander vergleichbar sind. Die Abbildung zeigt den Einfluss der Druckkammerdeckel auf die Systemantwort: Mit steigender Reflektanz im relevanten Wel-

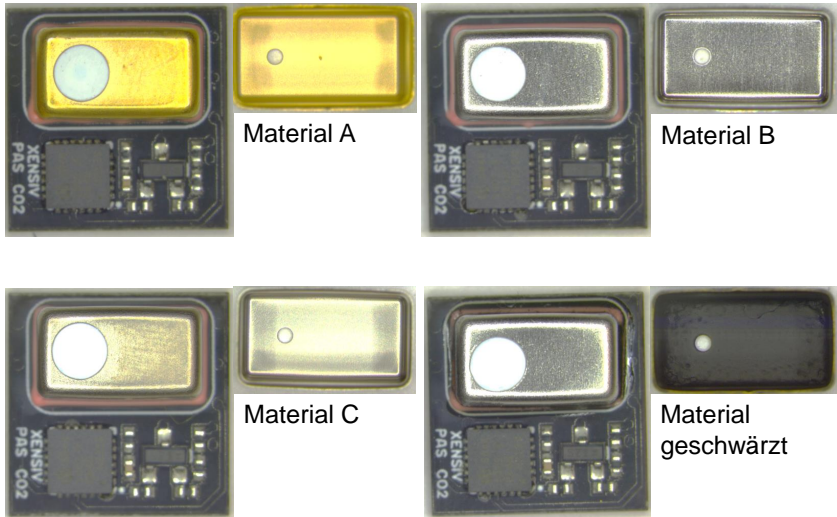


Abb. 5.11: Auswahl unterschiedlicher Druckkammerdeckel.

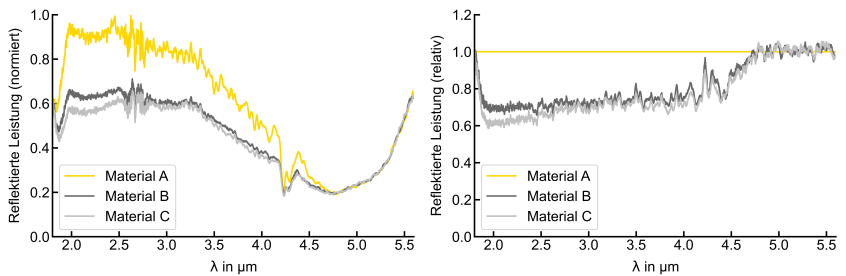


Abb. 5.12: Spektrale Reflektanz der unterschiedlichen Druckkammerdeckelmaterialien. In der linken Abbildung ist die reflektierte Leistung auf die maximale reflektierte Leistung normiert, die rechte Seite zeigt die reflektierte Leistung relativ zu einem Druckkammerdeckel aus Material A.

lenlängenbereich des Deckelmaterials steigt auch die Sensitivität des Sensors. Links abgebildet sind die gemittelten Messwerte der jeweiligen Druckkammerdeckel für jede Konzentrationsstufe. Auf der rechten Seite ist das Ergebnis einer Ausgleichsrechnung mit einem Polynom zweiter Ordnung abgebildet.

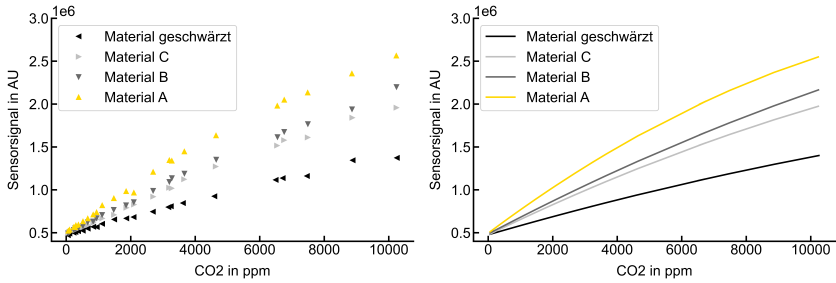


Abb. 5.13: Einfluss des Druckkammerdeckelmaterials auf die Systemantwort.

Nimmt man für den reflexionsfreien Druckkammerdeckel „Material geschwärzt“ eine Sensitivität von 100 % an, so erreicht ein Druckkammerdeckel aus „Material C“ eine Sensitivität von 168 %, der aus „Material B“ eine Sensitivität von 182 % und ein solcher aus „Material A“ eine Sensitivität von 258 % – diese Zahlenwerte ergeben sich aus dem direkten Vergleich einer linearen Näherung der Systemantwort. Durch eine geschickte Auswahl des Kammerdeckelmaterials kann also die Sensitivität um den Faktor 2.58 gesteigert werden. Die Wahl des Druckkammerdeckelmaterials hat demnach einen wesentlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit möglicher Sensoranwendungen. Mögliche Entscheidungswege können dabei eine gezielte Maximierung der Sensitivität unter Inkaufnahme höherer Materialkosten oder eine Minimierung des Materialpreises (ohne Rücksichtnahme auf eine möglichst hohe Reflektanz) mit dem Kompromiss geringerer Sensorsensitivität sein.

## 5.2 Systemantwortzeit und akustische Entkopplung

Damit die gemessene Gaskonzentration innerhalb der Druckkammer eine Aussagekraft bezüglich der Gaskonzentration außerhalb des Sensorsystems hat, muss die Umgebungsatmosphäre ausreichend schnell in die Druckkammer gelangen. In dem hier vorgestellten System wird hierzu das physikalische Prinzip der Diffusion genutzt, wobei der Diffusionspfad durch ein oder mehrere Löcher im Druckkammerdeckel realisiert ist. Dabei besteht ein Zielkonflikt: Eine hohe Anzahl an Löchern beschleunigt die Antwortzeit des Sensorsystems, erhöht aber auch die akustische Durchlässigkeit für parasitäre akustische Signale von außerhalb der Druckkammer, die vom Mikrofon des Sensors als Gaskonzentration fehlinterpretiert werden können. Ziel der Gestaltung eines geeigneten Diffusionspfades ist folglich die akustische Dichtheit für Frequenzen im Bereich der Anregungsfrequenz des Sensorsystems bei dennoch möglichst hoher Gasdurchlässigkeit. Dieser Zielkonflikt kann gelöst werden durch den Einsatz speziell für diese Anwendung entwickelter und gefertigter Diffuser auf Siliziumbasis oder durch die Verwendung industrieller Diffusionsmembranen, die üblicherweise aus expandiertem Polytetrafluorethylen (auch ePTFE) bestehen [113].

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Messergebnisse wird bei den Messungen eine unterschiedliche Anzahl an Löchern mit einem standardisierten Durchmesser von  $D \approx 0.9$  mm verwendet, so dass die Standardfläche zur Bewertung des Gasdiffusions- und des akustischen Dämpfungsvermögens mit  $A \approx \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2$  angenommen werden kann. Nachfolgend wird der Einfluss der funktionellen Diffusionsfläche auf die Zeitkonstante der Systemantwort sowie auf die akustische Robustheit des Sensorsystems diskutiert.

Zur Bewertung der Systemantwortzeit sowie der akustischen Dämpfung des Diffusionspfades wurden fünf verschiedene Sensorvarianten aufgebaut, die sich nur hinsichtlich ihrer Diffusionsfläche unterscheiden. Eine Übersicht der verwendeten Sensorvarianten ist in Tabelle 5.4 gezeigt, wobei eine fotografische Darstellung der jeweiligen Sensorvariante in Abbildung 5.14 gegeben ist.

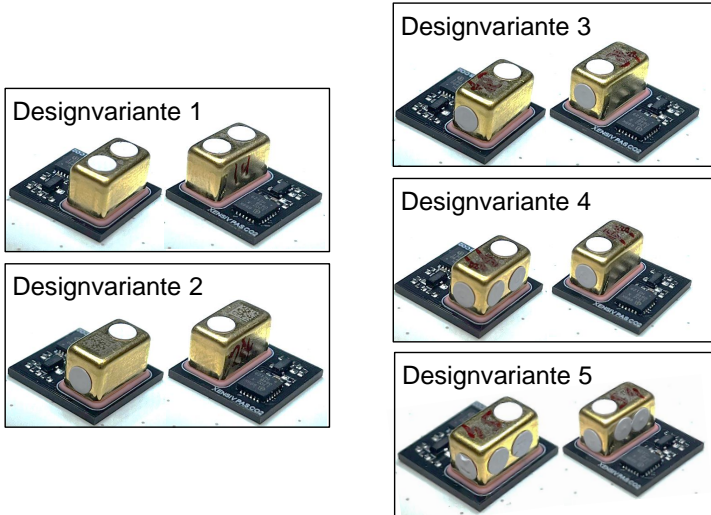


Abb. 5.14: Beispiele der auf eine schnelle Systemantwort optimierten Designvarianten 1–5.

Designvariante	Diffusionsfläche	Deckellochdurchführung
1	$2 \times A$	2×Deckeloberseite
2	$2 \times A$	1×Deckeloberseite, 1×Deckelseite
3	$3 \times A$	1×Deckeloberseite, 2×Deckelseite
4	$5 \times A$	1×Deckeloberseite, 4×Deckelseite
5	$7 \times A$	1×Deckeloberseite, 6×Deckelseite

Tabelle 5.4: Ausführungen der Diffusionslöcher der auf eine schnelle Systemantwort optimierten und in Abbildung 5.14 gezeigten Designvarianten 1–5.

### 5.2.1 Zeitkonstante der Systemantwort

Die Systemantwortzeit des PAS Systems hängt von der Diffusionszeit in die Druckkammer ab. Sie kann also durch Maßnahmen, die die Diffusion begünstigen, verringert werden. Dies ist insbesondere für Sensoranwendungen im Bereich der Detektion von Leckagen relevant, da hierbei eine möglichst schnelle Sensorantwort erwünscht ist.

Zur Bewertung der Diffusionszeit werden zunächst alle eingesetzten Sensorvarianten kalibriert. Im Anschluss werden die Sensorvarianten mittels eines eigens entwickelten Diffusionsmessplatzes vermessen. Im Verlauf dieser Arbeit wurde das Diffusionsvermögen verschiedener PAS Systeme ausschließlich bezogen auf CO<sub>2</sub> bestimmt.

### Diffusionsmessplatz

Der Aufbau des Diffusionsmessplatzes orientiert sich hierbei an dem Standard “DIN SPEC 74118:2017-06, Straßenfahrzeuge – R744-Klimaanlagen – CO<sub>2</sub>-Sensor“ und weiteren gängigen Messmethoden [114, 115]. Eine schematische Darstellung des Diffusionsmessplatzes ist in Abbildung 5.15 gezeigt.

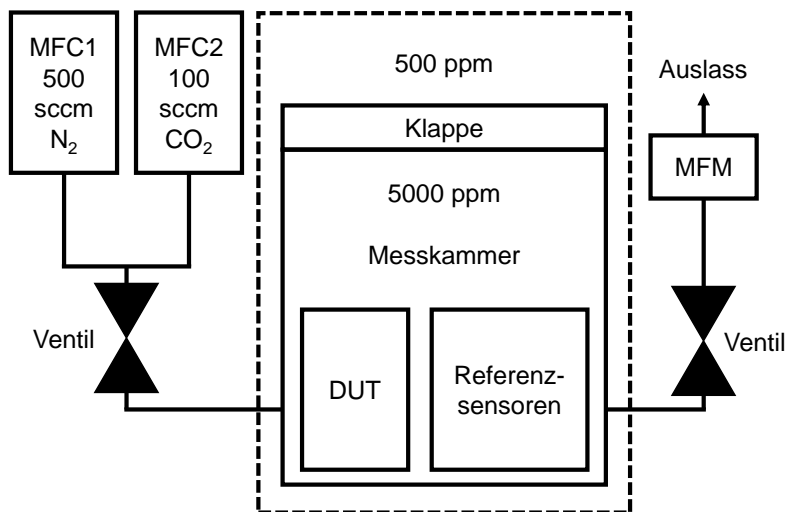


Abb. 5.15: Schematische Darstellung eines im Zuge dieser Arbeit entwickelten Diffusionsmessplatzes zur Charakterisierung der Zeitkonstante der Systemantwort.

Durch die Massendurchflussregler (MFC, von eng. mass flow controller) MFC1 und MFC2 wird mithilfe des Massendurchflussmessers (MFM, von engl. mass flow meter) ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) hergestellt, so dass der Sensorprüfung (DUT,

von engl. device under test) und die Referenzsensoren in der Messkammer einer konstanten Konzentration von 5000 ppm CO<sub>2</sub> ausgesetzt sind. Die Messkammer wird solange geflutet, bis der Sensorprüfling ebenfalls 5000 ppm CO<sub>2</sub> detektiert – dies ist dann die Gaskonzentration innerhalb der photoakustischen Druckkammer des Sensors. Die Ventile der Messkammer werden dann geschlossen. Zur Bestimmung der Diffusionszeit wird nun die Klappe der Messkammer geöffnet, worauf sich die Gaskonzentration innerhalb der Kammer (5000 ppm CO<sub>2</sub>) der außerhalb der Kammer (500 ppm CO<sub>2</sub>) schlagartig angleicht. Der Messvorgang ist abgeschlossen, sobald der Sensorprüfling die neue, niedrigere Konzentration von 500 ppm CO<sub>2</sub> detektiert. Mithilfe einer exponentiellen Ausgleichsrechnung wird die Messkurve des Sensorprüflings einer dem Diffusionsverhalten entsprechenden Exponentialfunktion angenähert – die Zeitkonstante dieser Exponentialfunktion ist dann die Zeitkonstante der Systemantwort und fungiert damit als Gütezahl für das Diffusionsverhalten des Prototyps.

Die Exponentialfunktion für die verwendete Ausgleichsrechnung der Messdaten kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$y(t) = A \exp \frac{-t}{\tau} + C \tag{5.5}$$

Die Messdaten werden auf die maximale Konzentration (5000 ppm CO<sub>2</sub>) normiert und diese normierten Messwerte mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate durch die oben gezeigte Exponentialfunktion aus Gleichung 5.5 ausgedrückt. Die Variable  $\tau$  der Ausgleichsfunktion ist dann die Zeitkonstante der Diffusion und ein Gütemaß zur Bewertung der Systemantwortzeit. Die Umwandlung von der gemessenen Gaskonzentration eines kalibrierten Sensorprüfling im Diffusionsmessplatz zur Zeitkonstante  $\tau$  ist in Abbildung 5.16 dargestellt: Die Abbildung zeigt beispielhaft die Berechnung der Diffusionszeit ausgehend von den reinen Messwerten (linke Abbildung) über eine exponentielle Anpassung der Signalnormierung zur Berechnung der Systemzeitkonstante mittels Ausgleichsrechnung (rechte Abbildung). Der hier eingesetzte Sensorprüfling „Sensor 23“ hat demnach eine Diffusionszeit von  $\tau = 23.2$  s.

In Abbildung 5.17 ist das Ergebnis der gemessenen Diffusionszeit aller Sensorvarianten in Form eines Boxplots dargestellt, wobei die Stichprobengröße  $N = 8$  beträgt. Es zeigt sich, dass bei der Verwendung von sieben Standardlöchern eine Zeitkonstante  $\tau < 10$  s erreicht werden kann.



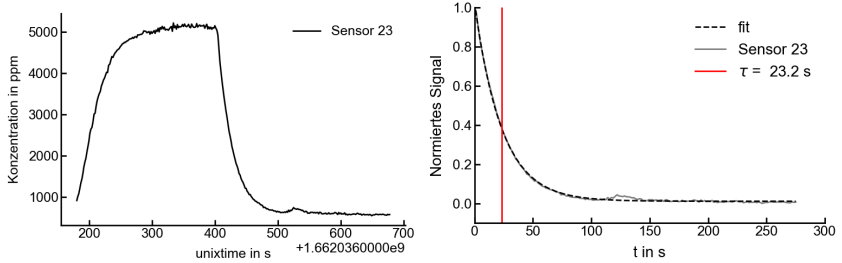


Abb. 5.16: Berechnung der Diffusionszeit aus der gemessenen Gaskonzentration.

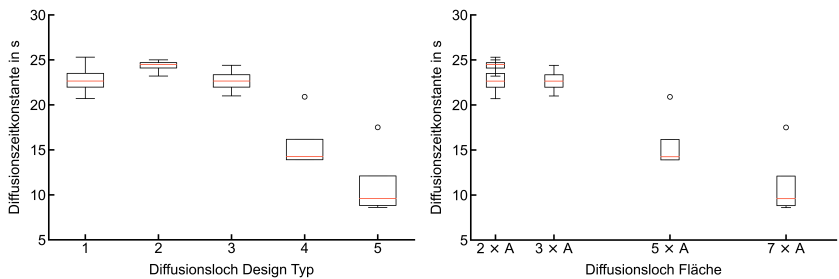


Abb. 5.17: Verteilung der Diffusionszeitkonstante in Abhängigkeit des verwendeten Deckellochdesign Typs (linke Seite) und der effektiven Diffusionsfläche (rechte Seite).

Mithilfe des entwickelten Diffusionsmessplatzes kann auch die Ansprechzeit der Sensorprototypen im Vergleich zu verfügbaren kommerziellen Sensoren direkt gemeinsam vermessen werden. Dazu wurde ein auf eine möglichst schnelle Diffusionszeit hin optimierter Prototyp zusammen mit einem herkömmlichen kommerziellen NDIR-Sensor ([116]) vermessen, ein fotografischer Größenvergleich der beiden Sensortypen ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

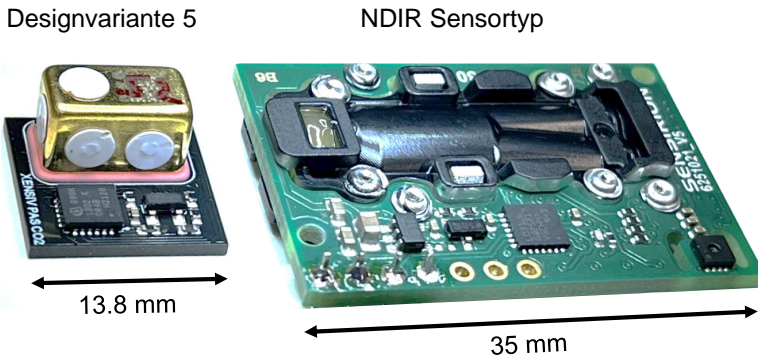


Abb. 5.18: Größenvergleich einer auf schnelle Systemantwort optimierten Designvariante mit einem typischen NDIR Sensor vergleichbarer Leistung [116].

Der direkte Vergleich des auf schnelle Diffusionszeiten optimierten PAS mit dem herkömmlichen NDIR Sensor hinsichtlich der Zeitkonstante der Systemantwort ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Abbildung vergleicht den auf geringe Diffusionszeit optimierten Sensorprüfung „Sensor 52“ (linke Abbildung) mit einem typischen NDIR Sensor (rechte Abbildung). Der Sensorprüfung „Sensor 52“ hat eine schnellere gemessene Diffusionszeit von  $\tau = 8.3$  s im Vergleich zum NDIR Sensor mit  $\tau = 13$  s.

Es kann also gezeigt werden, dass mit ausreichender Anzahl an Diffusionspfaden die Zeitkonstante der Systemantwort soweit verringert werden kann, dass sie in den Bereich von gängigen NDIR-Systemen gelangt. Grundsätzlich denkbare Methoden zur Verringerung der Sensorantwortzeit bei gleichbleibenden Diffusionspfadlängen sind auch aktive

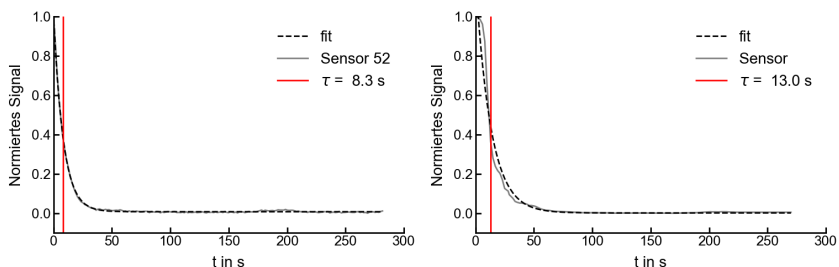


Abb. 5.19: Vergleich der Systemantwort des auf geringe Diffusionszeit optimierten „Sensor 52“ mit einem herkömmliche NDIR-Sensor.

Fördersysteme wie zum Beispiel Pumpkonzepte mit geschlossener oder offener Pumpkammer zur Beschleunigung des Gasaustauschs [117, 118]

### 5.2.2 Akustische Entkopplung

Klar ersichtlich ist, dass sich die Diffusionszeit immer weiter verringert, je größer der effektive Diffusionsquerschnitt der Druckkammerdeckelöffnung ist. Dieser wiederum hängt – wie oben gezeigt – von der Ausgestaltung der Zugangslöcher im Druckkammerdeckel und von der Art des Diffusers ab, der auf diese appliziert wurde.

#### Akustikmessplatz

Zur Bewertung der akustischen Dämpfung des Gesamtsystems werden die Prototypen in einer akustischen Messkammer hinsichtlich ihrer akustischen Dämpfung bewertet. Eine schematische Darstellung des akustischen Messplatzes ist in Abbildung 5.20 abgebildet.

Der zu messende Sensorprüfling wird dazu zusammen mit einem Referenzmikrofon in eine geschlossene Kammer verbracht. Ein Lautsprecher bringt dann ein harmonisches akustisches Signal mit ausreichend hohem Schalldruck in die Kammer ein, wobei dessen Frequenz dem der verwendeten Anregungsfrequenz des PAS-Systems entspricht. Das akustische Signal gelangt durch den akustischen Pfad – üblicherweise die Kammerdeckellöcher einschließlich des Diffusers – in die Druckkammer und dadurch auch in das PAS-Mikrofon. Dasselbe akustische Signal gelangt

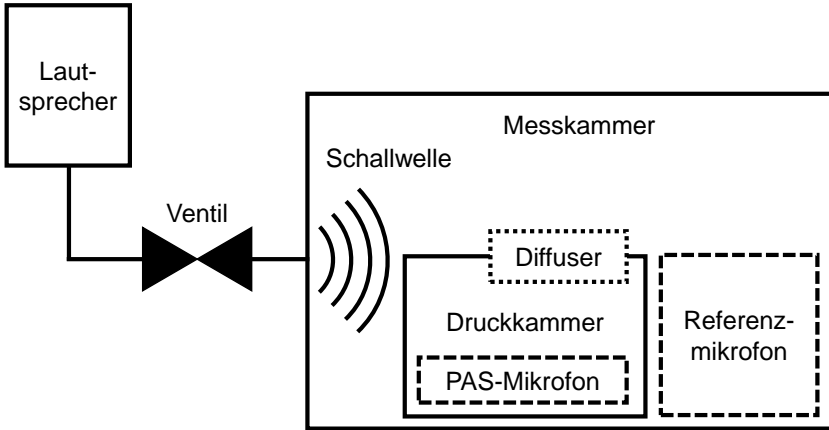


Abb. 5.20: Schematische Darstellung des Akustikmessplatzes zur Charakterisierung der akustischen Dämpfung des Diffusionspfades.

in der Messkammer ungehindert in das Referenzmikrofon. Durch den Vergleich des im PAS-Mikrofon und im Referenzmikrofon gemessenen Schalldrucks kann dann die akustische Dämpfung über den akustischen Pfad des PAS-Systems bestimmt werden. Abbildung 5.21 zeigt die statistische Verteilung der akustischen Dämpfung über den Diffusionspfad in Abhängigkeit des verwendeten Deckellochdesigntyps und der Deckellochfläche. Wie erwartet nimmt die akustische Dämpfung mit zunehmender Diffusionsfläche ab, bis bei der siebenfachen Diffusionsfläche relativ betrachtet nurmehr etwa  $-13$  dB von vormals weniger als  $-5$  dB erreicht werden.

### 5.2.3 Zeitkonstante versus akustische Dämpfung

Zur Bestimmung der geeigneten Druckkammerdeckelausführung hinsichtlich der Lochanzahl herrscht der oben gezeigte Zielkonflikt zwischen möglichst geringer Diffusionszeit und möglichst hoher akustischer Dämpfung in der Anregungsfrequenz. Nach späterer Anwendung des Sensorsystems kann es notwendig sein, auf eine hohe akustische Dämpfung zugunsten einer kurzen Systemantwortzeit zu verzichten –

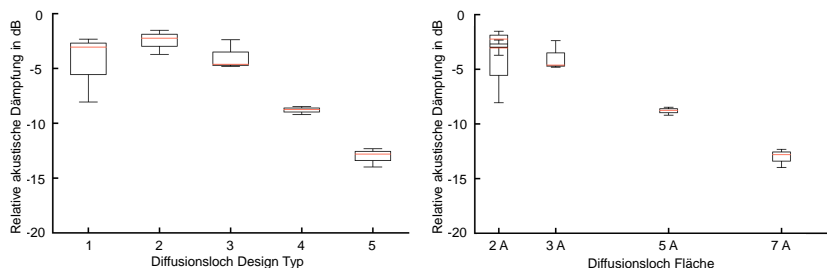


Abb. 5.21: Statistische Verteilung der akustischen Dämpfung über den Diffusionspfad in Abhängigkeit des verwendeten Deckellochdesign Typs.

oder umgekehrt. Ein Anwendungsbeispiel für eine möglichst schnelle Antwortzeit ist der Einsatz als Leckagesensor. Abbildung 5.22 zeigt zum Zweck der Vergleichbarkeit den Zusammenhang zwischen sinkender Diffusionszeit bei gleichzeitig abnehmender akustischer Dämpfung des Systems. Auf diese Weise kann die Leistung eines photoakustischen Gassensorssystems hinsichtlich der Leistungsfaktoren Diffusionszeit und akustische Robustheit abgestimmt werden. Für Anwendungen mit akustischen Parasitärsignalen geringer Leistung kann hierbei eine Diffusionszeit von  $\tau \leq 10$  s erreicht werden.

## 5.3 MultiPAS – Verschiedene Zielgase im Vergleich

Die im Verlauf dieses Unterkapitels dargestellten Ergebnisse basieren auf dem in Kapitel 4 abgeleiteten Systemmodell und den in Kapitel 5.1.1 dargestellten Ansätzen der Signaldemodulation mit dem Ziel der Sensitivitätssteigerung und der Linearisierung der Sensorantwort. Mit dem abgeleiteten Systemmodell kann nun schnell ein bedarfsorientierter Sensorentwurf erfolgen, zum Beispiel im Hinblick auf die Anwendung des Prinzips auf verschiedene Zielgase. Zur Bewertung der grundsätzlichen Eignung der in Kapitel 4.3 simulierten Gassensorvarianten wurden neben den in Kapitel 4.1.2 entwickelten Filtervarianten für die Anwendung auf Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) kommerziell erhältliche Bragg Filter für die Anwendung der Gase Distick-

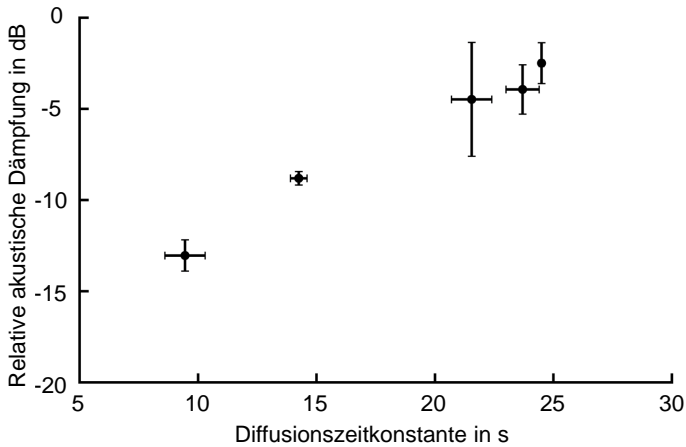


Abb. 5.22: Die Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen sinkender Zeitkonstante der Diffusion und abnehmender akustischer Dämpfung unter Vernachlässigung statistischer Ausreißer.

stoffmonoxid ( $N_2O$ ), Wasserdampf ( $H_2O$ ), das Kühlmittel (R454B) und Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) verbaut. Um die Grenzen des Sensorkonzepts bezüglich der Eignung für verschiedene Zielgase abzuschätzen wurde zur Maximierung der Sensitivität das am besten reflektierende „Material A“ verwendet. Eine übersichtliche Darstellung der Komponenten der im Folgenden vermessenen Prototypen ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Die Motivation für die Auswahl der Zielgase kann in Kapitel 4.2.1 erneut nachvollzogen werden.

### 5.3.1 Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ )

Von den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Gasen hat wohl Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) das breiteste Anwendungsfeld:

Kohlendioxid ( $CO_2$ ) wird nicht nur als Reagenz in der chemischen Synthese eingesetzt. Es wird in der Lebensmittelverarbeitung z. B. zum Gefrieren und Kühlen, zur Dekontamination von Lebensmitteln, zum Verpacken und zur Karbonisierung von Getränken verwendet. In der Metallindustrie wird es als Schutzgas beim Schweißen und als Reinigungsmittel für Präzisionsteile in der Elektronikindustrie verwendet. In

Gas	ID-nummer	Filtertyp	Frequenz	Druckkammerdeckelmaterial
CO <sub>2</sub>	137	CO <sub>2</sub> opt.	70 Hz	Material A
CH <sub>4</sub>	164	CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> opt.	70 Hz	Material A
N <sub>2</sub> O	858	NB-4515-090 [119]	40 Hz	Material A
H <sub>2</sub> O	118	BP-2720-140 [120]	70 Hz	Material A
R454B	127	BBP-8075-9400 [121]	70 Hz	Material A
CO	114	BP-4665-240 [122]	70 Hz	Material A
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	718	CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> opt.	40 Hz	Material A

Tabelle 5.5: Übersicht der Spezifikationen der zur Gasetektion eingesetzten Prototypen.

der Landwirtschaft wird es zur Begasung von Getreidesilos, in der Atmosphäre in Gewächshäusern und bei der Algenzucht eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete sind die Wasseraufbereitung, zur Ölgewinnung, bei Flaschenabfüllungen und in medizinischen Anwendungen. CO<sub>2</sub> stammt vor allem aus der Industrie, insbesondere aus der Ammoniakproduktion, kann aber auch bei Fermentationsprozessen isoliert oder aus natürlichen Quellen gewonnen werden. Die Qualität des Gases variiert je nach Quelle und seine Reinheit muss für die Verwendung in Getränken, Lebensmitteln und medizinischen Anwendungen sorgfältig kontrolliert werden. [14] Auch zur Ausfallüberwachung von Batterien über das fehlerinduzierte Ausgasen von CO<sub>2</sub> spielt das Gas eine wichtige Rolle [123]

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) mit der Identifikationsnummer 137 und dem in Kapitel 4.1.2 entworfenen auf CO<sub>2</sub> optimierten Filter mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 70 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensor-signal bezüglich der CO<sub>2</sub> Konzentration kalibriert.

Abbildung 5.23 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofon-signal in Abhängigkeit der Konzentration des Kohlenstoffdioxid-sensors. Abbildung 5.24 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardab-

weichung von  $\sigma = 17$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit (auch LOD, von eng. limit of detection) dieses Sensortyps bei ca.  $\text{LOD}_{3\sigma} = 51$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

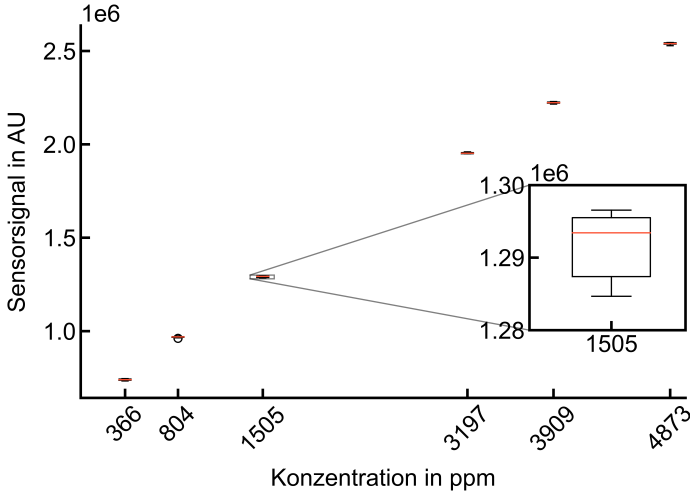


Abb. 5.23: Demoduliertes Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Kohlenstoffdioxidsensors ( $\text{CO}_2$ ).

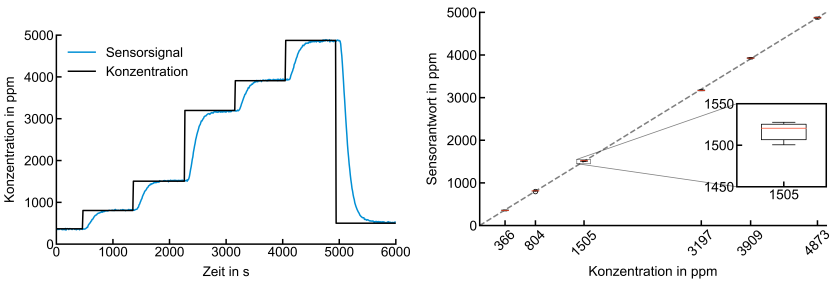


Abb. 5.24: Messantwort des kalibrierten  $\text{CO}_2$ -Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich (rechts).



### 5.3.2 Methan (CH<sub>4</sub>)

Spätestens seit Beginn der Industrialisierung steigt der Gehalt des treibhausaktiven Methans in der Atmosphäre und trägt so zur Klimaerwärmung bei. Der Anstieg der Methangasemissionen kann auf verschiedene anthropogene Quellen zurückgeführt werden, wie beispielsweise Mülldeponien, Tierkörperbeseitigungsanlagen, Kohlebergbau, petrochemische Exploration, Stromtransformatoren ebenso Öl- und Gasverteilungs-, sowie -förderanlagen. Trotz seiner negativen Auswirkungen auf die Umwelt und seiner potenziellen Entflammbarkeit wird Erdgas aufgrund seiner Verfügbarkeit und seiner sauberen Verbrennung nach wie vor häufig verwendet, insbesondere in den USA, wo es die Kohle ersetzt. Es wird erwartet, dass Erdgas in Zukunft die am zweithäufigsten genutzte Energiequelle sein wird und es wird als wichtiger Bestandteil des Übergangs zu einer Wirtschaft ohne fossile Brennstoffe angesehen, wobei Power-to-Gas-Lösungen für die Stromerzeugung, die Energiespeicherung und den Transport erforscht werden [20]. Wie beim CO<sub>2</sub> kann auch beim CH<sub>4</sub> eine Detektion zur Ausfallüberwachung von Batterien über das fehlerinduzierte Ausgasen eine wichtige Rolle spielen [123]. Die untere Explosionsgrenze (UEG, auch LFL, von engl. lower flammability limit) von Methan (CH<sub>4</sub>) liegt bei ca. 4.5% [124], aus Sicherheitsaspekten kann also eine CH<sub>4</sub>-Detektion unter explosionsgefährdeten Bedingungen geboten sein. In den genannten Bereichen können Methansensoren zur Überwachung der CH<sub>4</sub>-Emission eingesetzt werden.

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung von Methan (CH<sub>4</sub>) mit der Identifikationsnummer 164 und dem in Kapitel 4.1.2 entworfenen auf CH<sub>4</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> optimierten Multifunktionsfilter mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 70 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensorsignal bezüglich der CH<sub>4</sub> Konzentration kalibriert.

Abbildung 5.25 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Methansensors. Abbildung 5.26 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardabweichung von  $\sigma = 110$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit dieses

Sensortyps bei ca.  $LOD_{3\sigma} = 330$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

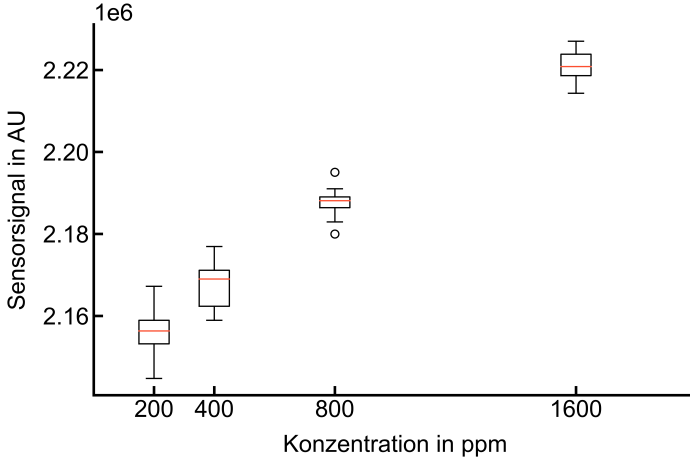


Abb. 5.25: Demoduliertes Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Methansensors ( $CH_4$ ).

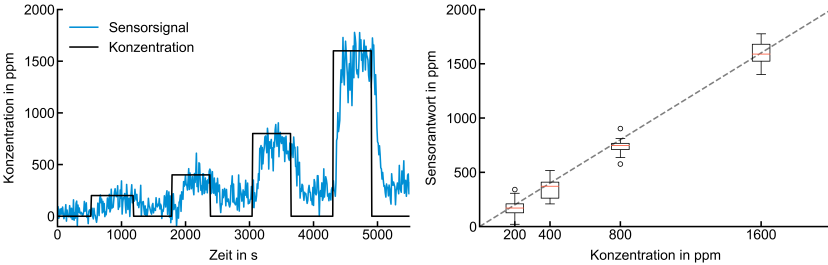


Abb. 5.26: Messantwort des kalibrierten  $CH_4$ -Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich(rechts).

### 5.3.3 Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ )

Auch die Emissionen des treibhauswirksamen Gases Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) steigen immer weiter an. Nach dem Haber-Bosch-Verfahren

werden jährlich 100 Millionen Tonnen Stickstoffdünger hergestellt, um den weltweiten Bedarf der Landwirtschaft zu decken. Obwohl Düngemittel an sich nicht schädlich sind, kann der übermäßige Einsatz von synthetischen und organischen Düngemitteln zu Problemen führen: Wenn überschüssiger Dünger auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht wird, kann der Stickstoff in den Boden und ins Grundwasser gelangen und so zum Stickstoffkreislauf beitragen. Weitere anthropogene  $N_2O$ -Quellen sind die Abwasserbehandlung in Kläranlagen und die Drainage in der Wasserwirtschaft, wobei Drainage und die landwirtschaftliche Biomasse 4% der gesamten  $N_2O$ -Emissionen im Jahr 2019 ausmachen. [30, 125]

In all diesen Bereichen können Distickstoffmonoxidsensoren zu einer Überwachung der Emissionen beitragen. Als eine weitere Anwendung kann die Überwachung der Gaskonzentration in Krankenhäusern in Betracht gezogen werden, da dort durch emittiertes Narkosegas eine erhöhte Konzentration an toxischem  $N_2O$  vorherrschen kann – sofern Distickstoffmonoxid (auch Lachgas) zur Narkose eingesetzt wird [126]. Neben Distickstoffmonoxid werden auch andere im Infrarotbereich absorbierende und ebenfalls treibhausaktive Gase zur Narkose eingesetzt – Sevofluran, Desfluran und Isofluran, um einige wenige zu nennen – deren Detektion mit dem hier vorgestellten Sensorkonzept grundsätzlich möglich ist [127].

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung von Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) mit der Identifikationsnummer 858 und dem kommerziell erhältlichen Bragg Filter „NB-4515-090“ [119] mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 40 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensorsignal bezüglich der  $N_2O$  Konzentration kalibriert.

Abbildung 5.27 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofonsignal ( $I(\varphi = 44^\circ)$ ) in Abhängigkeit der Konzentration des  $N_2O$ -Sensors. Abbildung 5.28 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardabweichung von  $\sigma = 16$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit dieses Sensortyps bei ca.  $LOD_{3\sigma} = 48$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

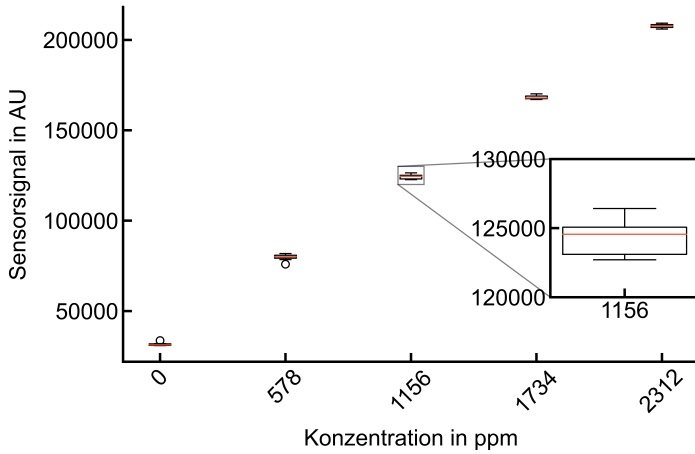


Abb. 5.27: Demoduliertes Mikrofonnsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Distickstoffmonoxidsensors ( $N_2O$ ).

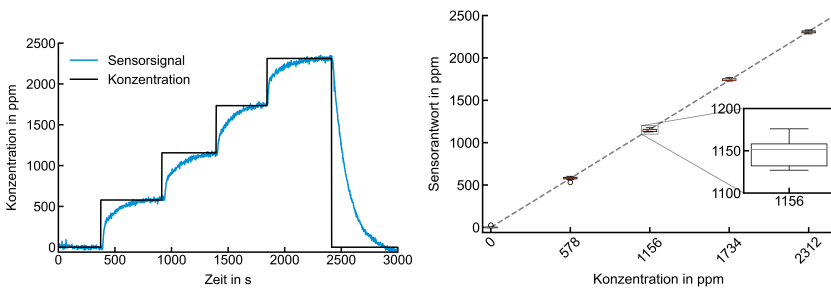


Abb. 5.28: Messantwort des kalibrierten  $N_2O$ -Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich(rechts).

### 5.3.4 Wasser (H<sub>2</sub>O)

Der Vorteil einer photoakustischen Detektion von Luftfeuchte ist, dass im Gegensatz zu herkömmlichen Luftfeuchtigkeit nicht die relative Feuchte (% RH) sondern die absolute Feuchte – also die Konzentration an Wassermolekülen im gegebenen Gasgemisch – gemessen wird. Dadurch ist ein photoakustischer Feuchtesensor allgemein robuster gegenüber Temperatur und Druckschwankungen.

Die Luftfeuchtigkeit ist in der Biologie und in industriellen Prozessen von großer Bedeutung, und ihre Überwachung und Kontrolle mit präzisen Sensoren ist für die Steuerung des Raumklimas mit dem Ziel einer von Menschen im Allgemeinen als wünschenswert wahrgenommenen Atmosphäre unerlässlich. Feuchtesensoren können auch in Sensorsystemen zur Überwachung der Bodenfeuchte in der Landwirtschaft und zur Diagnose von Korrosion und Erosion in der Infrastruktur und im Bauwesen eingesetzt werden. [128]

Durch die Allgegenwart von Luftfeuchtigkeit ist eine Überwachung derselben in jedweder Umgebung denkbar, in der kein Vakuum herrscht.

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung der absoluten Luftfeuchtigkeit (H<sub>2</sub>O) mit der Identifikationsnummer 118 und dem kommerziell erhältlichen Bragg Filter „BP-2720-140“ [120] mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 70 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensorsignal bezüglich der H<sub>2</sub>O Konzentration kalibriert.

Abbildung 5.29 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Feuchtigkeitssensors. Abbildung 5.30 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardabweichung von  $\sigma = 233$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit dieses Sensortyps bei ca.  $\text{LOD}_{3\sigma} = 699$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

### 5.3.5 Kühlmittel (R454B)

Das Kühlmittel R454B besteht aus den Kühlgasen R32 und R1234yf und findet Anwendungen in Wärmepumpen, Klimaanlage und in-

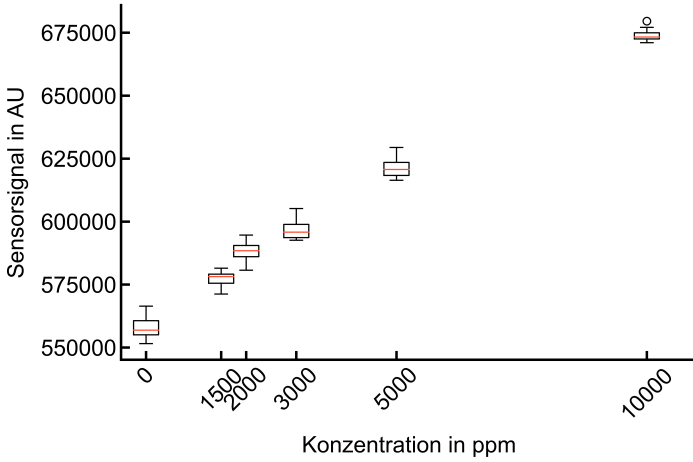


Abb. 5.29: Demoduliertes Mikrofonnsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Feuchtigkeitssensors ( $H_2O$ ).

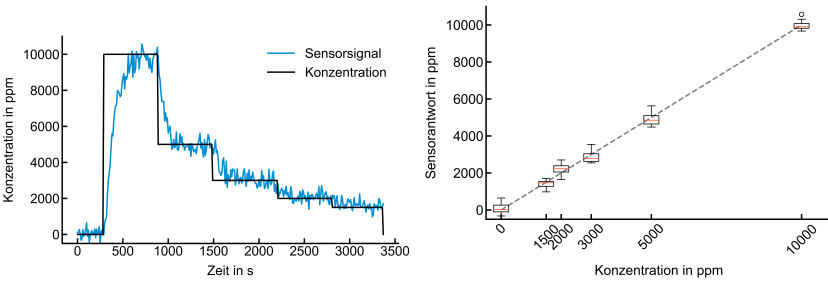


Abb. 5.30: Messantwort des kalibrierten  $H_2O$ -Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich(rechts).

dustriellen Kühlanlagen [129]. Das Gemisch besteht aus den beiden Fluorkohlenwasserstoffen Difluormethan ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ , auch R32) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ , auch R1234yf). Das Treibhauspotential von Difluormethan ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) liegt bei 677, das von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ ) bei 4 [129]. Die Zusammensetzung und zugehörige CAS-Registrierungsnummer (von engl. Chemical Abstracts Servie) ist in Tabelle 5.6 aufgeführt. [130]

Chemische Bezeichnung	Summenformel	CAS-Nr.	GWP	Konzentration (% (w/w))
Difluormethan	$\text{CH}_2\text{F}_2$	75-10-5	677	68,9
2,3,3,3-Tetrafluorpropen	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$	754-12-1	4	31,1

Tabelle 5.6: Zusammensetzung und Beschreibung der Bestandteile des Kältemittels R454B.

Kühlgase, die Fluorkohlenwasserstoff (FKW) enthalten, werden aufgrund ihres hohen Treibhauspotenzials weltweit schrittweise aus dem Verkehr gezogen. Wärmepumpen sind eine gute Alternative, um die Auswirkungen der globalen Erwärmung zu reduzieren. Ab 2020 werden Kältemittel mit einem GWP > 2500 verboten und sogenannte Split-Klimageräte innerhalb der EU müssen ein Kühlmittel mit einem GWP < 750 aufweisen. R454B gilt hier als eine Alternativ zu herkömmlichen Kühlmitteln, die ein niedrigeres GWP, eine ähnliche Kühlleistung, Energieeffizienz und Kompatibilität mit gängigen Kompressoren aufweist. [131]

Das Gasgemisch R454B kann deshalb als Übergangslösung hin zu Kühlanlagen ohne Fluorkohlenwasserstoffe betrachtet werden. Ein R454B-Sensor kann also in allen Anwendungen, die dieses Kühlmittel verwenden zur Detektion von Leckagen oder zur Überwachung der Emission verwendet werden.

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung der Konzentration des Kühlmittels (R454B) mit der Identifikationsnummer 127 und dem kommerziell erhältlichen Bragg Filter „BBP-8075-9400“ [121] mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 70 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen

der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensorsignal bezüglich der R454B Konzentration kalibriert. Abbildung 5.31 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Feuchtigkeitssensors. Abbildung 5.32 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardabweichung von  $\sigma = 52$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit dieses Sensortyps bei ca.  $LOD_{3\sigma} = 156$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

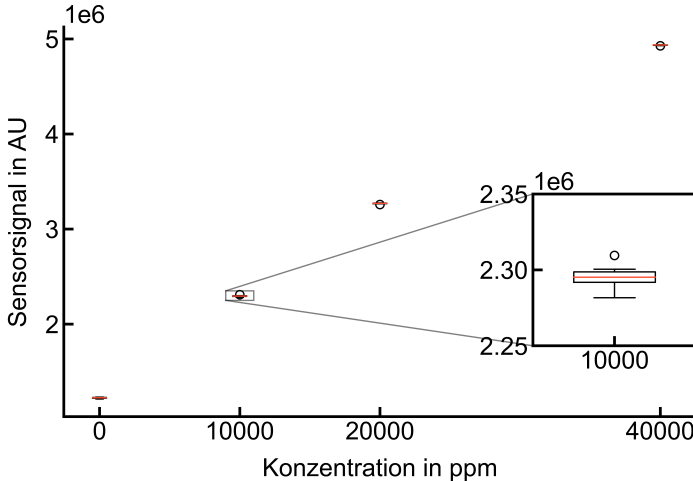


Abb. 5.31: Demoduliertes Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des R454B-Sensors.

### 5.3.6 Kohlenstoffmonoxid (CO)

Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein giftiges Gas, das für den Menschen schwer zu erkennen ist. Es kann sowohl aus natürlichen als auch aus künstlichen Quellen stammen, und die Exposition ist häufig in Innenräumen am höchsten. CO entsteht bei der Verbrennung in Verbrennungsmotoren und bei der Verbrennung von Materialien. Eine



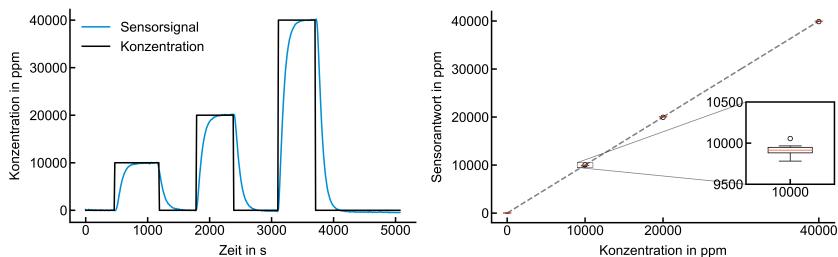


Abb. 5.32: Messantwort des kalibrierten R454B-Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich(rechts).

akute Exposition mit Kohlenmonoxid kann durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen, während eine langfristige Exposition durch Autoabgase, Rauch und industrielle Quellen verursacht werden kann. Wirksame und kostengünstige Sensorsysteme sind für die Erkennung und Messung von CO zur Vermeidung von Gesundheitsschäden unerlässlich. [132]

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung der Konzentration des Kohlenstoffmonoxids mit der Identifikationsnummer 114 und dem kommerziell erhältlichen Bragg Filter „BP-4665-240“ [122] mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 70 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensorsignal bezüglich der CO Konzentration kalibriert. Abbildung 5.33 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Feuchtigkeitssensors. Abbildung 5.34 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardabweichung von  $\sigma = 147$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit dieses Sensortyps bei ca.  $\text{LOD}_{3\sigma} = 441$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

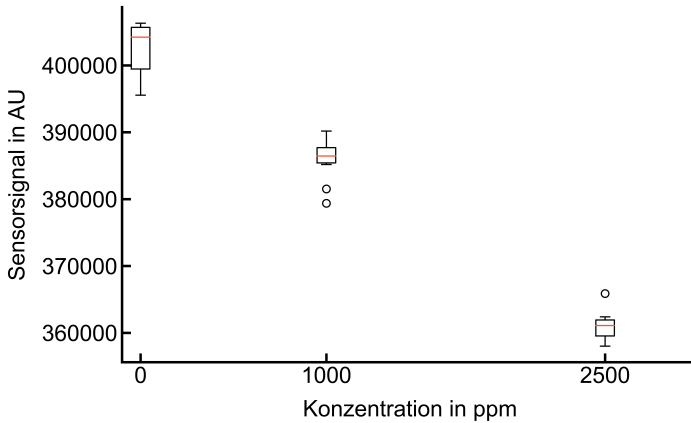


Abb. 5.33: Demoduliertes Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des CO-Sensors.

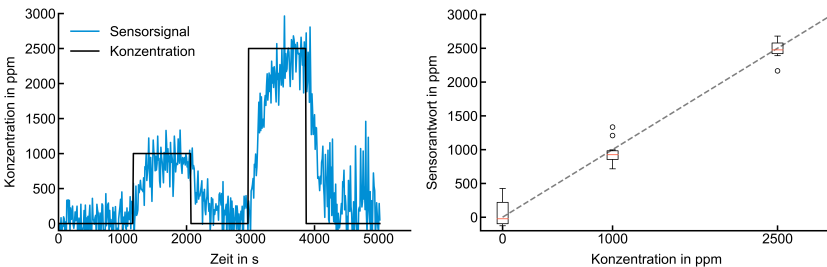


Abb. 5.34: Messantwort des kalibrierten CO-Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich(rechts).

### 5.3.7 Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

Zunächst als Abfallprodukt der Mineralölförderung findet Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) bereits seit den 1960er Jahren Anwendung als Brennstoff und Kühlmittel [133].

Die untere Explosionsgrenze von Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) liegt bei ca. 2% [124]. Sowohl im privaten als auch im industriellen Bereich können Propan-

sensoren eingesetzt werden. Sie können zur Detektion von Abgasen und brennbaren und toxischen Gasen in der Automobilindustrie sowie zur Überwachung von Feuerungsanlagen verwendet werden [134].

Aber Propan wird auch als Kältemittel der Zukunft gehandelt, da es als Kühlgas geeignet ist und über ein GWP  $< 1$  verfügt [135]. In jedem dieser Bereiche kann es sinnvoll sein, die Emission des brennbaren Gases im Rahmen einer Leckageerkennung zu detektieren.

Anhand eines miniaturisierten PAS zur Messung der Konzentration von Propan ( $C_3H_8$ ) mit der Identifikationsnummer 718 und dem in Kapitel 4.1.2 entworfenen auf  $CH_4$  und  $C_3H_8$  optimierten Multifunktionsfilter mit einem Druckkammerdeckel aus „Material A“ und einer Anregungsfrequenz von 40 Hz kann durch eine Messung bei verschiedenen Konzentrationen der Sensortyp charakterisiert werden. Dazu wird das Mikrofonsignal gemäß den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Schritten demoduliert und das demodulierte Sensorsignal bezüglich der  $C_3H_8$  Konzentration kalibriert.

Abbildung 5.35 zeigt das auf eine maximale Sensitivität hin demodulierte Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Propansensors. Abbildung 5.36 bildet dann die Antwort des kalibrierten Sensors ab. Dabei stellt sich eine über den Konzentrationsverlauf stabile und über  $N = 10$  Messzyklen gemessene mittlere Standardabweichung von  $\sigma = 26$  ppm ein, folglich liegt das minimale Detektionslimit dieses Sensortyps bei ca.  $LOD_{3\sigma} = 78$  ppm. Die Systemantwort verhält sich außerdem im gemessenen Konzentrationsbereich nahezu linear.

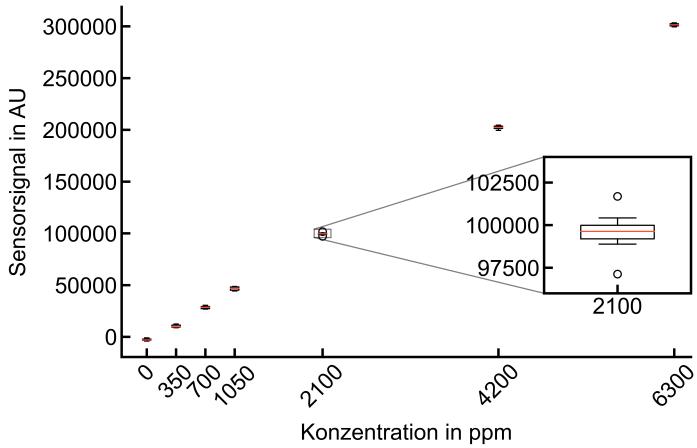


Abb. 5.35: Demoduliertes Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Konzentration des  $C_3H_8$ -Sensors.

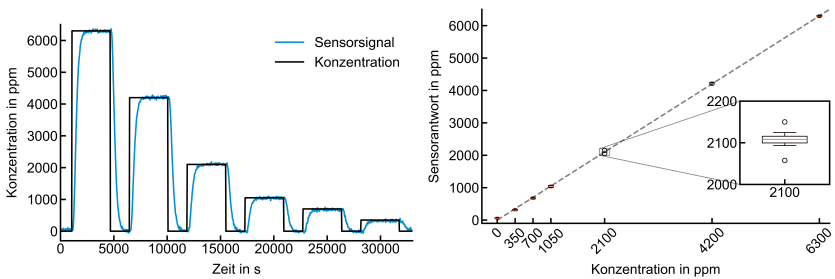


Abb. 5.36: Messantwort des kalibrierten  $C_3H_8$ -Sensors (links) und Auflösung in ppm über den Messbereich(rechts).

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses abschließende Kapitel soll eine Zusammenfassung über die Ergebnisse und das Wesen dieser Arbeit mit einem Ausblick und Anstößen zur Weiterentwicklung der vorliegenden Konzepte vereinen.

Dazu wird nach einer zusammenfassenden Übersicht der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit ein Blick in die mögliche Zukunft miniaturisierter Photoakustiksysteme gewagt.

## 6.1 Ergebnisse im Überblick

Die hier vorgestellte Arbeit gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Technik miniaturisierter photoakustischer Gassensoren anhand einer modularen Entwicklungsplattform einschließlich der nötigen experimentellen Validierung. Mithilfe der entwickelten Konzepte und Methoden wird dabei ermöglicht, durch den Einsatz eines modularen Werkzeugkastens einen konfigurierbaren Gassensor nach den gewünschten Anforderungen und Zielen selbst zu entwerfen. Die Wahl des Zielgases, die Sensorempfindlichkeit, die Ansprechzeit des Sensors und dessen Robustheit gegenüber Störeinflüssen sind dabei mögliche Entwurfsziele. In Abbildung 6.1 ist die Übersicht der Ergebnisse dieser Arbeit zur Auslegung anwendungsspezifischer PAS Systeme schematisch dargestellt.

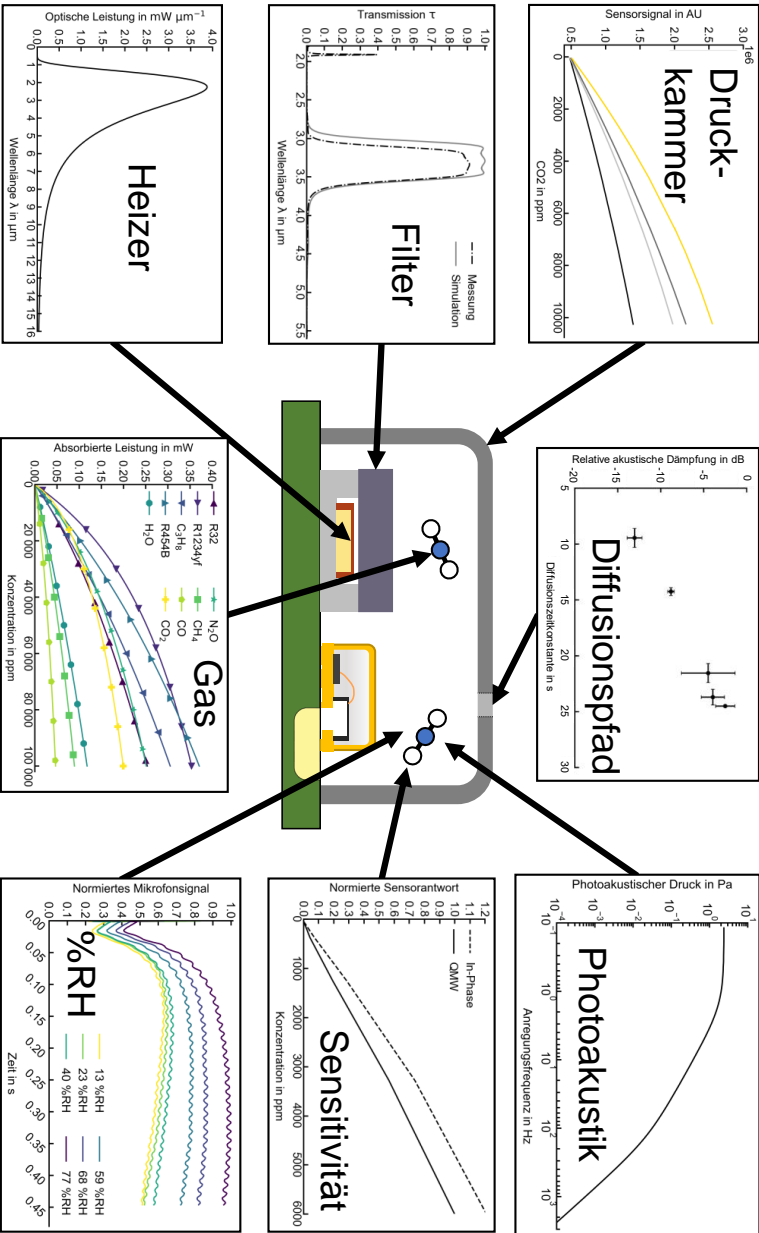


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zur Anwendungsabhängigen Auslegung miniaturisierter PAS Systeme in den verschiedenen Domänen des Sensors.

Die im Rahmen der Arbeit entwickelten Sensorkonzepte können mittels miniaturisierter photoakustischer Gasspektroskopie unterschiedlichste Gase detektieren: Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), das Kühlmittel R454B, Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Unter Zuhilfenahme der bereit gestellten Methoden zur Auslegung des Systems als Zusammensetzung aus Heizer, Filter, Druckkammer und Mikrofon kann dabei ein modularer Sensorentwurf erfolgen, abhängig von den gewünschten Optimierungszielen hinsichtlich Zielgas, Sensitivität, Antwortzeit und Herstellungskosten. Es wurden außerdem mit den vorgestellten Messplätzen zur Messung der Diffusionszeit und der akustischen Dämpfung entlang des Diffusionspfades Methoden zur Bewertung des Diffusionsvermögens – und somit der Sensorantwortzeit – möglicher Sensorvariationen aufgezeigt.

In Kapitel 4.1 wurden Methoden zur prädiktiven Simulation von Emittersystemen – bestehend aus einem Mikroheizer und einem optischen Filter – vorgestellt, die für den Entwurf künftiger photoakustischer Gassensoren dienlich sein können. Dazu wurde die vorgestellte Methodik der Modellierung des Transmissionsspektrums des optischen Filters durch Entwurf, Fertigung und Messung validiert.

Kapitel 4.2 gibt eine Übersicht über die notwendigen Überlegungen zur Abschätzung des Absorptionsverhaltens möglicher Zielgase in der Sensorkammer. Für eine beispielhafte Druckkammer wurde die absorbierte optische Leistung verschiedener infrage kommender Zielgase in Kapitel 4.3 simuliert. Ein Modell zur Abschätzung des photoakustischen Signals aufbauend auf den vorangegangenen Kapiteln ist dann in Kapitel 4.4 beschrieben.

Grundsätzliche Modellierungsansätze zur Beschreibung eines kapazitiven MEMS Mikrofons zur Umwandlung des Schallsignals in eine elektrisches Messsignal finden sich in Kapitel 4.5.

Ein Modell zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit in der Druckkammer als Funktion der Temperatur und der relativen Feuchte des Gasgemischs in der Druckkammer findet sich schließlich in Kapitel 4.6. Auf Grundlage der vorangegangenen Modellierungen wurden dann Methoden zur Systemanalyse entwickelt:

Dazu wurden in Kapitel 5.1 verschiedene Algorithmen zur Signalanalyse für nicht-resonante Sensorsysteme direkter Photoakustik entwickelt, um die Sensitivität des Sensorsignals auf das Zielgas zur erhöhen – hierbei konnte die Sensitivität im Vergleich zu herkömmlichen Methoden um

20 % gesteigert werden.

Außerdem konnten aus dem Mikrofonsignal Rückschlüsse auf mögliche verzerrend wirkende Umgebungseinflüsse wie beispielsweise die Luftfeuchtigkeit gezogen werden, hierzu wurde eine Methode entwickelt, die aus dem Mikrofonsignal die Luftfeuchte ermitteln kann – bei ansonsten konstanten Bedingungen kann so ein virtueller Feuchtigkeitssensor mit einer Messgenauigkeit von unterhalb 5 %RH erzeugt werden (siehe dazu auch [109]). Es konnte außerdem der erhebliche Einfluss des Druckkammerdeckelmateriale auf die Sensorsensitivität gezeigt werden. Durch geschickte Wahl des Materials kann – bei ansonsten gleich bleibenden Bedingungen – die Sensorsensitivität um bis zu 258 % gegenüber einem nicht reflektierenden Material erhöht werden.

In Kapitel 5.2 wurden dann validierte Methoden zur Bewertung des Diffusionspfades des Sensorsystems vorgestellt, die auf der Messung der Diffusionszeit – und somit der Antwortzeit – des Sensors sowie dessen Empfindlichkeit hinsichtlich akustischer Störsignale beruhen. Darauf aufbauend kann ein Sensorentwurf erfolgen, der die beiden häufig widerstreitenden Forderungen nach schneller Antwortzeit und gleichzeitig hoher akustischer Dämpfung nach außen hin berücksichtigt. Es konnte gezeigt werden, dass mit den vorgestellten Sensorsystemen Antwortzeiten im Bereich von  $\tau = 8.3\text{s}$  erreicht werden können, die in Konkurrenz zu den derzeit schnellsten NDIR Systemen stehen.

Den Höhepunkt und Abschluss des Kapitels bildet der Abschnitt 5.3, in dem für verschiedene infrage kommende Zielgase Sensorsysteme auf Basis der vorliegenden Arbeit entworfen und validiert wurden. Für die unterschiedlichen Sensorvarianten optimiert auf die Zielgase Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), das Kühlmittel R454B, Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) konnte dabei in Abhängigkeit des Zielgases ein minimales Detektionslimit zwischen  $\text{LOD}_{3\sigma} = 48\text{ ppm}$  ( $\text{N}_2\text{O}$ ) und  $\text{LOD}_{3\sigma} = 699\text{ ppm}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) erreicht werden. Eine übersichtliche Darstellung der Auflösungsgrößen aller Zielgase einschließlich des experimentell validierten minimalen Messbereichs findet sich in Tabelle 6.1.

Die Systemantwort konnte durch die vorgestellten Demodulationsmethode in der Datenanalyse außerdem für den gemessenen Konzentrationsbereich linearisiert und die Sensitivität entsprechend erhöht werden.

Nachfolgend soll ein Ausblick auf mögliche künftige Konzepte auf dem Weg zu noch kompakteren, kosteneffizienteren und dennoch konfigurierbaren PAS-Systemen gegeben werden.



Gas	LOD <sub>3σ</sub>	Messbereich (validiert)
Kohlenstoffdioxid (CO <sub>2</sub> )	51 ppm	0–5000 ppm
Methan (CH <sub>4</sub> )	330 ppm	0–2000 ppm
Distickstoffmonoxid (N <sub>2</sub> O)	48 ppm	0–2500 ppm
Wasserdampf (H <sub>2</sub> O)	699 ppm	0–10 000 ppm
Kühlmittel R454B	156 ppm	0–40 000 ppm
Kohlenstoffmonoxid (CO)	441 ppm	0–2500 ppm
Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	78 ppm	0–6500 ppm

Tabelle 6.1: Übersicht der gemessenen Auflösungsgrenzen und der validierten Messbereiche eines auf maximale Sensitivität hin optimierten PAS-Systems für unterschiedliche Zielgase.

## 6.2 Künftige Konzepte und Ausblick

Das folgende Kapitel wagt als Abschluss der vorliegenden Arbeit einen Blick in die Zukunft miniaturisierter photoakustischer Gassensoren, dabei werden die aktuellen Trends und Entwicklungen, mögliche künftige Anwendungsgebiete und technologische Herausforderungen und Chancen beleuchtet.

Die beachtlichen Fortschritte in der Entwicklung miniaturisierter Photoakustiksysteme in den letzten Jahren sind nicht zuletzt dem günstigen Fahrwasser geschuldet, durch das die PAS-Sensorentwicklung navigiert und das aus der Durchsetzung immer leistungsstärker und günstiger werdenden MEMS-Mikrofone infolge des nach wie vor expandierenden und leistungsgetriebenen Smartphonemarkts resultiert – der Entwurf von PAS-Systemen direkter Photoakustik kann so allein durch den Einsatz der jüngsten hochsensitiven MEMS-Mikrofone ein Detektorseitiges Signal-Rausch-Verhältnis von immerhin bis zu 72 dB(A) erreichen (siehe dazu auch Kapitel 4.5 und [95]).

Doch auch im Bereich der physikalischen Modellierung des photoakustischen Signals in resonanten Systemen sind jüngst große Fortschritte in der Qualität der Prädiktion zu verzeichnen, mit deren Hilfe Sensorsysteme im Bereich der direkten Photoakustik in resonanten Messkammern noch weiter optimiert werden können [136].

Eine weitreichende Miniaturisierung bestehender Sensorsysteme kann auch über die Umsetzung indirekter photoakustische Systeme umgesetzt werden, siehe dazu auch Kapitel 2.2.2. Die Druckkammer, in

der der photoakustische Druck erzeugt wird, ist dabei ein mit dem Zielgas gefülltes und gekapseltes MEMS-Mikrofon, wobei die Kapselung für Photonen der gewünschten Wellenlänge durchlässig sein muss. Jüngste Arbeiten in diesem Bereich verwenden hierzu auf Waferebene hergestellte photoakustische Schallaufnehmer, die über eine durch eine Borosilikatmembran getrennte Doppelkammer verfügen. Die eine Kammer ist dabei zu 100 % mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und dabei einseitig über eine Siliziumlage zur Umgebung hin im relevanten Wellenlängenbereich optisch durchlässig. Mit diesen miniaturisierten System konnten bereits untere Nachweisgrenzen ( $\text{LOD}_{3\sigma}$ ) von unterhalb von 48 ppm erreicht werden. [105]

Mithilfe eines ähnlichen Systems konnten PAS-Systeme noch weiter miniaturisiert werden, so dass das bisher kleinste Zweikammersystem der nicht-resonanten indirekten Photoakustik nur mehr Abmessungen von  $9 \times 13 \times 7.8 \text{ mm}^3$  (Breite  $\times$  Tiefe  $\times$  Höhe) hat [137, 138]. Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte System misst dagegen  $13.8 \times 14 \times 7.5 \text{ mm}^3$ . Hier besteht zwar ein höheres Optimierungspotential bezüglich der Miniaturisierung, es sind dem Signal-Rausch-Verhältnis des Detektors aber durch fluidische Dämpfung natürliche Grenzen gesetzt, da kein Vakuum in dem akustischen Leistungsaufnehmer erzeugt werden kann – wird ja in diesem selbst das photoakustische Signal erzeugt. Auch haben indirekte Systeme eine geringere Dynamikbreite und eine stark nichtlineare Sensitivität. Sofern diese Nachteile allerdings in Kauf genommen werden, so ist der Ansatz der indirekten Photoakustik in nicht-resonanten Systemen sicherlich der Vielversprechendste für die Zukunft von immer kleineren und dennoch robusten Gassensorsystemen. Mit diesem bisher kleinsten System dieser Klasse werden derzeit Nachweisgrenzen ( $\text{LOD}_{3\sigma}$ ) von unterhalb von 138 ppm erreicht. Ein wesentlicher Vorteil dieses Systems ist die Ermöglichung des in der Großserienfertigung essentiellen SMD-Lötens – der Sensor kann also als SMD-Bauelement leicht automatisierbar und in großer Stückzahl verbaut werden.

Erkennbar ist aber auch, dass hier weitere Optimierungen nötig sind, um das Signal-Rausch-Verhältnis weiter zu erhöhen, um in einen anwendungsrelevanten Bereich der Sensitivität zu gelangen – limitierend wirkt dabei jedoch das Messprinzip, dass einen mit dem Zielgas gefüllten Detektor erfordert.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten modularen Optimierungsansatz können aber auch nicht-resonante Systeme der direkten Photoakustik

weiter optimiert werden. Die bei beispielsweise CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O großzügig bemessene Auflösung (LOD<sub>3σ</sub> von unterhalb von 51 ppm) könnte dabei als Ressource verwendet werden, auf deren Kosten das Gesamtsystem weiter verkleinert werden kann – hier muss selbstverständlich die Sensorentwicklung vom Anwendungsfall abhängen, die mithilfe der Ergebnisse dieser Arbeit passgenau erfolgen kann.

Es ist also zu erwarten, dass in dem Bereich der miniaturisierten Photoakustik weitere Fortschritte erzielt werden und sich künftig miniaturisierte PAS-Systeme als günstiges und verlässliches Mittel zur Überwachung der Luftqualität durchsetzen werden – mit dieser Arbeit wird dabei der Weg für die nächste Generation von miniaturisierten photoakustischen Gassensoren geebnet.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	CO <sub>2</sub> Konzentration in der Atmosphäre . . . . .	2
1.2	CH <sub>4</sub> Konzentration in der Atmosphäre . . . . .	3
1.3	N <sub>2</sub> O Konzentration in der Atmosphäre . . . . .	3
2.1	Schematische Abbildung Signalfuss Geschlossener PAS . .	13
2.2	Schematische Abbildung Signalfuss Offener PAS . . . . .	15
2.3	Schematische Abbildung exemplarischer offener PAS . . .	16
3.1	Photoakustik Schema . . . . .	19
3.2	Molekulare Freiheitsgrade . . . . .	26
3.3	Kombinierte Rotations- und Vibrationsübergänge . . . . .	30
3.4	Schwarzkörperstrahler und Wiensche Verschiebung . . . . .	32
3.5	Schema MEMS-Mikrofon . . . . .	36
4.1	Schematische Abbildung Signalfuss offener PAS . . . . .	37
4.2	Heizer FEM und Histogramm . . . . .	39
4.3	Heizer Emissionsspektrum . . . . .	40
4.4	Gemessene und normierte Heizerleistung . . . . .	41
4.5	Thermisches Netzwerkmodell eines Heizers . . . . .	42
4.6	Simuliertes Transientes Heizersignal . . . . .	43
4.7	Schema Transmission Matrix . . . . .	44
4.8	CO <sub>2</sub> Filter Querschnitt . . . . .	46
4.9	Multifunktionsfilter Querschnitt . . . . .	47
4.10	CO <sub>2</sub> Filter Transmission . . . . .	47
4.11	Multifunktionsfilter Transmission . . . . .	48
4.12	CO <sub>2</sub> Absorptionsquerschnitt . . . . .	50
4.13	CH <sub>4</sub> Absorptionsquerschnitt . . . . .	51
4.14	N <sub>2</sub> O Absorptionsquerschnitt . . . . .	51
4.15	H <sub>2</sub> O Absorptionsquerschnitt . . . . .	52
4.16	CO Absorptionsquerschnitt . . . . .	52
4.17	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Absorptionsquerschnitt . . . . .	53
4.18	R454B Absorptionsquerschnitt . . . . .	54

4.19	Absorptionsquerschnitt aller Zielgase . . . . .	54
4.20	Schema Druckkammerdeckel Reflektanz . . . . .	56
4.21	Spektrale Reflexion ausgewählter Metalle . . . . .	56
4.22	Absorbierte optische Leistung für verschiedene Zielgase bei geringer Konzentration . . . . .	58
4.23	Absorbierte optische Leistung für verschiedene Zielgase bei hoher Konzentration . . . . .	59
4.24	Frequenzgang des photoakustischen Systemmodells . . .	64
4.25	Simulierte Sensitivität eines kapazitiven MEMS Mikrofon	67
4.26	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit der Druckkam- meratmosphäre . . . . .	72
4.27	Feuchtigkeitsabhängige Wärmeleitfähigkeit der Druck- kammeratmosphäre . . . . .	72
4.28	Schematische Abbildung Wärmefluss PAS . . . . .	73
5.1	Mikrofonsignal bei verschiedenen CO <sub>2</sub> Konzentrationen .	77
5.2	Gefiltertes Mikrofonsignal bei verschiedenen CO <sub>2</sub> Kon- zentrationen . . . . .	78
5.3	Bandpasssignal und Demodulatoren . . . . .	79
5.4	Demoduliertes Bandpasssignal in Abhängigkeit der Kon- zentration . . . . .	80
5.5	Demoduliertes Bandpasssignal in Abhängigkeit der Kon- zentration QMW . . . . .	81
5.6	Vergleich zwischen QMW und In-Phase Sensorsignal bei CO <sub>2</sub> verschiedenen Konzentrationen . . . . .	82
5.7	Mikrofonsignal in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit . . .	85
5.8	Energieinhalt des Mikrofonsignals in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	86
5.9	Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit des Energieinhalts des Mikrofonsignals . . . . .	87
5.10	Luftfechtigkeitsfehler in Abhängigkeit des Energieinhalts des Mikrofonsignals . . . . .	87
5.11	Druckkammerdeckel Materialien . . . . .	91
5.12	Spektrale Reflektanz der Druckkammerdeckel . . . . .	91
5.13	Einfluss des Druckkammerdeckels auf die Systemantwort .	92
5.14	Schnelle PAS Prototypen . . . . .	94
5.15	Diffusionsmessplatz . . . . .	95
5.16	Diffusionsbeispiel Sensor 23 . . . . .	97
5.17	Diffusion Boxplot . . . . .	97

5.18	Schneller PAS vs. NDIR . . . . .	98
5.19	Diffusionszeit PAS versus SCD30 . . . . .	99
5.20	Akustikmessplatz . . . . .	100
5.21	Dämpfung Boxplot . . . . .	101
5.22	Diffusionszeitkonstante versus akustische Dämpfung . . . . .	102
5.23	Kohlenstoffdioxid Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	104
5.24	Kohlenstoffdioxid Sensorantwort . . . . .	104
5.25	Methan Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	106
5.26	Methan Sensorantwort . . . . .	106
5.27	Distickstoffmonoxid Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	108
5.28	Distickstoffmonoxid Sensorantwort . . . . .	108
5.29	Wasserdampf Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	110
5.30	Wasserdampf Sensorantwort . . . . .	110
5.31	R454B Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	112
5.32	R454B Sensorantwort . . . . .	113
5.33	Kohlenstoffmonoxid Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	114
5.34	Kohlenstoffmonoxid Sensorantwort . . . . .	114
5.35	Propan Demoduliertes Mikrofonsignal . . . . .	116
5.36	Propan Sensorantwort . . . . .	116
6.1	Ergebnisse im Überblick . . . . .	118





# Tabellenverzeichnis

4.1	Parameter des photoakustischen Systemmodells des in Abbildung 4.24 gezeigten Frequenzgangs. . . . .	65
4.2	Konstanten $A_{0-3}$ und $B_{0-3}$ zur Berechnung des Korrekturfaktors $f(p, T)$ in Gleichung 4.29 und 4.30. . . . .	69
5.1	Parameter des zur Veranschaulichung der Signaldemodulation eingesetzten Prototypen. . . . .	76
5.2	Parameter des zur Veranschaulichung des Energiegehalts eingesetzten Prototypen. . . . .	83
5.3	Parameter der zur Bewertung des Druckkammerdeckelmaterials eingesetzten Prototypen. . . . .	90
5.4	Ausführungen der Diffusionslöcher der auf eine schnelle Systemantwort optimierten und in Abbildung 5.14 gezeigten Designvarianten 1–5. . . . .	94
5.5	Übersicht der Spezifikationen der zur Gasedetektion eingesetzten Prototypen. . . . .	103
5.6	Zusammensetzung und Beschreibung der Bestandteile des Kältemittels R454B. . . . .	111
6.1	Übersicht der gemessenen Auflösungsgrenzen und der validierten Messbereiche eines auf maximale Sensitivität hin optimierten PAS-Systems für unterschiedliche Zielgase. . .	121



# Literatur

- [1] E. Canete-Carmona, J.-J. Gallego-Martinez, C. Martin, M. Brox, J.-J. Luna-Rodriguez und J. Moreno, “A Low-Cost IoT Device to Monitor in Real-Time Wine Alcoholic Fermentation Evolution Through CO<sub>2</sub> Emissions”, *IEEE Sensors Journal*, Jg. 20, Nr. 12, S. 6692–6700, 2020, ISSN: 1530-437X. DOI: 10.1109/JSEN.2020.2975284.
- [2] Y.-H. Cheng, Z.-S. Liu und J.-W. Yan, “Comparisons of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, Particle Number, and CO<sub>2</sub> Levels inside Metro Trains between Traveling in Underground Tunnels and on Elevated Tracks”, *Aerosol and Air Quality Research*, Jg. 12, Nr. 5, S. 879–891, 2012, ISSN: 16808584. DOI: 10.4209/aaqr.2012.05.0127.
- [3] R.-Y. Chen, K.-F. Ho, T.-Y. Chang, G.-B. Hong, C.-W. Liu und K.-J. Chuang, “In-vehicle carbon dioxide and adverse effects: An air filtration-based intervention study”, *The Science of the total environment*, Jg. 723, S. 138 047, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138047.
- [4] Infineon Technologies AG, *Protecting the rainforest with modern technology: Infineon Technologies and Rainforest Connection use sensor technology to protect vulnerable regions*, 29.12.2022. Adresse: <https://www.infineon.com/cms/en/about-infineon/press/press-releases/2022/INFXX202212-043.html>.
- [5] Research and Markets, *Global Gas Sensor Market by Gas Type (Oxygen, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Nitrogen Oxide, Volatile Organic Compounds, Hydrocarbons), Technology, Output Type, Product Type, Application and Region - Forecast to 2027*. Adresse: [https://www.researchandmarkets.com/reports/5265121/global-gas-sensor-market-by-gas-type-oxygen?utm\\_source=GNOM&utm\\_medium=PressRelease&utm\\_code=kp25z4&utm\\_campaign=1762624+-+The+Worldwide+Gas+Sensor+Industry+is+Projected+to+Reach+%242.1+Billion+by+2027&utm\\_exec=jamu273prd](https://www.researchandmarkets.com/reports/5265121/global-gas-sensor-market-by-gas-type-oxygen?utm_source=GNOM&utm_medium=PressRelease&utm_code=kp25z4&utm_campaign=1762624+-+The+Worldwide+Gas+Sensor+Industry+is+Projected+to+Reach+%242.1+Billion+by+2027&utm_exec=jamu273prd).

- [6] United Nations Framework Convention on Climate Change, “Paris Agreement”, *United Nations Framework Convention on Climate Change, 21st Conference of the Parties*, 2015.
- [7] Der Bundestag, *Gesetz zu dem Übereinkommen von Paris vom 12. Dezember 2015 vom 28. September 2016: Bundesgesetzblatt Teil II Nr. 26*. Bonn: Bundesanzeiger Verlag, 2016.
- [8] United Nations Framework Convention on Climate Change, “Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change”, *Kyoto Climate Change Conference - December 1997*, 1997.
- [9] NOAA ESRL GML CCGG Group, *Earth System Research Laboratory Carbon Cycle and Greenhouse Gases Group Flask-Air Sample Measurements of CH<sub>4</sub> at Global and Regional Background Sites, 1967-Present*, 2019. DOI: 10.15138/VNCZ-M766.
- [10] Lan, X., Tans, P. and K.W. Thoning, *Trends in globally-averaged CO<sub>2</sub> determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2023-01 NOAA/GML*, 2022. Adresse: [gml.noaa.gov/ccgg/trends/](http://gml.noaa.gov/ccgg/trends/).
- [11] NOAA ESRL GML CCGG Group, *Earth System Research Laboratory Carbon Cycle and Greenhouse Gases Group Flask-Air Sample Measurements of CO<sub>2</sub> at Global and Regional Background Sites, 1967-Present*, 2019. DOI: 10.15138/wkgj-f215.
- [12] Lan, X., K.W. Thoning, and E.J. Dlugokencky, *Trends in globally-averaged CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and SF<sub>6</sub> determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2023-01*, 2022. Adresse: <https://doi.org/10.15138/P8XG-AA10>.
- [13] Umweltbundesamt, *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2022: Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 – 2020*. Umweltbundesamt, 2022.
- [14] G. Gerlach, U. Guth und W. Oelßner, *Carbon dioxide sensing: Fundamentals, principles, and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019, ISBN: 978-3-527-41182-5.
- [15] S. Palzer, “Photoacoustic-Based Gas Sensing: A Review”, *Sensors (Basel, Switzerland)*, Jg. 20, Nr. 9, 2020. DOI: 10.3390/s20092745.

- 
- [16] J. Zosel, W. Oelßner, Decker M, Gerlach G und Guth U, “The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration”, *Measurement Science and Technology*, Jg. 22, Nr. 7, S. 072 001, 2011, ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/22/7/072001. Adresse: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/22/7/072001/meta>.
- [17] Infineon Technologies AG, “XENSIV™ Environmental CO2 Sensor”, 2020.
- [18] Sensirion AG, *SCD4x CO2 Sensor*, Staefa, Switzerland, 2020.
- [19] M. Eberl, “Entwurf und Aufbau eines miniaturisierten keramischen photoakustischen CO2-Gassensors”, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2019.
- [20] T. Aldhafeeri, M.-K. Tran, R. Vrolyk, M. Pope und M. Fowler, “A Review of Methane Gas Detection Sensors: Recent Developments and Future Perspectives”, *Inventions*, Jg. 5, Nr. 3, S. 28, 2020. DOI: 10.3390/inventions5030028.
- [21] J. Pangerl, M. Müller, T. Rück, S. Weigl und R. Bierl, “Characterizing a sensitive compact mid-infrared photoacoustic sensor for methane, ethane and acetylene detection considering changing ambient parameters and bulk composition (N2, O2 and H2O)”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 352, S. 130 962, 2022, ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130962.
- [22] G. Wiegleb, *Gasesstechnik in Theorie und Praxis*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016, ISBN: 978-3-658-10686-7. DOI: 10.1007/978-3-658-10687-4.
- [23] A. J. Kulandaisamy, V. Elavalagan, P. Shankar, G. K. Mani, K. J. Babu und J. B. B. Rayappan, “Nanostructured Cerium-doped ZnO thin film – A breath sensor”, *Ceramics International*, Jg. 42, Nr. 16, S. 18 289–18 295, 2016, ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.156.
- [24] R. K. Jha, “Non-Dispersive Infrared Gas Sensing Technology: A Review”, *IEEE Sensors Journal*, S. 1, 2021, ISSN: 1530-437X. DOI: 10.1109/JSEN.2021.3130034.

- [25] A. G. Bell, “On the production and reproduction of sound by light”, *American Journal of Science*, Jg. s3-20, Nr. 118, S. 305–324, 1880, ISSN: 0002-9599. DOI: 10.2475/ajs.s3-20.118.305.
- [26] W. C. Röntgen, “Ueber Töne, welche durch intermittirende Bestrahlung eines Gases entstehen”, *Annalen der Physik*, Jg. 248, Nr. 1, S. 155–159, 1881, ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.18812480114.
- [27] S. Biermann, A. Magi, P. Sachse, M. Hoffmann, K. Wedrich, L. Müller, R. Koppert, T. Ortlepp und J. Baldauf, “Advanced broadband MEMS infrared emitter based on high-temperature-resistant nanostructured surfaces and packaging solutions for harsh environments”, in *Terahertz, RF, Millimeter, and Submillimeter-Wave Technology and Applications XIII*, L. P. Sadwick und T. Yang, Hrsg., SPIE, 1.02.2020 - 06.02.2020, S. 7, ISBN: 9781510633216. DOI: 10.1117/12.2545119. Adresse: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11279/2545119/Advanced-broadband-MEMS-infrared-emitter-based-on-high-temperature-resistant/10.1117/12.2545119.full>.
- [28] V. Wittstock, L. Scholz, B. Bierer, A. O. Perez, J. Wöllenstein und S. Palzer, “Design of a LED-based sensor for monitoring the lower explosion limit of methane”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 247, S. 930–939, 2017, ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/j.snb.2017.03.086.
- [29] H. Yassine, C. Weber, J. Wöllenstein und K. Schmitt, “Evaluation of photoacoustic detectors for methyl bromide sensing”, in *SMSI 2023 - Sensors and Instrumentation*, AMA Service GmbH, Von-Münchhausen-Str. 49, 31515 Wunstorf, Germany, 2023. DOI: 10.5162/SMSI2023/C3.1.
- [30] K. M. Thaler, C. Berger, C. Leix, J. Drewes, R. Niessner und C. Haisch, “Photoacoustic Spectroscopy for the Quantification of N<sub>2</sub>O in the Off-Gas of Wastewater Treatment Plants”, *Analytical chemistry*, Jg. 89, Nr. 6, S. 3795–3801, 2017. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b00491.
- [31] W. Yuan, J. Yao, P. Gong, M. Jiao, C. Lei, Y. Jiang und L. Xie, “A Compact NO<sub>2</sub> Gas Sensor with an Optimized Photoacoustic Cell and 450 nm-LD”, *Atmosphere*, Jg. 14, Nr. 4, S. 704, 2023.

- 
- [32] L. Scholz, A. Ortiz Perez, B. Bierer, P. Eaksen, J. Wöllenstein und S. Palzer, “Miniature Low-Cost Carbon Dioxide Sensor for Mobile Devices”, *IEEE Sensors Journal*, Jg. 17, Nr. 9, S. 2889–2895, 2017, ISSN: 1530-437X. DOI: 10.1109/JSEN.2017.2682638.
- [33] M. El-Safoury, C. Weber, O. Kiesewetter, Y. Hespos, A. Eberhardt, K. Schmitt und J. Wöllenstein, “Miniaturized photoacoustic detection of organofluorine-based refrigerants”, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, Jg. 9, Nr. 1, S. 89–97, 2020. DOI: 10.5194/jsss-9-89-2020.
- [34] T. Strahl, J. Steinebrunner, C. Weber, J. Wöllenstein und K. Schmitt, “Photoacoustic methane detection inside a MEMS microphone”, *Photoacoustics*, Jg. 29, S. 100428, 2023, ISSN: 22135979. DOI: 10.1016/j.pacs.2022.100428.
- [35] T. Lauwers, A. Glière und S. Basrour, “An all-Optical Photoacoustic Sensor for the Detection of Trace Gas”, *Sensors (Basel, Switzerland)*, Jg. 20, Nr. 14, 2020. DOI: 10.3390/s20143967.
- [36] Y. Okamoto, T.-V. Nguyen, H. Takahashi, Y. Takei, H. Okada und M. Ichiki, “Highly sensitive low-frequency-detectable acoustic sensor using a piezoresistive cantilever for health monitoring applications”, *Scientific reports*, Jg. 13, Nr. 1, S. 6503, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-33568-3.
- [37] S. Wang, M. Hoffmann, A. K. Yetisen, K. Wang, F. Brändle, W. Kurz, M. Jakobi, Q. Zhou und A. W. Koch, “Optical interferometer-based methods for photoacoustic gas sensing: a review”, *Applied Spectroscopy Reviews*, S. 1–40, 2023, ISSN: 0570-4928. DOI: 10.1080/05704928.2023.2196729.
- [38] S. Knobelspies, B. Bierer, A. Ortiz Perez, J. Wöllenstein, J. Kneer und S. Palzer, “Low-cost gas sensing system for the reliable and precise measurement of methane, carbon dioxide and hydrogen sulfide in natural gas and biomethane”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 236, S. 885–892, 2016, ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.022.
- [39] A. Srivastava, Y. Tian, A. Bittner und A. Dehé, “Design and Characterization of Macroscopic Indirect Photoacoustic Gas Sensor”, in *2022 IEEE Sensors*, IEEE, 10302022, S. 1–4, ISBN: 978-1-6654-8464-0. DOI: 10.1109/SENSOR52175.2022.9967215.

- [40] M. Eberl, F. Jost, Kolb, Stefan, Schaller, Rainer, S. Gaßner und F. Skorupa, “Miniaturized photoacoustic CO<sub>2</sub> gas sensors – A new approach for the automotive sector”, in *GMM-Fb. 93: AmE 2019*, Ser. GMM-Fachberichte, M.-u. F. VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Hrsg., Berlin: VDE VERLAG, 2019, S. 100–104, ISBN: 978-3-8007-4877-8.
- [41] S. Gaßner, “Design and Characterization of Miniaturized Gas Sensors for Carbon Dioxide based on Photoacoustic Spectroscopy”, Master Thesis, Ernst-Abbe-Hochschule jena, Jena, 2019.
- [42] W. D. van Driel, O. Pyper und C. Schumann, *Sensor Systems Simulations: From Concept to Solution*, 1st ed. 2020. Springer Nature Switzerland AG, 2020, ISBN: 9783030165772. DOI: 10.1007/978-3-030-16577-2.
- [43] H. Lhermet, T. Verdoot, A. Teulle, A. Berthelot, A. Gliere, B. Desloges, F. Souchon, M. Fournier, J.-M. Fedeli und J.-G. Coutard, “Micro-Photoacoustic Cell with Integrated Microphone for Sub-Ppm Gas Sensing”, in *2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII)*, Berlin: IEEE, 2019, S. 68–71, ISBN: 978-1-5386-8104-6. DOI: 10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808295.
- [44] S. Bi, S. Qian, C. Tian, Q. Zhang, Y. Yu und Z. Wang, “Trace Gas Detection System Based on Photoacoustic and Photothermal Spectroscopy Using Ring Fiber Laser and Quartz Tuning Fork”, *IEEE Sensors Journal*, 2023, ISSN: 1530-437X.
- [45] S. Manohar und D. Razansky, “Photoacoustics: a historical review”, *Advances in Optics and Photonics*, Jg. 8, Nr. 4, S. 586, 2016. DOI: 10.1364/AOP.8.000586.
- [46] C. Haisch, “Quantitative analysis in medicine using photoacoustic tomography”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, Jg. 393, Nr. 2, S. 473–479, 2009. DOI: 10.1007/s00216-008-2479-9.
- [47] C. Berger, “Photoakustische Spektroskopie zur Emissionsüberwachung”, Dissertation, Technische Universität München, 2017.
- [48] H. Beck, “Anwendung der photoakustischen Spektroskopie in der Prozess- und Umweltanalytik”, Diss., Technische Universität München, München, 2003.



- 
- [49] C. Haisch und R. Niessner, “Light and sound-photoacoustic spectroscopy”, *Spectroscopy Europe*, Jg. 14, Nr. 5, S. 10–15, 2002, ISSN: 0966-0941.
- [50] W. R. Harshbarger und M. B. Robin, “Opto-acoustic effect. Revival of an old technique for molecular spectroscopy”, *Accounts of chemical research*, Jg. 6, Nr. 10, S. 329–334, 1973, ISSN: 0001-4842.
- [51] S. Voigt, J. Orphal, K. Bogumil und J. P. Burrows, “The temperature dependence (203–293 K) of the absorption cross sections of O<sub>3</sub> in the 230–850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Jg. 143, Nr. 1, S. 1–9, 2001, ISSN: 1010-6030.
- [52] A. Miklós, P. Hess und Z. Bozóki, “Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology”, *Review of scientific instruments*, Jg. 72, Nr. 4, S. 1937–1955, 2001, ISSN: 0034-6748.
- [53] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004, ISBN: 0470094710.
- [54] L. Zülicke, *Molekulare Theoretische Chemie: Eine Einführung*. Springer-Verlag, 2015, ISBN: 3658004894.
- [55] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1*. Springer, 2011.
- [56] R. Bessenrodt, “Brownsche Bewegung: Hundert Jahre Theorie der wichtigsten Brücke zwischen Mikro- und Makrophysik”, *Physikalische Blätter*, Jg. 33, Nr. 1, S. 7–16, 1977, ISSN: 0031-9279.
- [57] O. Schulz, H. Kern, H. Wurmus und G. Müller, *Bestimmung physikalischer und technischer Randbedingungen zur Umsetzung eines photoakustischen Gassensors in der Mikrosystemtechnik: @Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 2007*. Ilmenau: Univ.-Bibliothek und Univ.-Verl. Ilmenau, 2008, ISBN: 978-3-939473-30-5. Adresse: <http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=10278>.
- [58] S. Essing, “Miniaturisierter Photoakustischer NO<sub>2</sub>-Sensor”, Master’s Thesis, TUM, April 2019.

- [59] D. Williams, *Earth Fact Sheet: Terrestrial Atmosphere*, NASA Goddard Space Flight Center, Hrsg., NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771, 2021. Adresse: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>.
- [60] M. F. Modest, “Radiative Properties of Molecular Gases”, in *Radiative heat transfer*, M. F. Modest, Hrsg., Amsterdam und Boston: Academic Press, 2003, S. 288–360, ISBN: 9780125031639. DOI: 10.1016/B978-012503163-9/50011-4.
- [61] M. F. Modest, Hrsg., *Radiative heat transfer*, 2nd ed. Amsterdam und Boston: Academic Press, 2003, ISBN: 9780125031639.
- [62] G. H. Findenegg und T. Hellweg, *Statistische Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, ISBN: 978-3-642-37871-3. DOI: 10.1007/978-3-642-37872-0.
- [63] W. Voigt, “Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums”, *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der K.B. Akademie der Wissenschaften*, Jg. 1912,25, S. 603–620, 1912. Adresse: <http://publikationen.badw.de/de/003395768>.
- [64] P. Böckh und T. Wetzel, *Wärmeübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, ISBN: 978-3-662-55479-1. DOI: 10.1007/978-3-662-55480-7.
- [65] Z. E. Jeroish, K. S. Bhuvaneshwari, F. Samsuri und V. Narayana-murthy, “Microheater: material, design, fabrication, temperature control, and applications-a role in COVID-19”, *Biomedical microdevices*, Jg. 24, Nr. 1, S. 3, 2021. DOI: 10.1007/s10544-021-00595-8.
- [66] S. Essing, G. Schrag, D. Tumpold, C. Glacier, M. Mihotek und A. Kravchenko, “Towards predictive system-level modelling of miniaturized photoacoustic gas sensors”, in *2022 23rd International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE)*, IEEE, 2022, S. 1–5, ISBN: 978-1-6654-5836-8. DOI: 10.1109/EuroSimE54907.2022.9758881.
- [67] H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*, 5. Aufl., Ser. Series in optics and optoelectronics. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018, ISBN: 1138198242.

- 
- [68] A. A. Sharhan, “Transfer Matrix Mathematical Method for Evaluation the DBR Mirror for Light Emitting Diode and Laser”, *Journal of Physics: Conference Series*, Jg. 1535, Nr. 1, S. 012 018, 2020, ISSN: 1742-6588. DOI: 10 . 1088 / 1742 - 6596 / 1535 / 1 / 012018.
- [69] B. Oosting, “Bragg structure and the first spectral gap”, *Applied Mathematics Letters*, Jg. 25, Nr. 11, S. 1926–1930, 2012, ISSN: 08939659. DOI: 10.1016/j.aml.2012.03.002.
- [70] M. Földner, “Microphones”, in *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, Elsevier, 2020, S. 937–948, ISBN: 9780128177860. DOI: 10.1016/B978-0-12-817786-0.00048-7.
- [71] Thorlabs Inc., “OSA 205C: Fourier Transform Optical Spectrum Analyzer”, *Thorlabs, Inc OSA 205 Manual*, 10/2022.
- [72] S. Essing, T. Mittereder, D. Tumpold und G. Schrag, “System Simulation of non-resonant Miniaturized Photoacoustic Gas Sensors”, *Campeon Innovation Day*, 24.11.2022.
- [73] —, “Predictive Modelling of Emitter Systems in Photoacoustic Gas Sensing”, in *2023 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP)*, IEEE, 28.05.2023 - 31.05.2023.
- [74] G. Schrag, L. Feng und T. Bechtold, *System-level Modeling of MEMS*, Ser. Advanced Micro and Nanosystems. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, Bd. 10, ISBN: 978-3-527-64712-5. DOI: 10.1002/9783527647132.
- [75] J. N. Davidson, Da Stone und M. P. Foster, “Required Cauer network order for modelling of thermal transfer impedance”, *Electronics Letters*, Jg. 50, Nr. 4, S. 260–262, 2014, ISSN: 0013-5194.
- [76] T. Friebe, “Modelling and Analysing Humidity Influence on Photo-Acoustic Gas Sensors”, Master’s Thesis, Technische Universität München, München, December 2022.
- [77] R. Hopper, D. Popa, F. Udrea, S. Z. Ali und P. Stanley-Marbell, “Miniaturized thermal acoustic gas sensor based on a CMOS microhotplate and MEMS microphone”, *Scientific reports*, Jg. 12, Nr. 1, S. 1690, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-05613-0.

- [78] A. Perot und C. Fabry, “On the Application of Interference Phenomena to the Solution of Various Problems of Spectroscopy and Metrology”, *Astrophysical Journal*, Jg. 9, S. 87, 1899. DOI: 10.1086/140557.
- [79] S. Larouche und L. Martinu, “OpenFilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters”, *Applied optics*, Jg. 47, Nr. 13, S. C219–C230, 2008, ISSN: 1559-128X.
- [80] M. A. Moeckli, C. Hilbes und M. W. Sigrist, “Photoacoustic multicomponent gas analysis using a Levenberg-Marquardt fitting algorithm”, *Applied Physics B*, Jg. 67, Nr. 4, S. 449–458, 1998, ISSN: 0946-2171. DOI: 10.1007/s003400050529. Adresse: <https://link-springer-com.eaccess.ub.tum.de/article/10.1007/s003400050529>.
- [81] G. Myhre, D. Shindell, F. M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J. F. Lamarque, D. Lee und B. Mendoza, “Anthropogenic and Natural Radiative Forcing”, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013.
- [82] A. Tiwary und J. Colls, *Air Pollution: Measurement, modelling and mitigation*, 3. Aufl. Routledge, 2010, ISBN: 0-415-47933-9.
- [83] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, B. J. Drouin, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, V. I. Perevalov, A. Perrin, K. P. Shine, M.-A. Smith, J. Tennyson, G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, A. Barbe, A. G. Császár, V. M. Devi, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Jolly, T. J. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A. A. Kyuberis, J. Loos, O. M. Lyulin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, O. L. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S. W. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S. A. Tashkun, J. V. Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, S. Yu und E. J. Zak, “The HITRAN2016 molecular spectroscopic database”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 203, S. 3–69, 2017, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.

- [84] Y. Tan, R. V. Kochanov, L. S. Rothman und I. E. Gordon, "Introduction of Water-Vapor Broadening Parameters and Their Temperature-Dependent Exponents Into the HITRAN Database: Part I-CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>S", *Journal of geophysical research. Atmospheres : JGR*, Jg. 124, Nr. 21, S. 11 580–11 594, 2019, ISSN: 2169-897X. DOI: 10.1029/2019JD030929.
- [85] R.V. Kochanov, I.E. Gordon, L.S. Rothman, K.P. Shine, S.W. Sharpe, T.J. Johnson, T.J. Wallington, J.J. Harrison, P.F. Bernath, M. Birk, G. Wagner, K. Le Bris, I. Bravo, C. Hill, "Infrared absorption cross-sections in HITRAN2016 and beyond: Expansion for climate, environment, and atmospheric applications", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.04.001.
- [86] S. W. Sharpe, T. J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Roderick und P. A. Johnson, "Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, Jg. 58, S. 1452–1461, 2004. DOI: 10.1366/0003702042641281.
- [87] O. J. Nielsen, M. S. Javadi, M. P. S. Andersen, M. D. Hurley, T. J. Wallington und R. Singh, "Atmospheric chemistry of CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>: Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and O<sub>3</sub>", *Chemical Physics Letters*, Jg. 439(1-3), S. 18–22, 2007. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.03.053.
- [88] L. L. Gordley, B. T. Marshall und D. Allen Chu, "Linepak: Algorithms for modeling spectral transmittance and radiance", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 52, Nr. 5, S. 563–580, 1994, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/0022-4073(94)90025-6.
- [89] S. Essing, T. Mittereder, D. Tumpold und G. Schrag, "Utilizing Predictive Models for IR Emitters in Miniaturized Photoacoustic Gas Sensing", in *10. MikroSystemTechnik Kongress 2023*, VDE, Hrsg., Dresden, Germany, 2023.
- [90] M. Bass, *Handbook of optics. Vol 2, Devices, Measurements, and Properties*. McGraw-Hill, 1995.
- [91] Z. Sárosi, W. Knapp, A. Kunz und K. Wegener, "Evaluation of reflectivity of metal parts by a thermo-camera", *InfraMation 2010 proceedings*, S. 475–486, 2010.

- [92] G. Wysocki, A. A. Kosterev und F. K. Tittel, “Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO<sub>2</sub> at  $\lambda = 2$  micrometer”, *Applied Physics B*, Jg. 85, Nr. 2-3, S. 301–306, 2006, ISSN: 0946-2171. DOI: 10.1007/s00340-006-2369-9.
- [93] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Aufl. Hoboken, NJ und Weinheim: Wiley und Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30801-6. DOI: 10.1002/9783527662852. Adresse: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527662852>.
- [94] M. Müller, T. Rück, S. Jobst, J. Pangerl, S. Weigl, R. Bierl und F.-M. Matysik, “An Algorithmic Approach to Compute the Effect of Non-Radiative Relaxation Processes in Photoacoustic Spectroscopy”, *Photoacoustics*, Jg. 26, S. 100371, 2022, ISSN: 22135979. DOI: 10.1016/j.pacs.2022.100371.
- [95] L. Sant, M. Földner, E. Bach, F. Conzatti, A. Caspani, R. Gaggl, A. Baschiroto und A. Wiesbauer, “A 130dB SPL 72dB SNR MEMS Microphone Using a Sealed-Dual Membrane Transducer and a Power-Scaling Read-Out ASIC”, *IEEE Sensors Journal*, Jg. 22, Nr. 8, S. 7825–7833, 2022, ISSN: 1530-437X. DOI: 10.1109/JSEN.2022.3154446.
- [96] M. Földner und A. Dehé, “Dual back plate silicon MEMS microphone: Balancing high performance”, in *DAGA 2015 - 41. Jahrestagung für Akustik*, 2015.
- [97] T. Kuenzig, A. Dehé, U. Krumbein und G. Schrag, “Virtual design and optimization studies for industrial silicon microphones applying tailored system-level modeling”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Jg. 28, Nr. 5, S. 054006, 2018, ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/1361-6439/aab0d7.
- [98] J. Manz, “Entwurf, Modellierung und Realisierung eines kammstrukturbasierten MEMS-Mikrofons”, Dissertation, Technische Universität München, 8.05.2020.
- [99] P. T. Tsilingiris, “Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100° C”, *Energy Conversion and Management*, Jg. 49, Nr. 5, S. 1098–1110, 2008, ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.09.015.

- 
- [100] D. Beysens, *The Physics of Dew, Breath Figures and Dropwise Condensation*. Cham: Springer International Publishing, 2022, Bd. 994, ISBN: 978-3-030-90441-8. DOI: 10.1007/978-3-030-90442-5.
- [101] B. Hardy, “ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range -100 to +100 C”, *The Proceedings of the Third International Symposium on Humidity & Moisture*, 1998.
- [102] L. Greenspan, “Functional equations for the enhancement factors for CO<sub>2</sub>-free moist air”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, Jg. 80, Nr. 1, S. 41, 1976.
- [103] B. E. Poling, J. M. Prausnitz und J. P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001, ISBN: 978-0-07-011682-5.
- [104] E. A. Mason und S. C. Saxena, “Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures”, *Physics of Fluids*, Jg. 1, Nr. 5, S. 361, 1958, ISSN: 00319171. DOI: 10.1063/1.1724352.
- [105] S. Gassner, R. Schaller, M. Eberl, C. von Koblenz, S. Essing, M. Ghaderi, K. Schmitt und J. Wöllenstein, “Anodically Bonded Photoacoustic Transducer: An Approach towards Wafer-Level Optical Gas Sensors”, *Sensors (Basel, Switzerland)*, Jg. 22, Nr. 2, 2022. DOI: 10.3390/s22020685.
- [106] L. Papula, *Mathematische Formelsammlung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017, ISBN: 978-3-658-16194-1. DOI: 10.1007/978-3-658-16195-8.
- [107] S. Essing, G. Schrag, D. Tumpold, G. Dumas, A. Kravchenko und M. Ghaderi, “Everything at Once—Linearizing System Response and Enhancing Sensitivity in Photoacoustic Gas Sensors by Dedicated Demodulation and Filter Tuning Methods”, in *2023 22st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, IEEE, 2023, S. 1–3.
- [108] —, “Everything at Once—Linearizing System Response and Enhancing Sensitivity in Photoacoustic Gas Sensors by Demodulation and Filter Tuning”, in *SMSI 2023 - Sensors and Instrumentation*, AMA Service GmbH, Von-Münchhausen-Str. 49, 31515 Wunstorf, Germany, 2023.

- [109] S. Essing, M. Trautmann, D. Tumpold und G. Schrag, “Humidity Sensing for free—advanced thermoacoustic signal models in miniaturized photoacoustic gas sensors”, in *2023 24th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE)*, IEEE, 2023. DOI: 10.1109/EuroSimE56861.2023.10100759.
- [110] Sensirion AG, “Datasheet SHT25: Humidity and Temperature Sensor IC”, *Sensirion AG Datasheet SHT 25*, Jg. 5, 10/2022.
- [111] C.-C. Chung und C.-R. Yang, “An autocalibrated all-digital temperature sensor for on-chip thermal monitoring”, *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, Jg. 58, Nr. 2, S. 105–109, 2011, ISSN: 1549-7747.
- [112] S. Essing, M. Trautmann, D. Tumpold und G. Schrag, “Temperature Sensing by Advanced Thermoacoustic Signals in Miniaturized Photoacoustic Gas Sensors”, in *XXXV Euroensors Conference*, Lecce, Italy, 2023.
- [113] Y. Roina, F. Auber, D. Hocquet und G. Herlem, “ePTFE functionalization for medical applications”, *Materials Today Chemistry*, Jg. 20, S. 100412, 2021, ISSN: 2468-5194.
- [114] DIN, *DIN SPEC 74118:2017-06, Straßenfahrzeuge - R744-Klimaanlagen - CO2-Sensor*, Berlin, 2017-06. DOI: 10.31030/2659407.
- [115] B. Wastine, C. Hummelgård, M. Bryzgalov, H. Rödjegård, H. Martin und S. Schröder, “Compact Non-Dispersive Infrared Multi-Gas Sensing Platform for Large Scale Deployment with Sub-ppm Resolution”, *Atmosphere*, Jg. 13, Nr. 11, S. 1789, 2022. DOI: 10.3390/atmos13111789.
- [116] Sensirion AG, “Datasheet SCD30: CO2, humidity, and temperature sensor”, *Sensirion AG Datasheet SCD30*, Jg. 1, 5/2020. Adresse: [https://sensirion.com/media/documents/4EAF6AF8/61652C3C/Sensirion\\_CO2\\_Sensors\\_SCD30\\_Datasheet.pdf](https://sensirion.com/media/documents/4EAF6AF8/61652C3C/Sensirion_CO2_Sensors_SCD30_Datasheet.pdf).



- 
- [117] M. Seidl, G. Schrag, W. Klein, M. Vobl und U. Krumbein, “Design of a Micropump Based on an Industrial Microphone Manufacturing Process”, in *2019 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP)*, IEEE, 2019, S. 1–4, ISBN: 978-1-7281-3288-4. DOI: 10.1109/DTIP.2019.8752688.
- [118] S. Essing, R. Behlert, W. Holzl und G. Schrag, “Evaluation of the Electrode Design of an Integrated Bionic Microflapper for Improved Fluid Flow”, in *2020 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP)*, IEEE, 15.06.2020 - 26.06.2020, S. 1–4, ISBN: 978-1-7281-8901-7. DOI: 10.1109/DTIP51112.2020.9139159.
- [119] Spectrogon AB, “Datasheet NB-4515-090-nm”, *Spectrogon AB Datasheet NB-4515-090-nm*, 6/2021. Adresse: <https://www.spectrogon.com/wp-content/uploads/spectrogon/NB-4515-090-nm.pdf>.
- [120] —, “Datasheet BP-2720-140-nm”, *Spectrogon AB Datasheet BP-2720-140-nm*, 9/2021. Adresse: <https://www.spectrogon.com/wp-content/uploads/spectrogon/BP-2720-140-nm.pdf>.
- [121] —, “Datasheet BBP-8075-9400-nm”, *Spectrogon AB Datasheet BBP-8075-9400-nm*, 11/2020. Adresse: <https://www.spectrogon.com/wp-content/uploads/spectrogon/BBP-8075-9400-nm.pdf>.
- [122] —, “Datasheet BP-4665-240-nm”, *Spectrogon AB Datasheet BP-4665-240-nm*, 11/2016. Adresse: <https://www.spectrogon.com/wp-content/uploads/spectrogon/BP-4665-240-nm.pdf>.
- [123] Z. Liao, S. Zhang, K. Li, G. Zhang und T. G. Habetler, “A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, Jg. 436, S. 226 879, 2019, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226879.
- [124] K. L. Cashdollar, I. A. Zlochower, G. M. Green, R. A. Thomas und M. Hertzberg, “Flammability of methane, propane, and hydrogen gases”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Jg. 13, Nr. 3-5, S. 327–340, 2000, ISSN: 0950-4230.

- [125] J. Milam-Guerrero, B. Yang, D. T. To und N. V. Myung, “Nitrous Oxide Is No Laughing Matter: A Historical Review of Nitrous Oxide Gas-Sensing Capabilities Highlighting the Need for Further Exploration”, *ACS sensors*, Jg. 7, Nr. 12, S. 3598–3610, 2022. DOI: 10.1021/acssensors.2c01275.
- [126] K. Hoerauf, M. Lierz, G. Wiesner, K. Schroegeendorfer, P. Lierz, A. Spacek, L. Brunnberg und M. Nüsse, “Genetic damage in operating room personnel exposed to isoflurane and nitrous oxide”, *Occupational and environmental medicine*, Jg. 56, Nr. 7, S. 433–437, 1999, ISSN: 1351-0711.
- [127] J. Graalmann und N. Heinen, “Nachhaltigkeit im Gesundheitswesen: So groß und schmutzig wie die Stahlindustrie”, *Die Zeit*, Jg. 16/23, Nr. 16/23, 13.04.2023.
- [128] H. Farahani, R. Wagiran und M. N. Hamidon, “Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review”, *Sensors (Basel, Switzerland)*, Jg. 14, Nr. 5, S. 7881–7939, 2014. DOI: 10.3390/s140507881.
- [129] W. A. Fouad und L. F. Vega, “Next generation of low global warming potential refrigerants: Thermodynamic properties molecular modeling”, *AIChE Journal*, Jg. 64, Nr. 1, S. 250–262, 2018, ISSN: 00011541. DOI: 10.1002/aic.15859.
- [130] Chemours Netherlands B.V., “Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: Opteon™ XL41 (R-454B) Kältemittel”, *Chemours Netherlands B.V. Sicherheitsdatenblatt*, Jg. 4, 3/2020.
- [131] B. Shen, Z. Li und K. R. Gluesenkamp, “Experimental study of R452B and R454B as drop-in replacement for R410A in split heat pumps having tube-fin and microchannel heat exchangers”, *Applied Thermal Engineering*, Jg. 204, S. 1–24, 2022, ISSN: 1359-4311.
- [132] T. Nandy, R. A. Coutu Jr und C. Ababei, “Carbon monoxide sensing technologies for next-generation cyber-physical systems”, *Sensors*, Jg. 18, Nr. 10, S. 1–29, 2018, ISSN: 1424-8220.
- [133] G. Oldenburg, *Propan-Butan: Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Flüssiggase*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1966, ISBN: 978-3-642-92919-9. DOI: 10.1007/978-3-642-92918-2.

- 
- [134] H. Gómez-Pozos, J. L. González-Vidal, G. A. Torres, J. Rodríguez-Baez, A. Maldonado, M. de La Luz Olvera, D. R. Acosta, M. Avendaño-Alejo und L. Castañeda, “Chromium and ruthenium-doped zinc oxide thin films for propane sensing applications”, *Sensors*, Jg. 13, Nr. 3, S. 3432–3444, 2013, ISSN: 1424-8220.
- [135] P. Purohit, L. Höglund-Isaksson, N. Borgford-Parnell, Z. Klimont und C. J. Smith, “The key role of propane in a sustainable cooling sector”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Jg. 119, Nr. 34, S. 1–3, 2022. DOI: 10.1073/pnas.2206131119.
- [136] T. Rück, M. Müller, S. Jobst, S. Weigl, J. Pangerl, R. Bierl und F.-M. Matysik, “Digital Twin of a photoacoustic trace gas sensor for monitoring methane in complex gas compositions”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 378, S. 133 119, 2023, ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/j.snb.2022.133119.
- [137] S. Gassner, S. Essing, D. Tumpold, K. Schmitt und J. Wöllenstein, “Miniaturized SMD-Reflow-Capable Photoacoustic CO<sub>2</sub>-Sensor Using a Dual-Chamber Approach”, in *SMSI 2023 - Sensors and Instrumentation*, AMA Service GmbH, Von-Münchhausen-Str. 49, 31515 Wunstorf, Germany, 2023. DOI: 10.5162/SMSI2023/E7.1.
- [138] —, “Miniaturized Photoacoustic CO<sub>2</sub>-Sensor Using a Dual-Chamber Approach”, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 2024.



# Eigene Publikationen

1. S. Essing, R. Behlert, W. Holzl, and G. Schrag, „Evaluation of the Electrode Design of an Integrated Bionic Microflapper for Improved Fluid Flow,“ in 2020 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP), Lyon, France, Jun. 2020 - Jun. 2020, pp. 1–4.
2. S. Gassner, R. Schaller, M. Eberl, C. von Koblinkski, S. Essing, M. Ghaderi, K. Schmitt, J. Wöllenstein, „Anodically Bonded Photoacoustic Transducer: An Approach towards Wafer-Level Optical Gas Sensors,“ *Sensors* (Basel, Switzerland), vol. 22, no. 2, 2022, doi: 10.3390/s22020685.
3. S. Essing, G. Schrag, and D. Tumpold, „Simulating Miniaturized Open Photoacoustic Gas Sensors,“ in *Sensors and Measuring Systems; 21th ITG/GMA-Symposium, 2022*, pp. 1–4.
4. S. Essing, G. Schrag, D. Tumpold, C. Glacer, M. Mihotek, and A. Kravchenko, „Towards predictive system-level modelling of miniaturized photoacoustic gas sensors,“ in 2022 23rd International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE), St Julian, Malta, 2022, pp. 1–5.
5. S. Essing, T. Mittereder, D. Tumpold, and G. Schrag, „System Simulation of non-resonant Miniaturized Photoacoustic Gas Sensors,“ *Campeon Innovation Day*, Nov. 2022.
6. S. Essing, M. Trautmann, D. Tumpold, and G. Schrag, „Humidity Sensing for free—advanced thermoacoustic signal models in miniaturized photoacoustic gas sensors,“ in 2023 24th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE), Graz, Austria, 2023.

7. S. Essing, G. Schrag, D. Tumpold, G. Dumas, A. Kravchenko, and M. Ghaderi, „Everything at Once—Linearizing System Response and Enhancing Sensitivity in Photoacoustic Gas Sensors by Demodulation and Filter Tuning,“ in *SMSI 2023 - Sensors and Instrumentation*, Nürnberg, 2023.
8. S. Gassner, S. Essing, D. Tumpold, K. Schmitt, and J. Wöllenstein, „Miniaturized SMD-Reflow-Capable Photoacoustic CO<sub>2</sub>-Sensor Using a Dual-Chamber Approach,“ in *SMSI 2023 - Sensors and Instrumentation*, Nürnberg, 2023.
9. S. Essing, T. Mittereder, D. Tumpold, and G. Schrag, „Predictive Modelling of Emitter Systems in Photoacoustic Gas Sensing,“ in *2023 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP)*, Valtetta, Malta, May. 2023 - May. 2023.
10. S. Essing, G. Schrag, D. Tumpold, G. Dumas, A. Kravchenko, and M. Ghaderi, „Everything at Once—Linearizing System Response and Enhancing Sensitivity in Photoacoustic Gas Sensors by Dedicated Demodulation and Filter Tuning Methods,“ in *2023 22st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, Kyoto, Japan, 2023, pp. 1–3.
11. S. Essing, M. Trautmann, D. Tumpold, and G. Schrag, „Temperature Sensing by Advanced Thermoacoustic Signals in Miniaturized Photoacoustic Gas Sensors,“ in *XXXV Eurosensors Conference*, Lecce, Italy, 2023.
12. S. Essing, T. Mittereder, D. Tumpold, and G. Schrag, „Utilizing Predictive Models for IR Emitters in Miniaturized Photoacoustic Gas Sensing“ in *10. MikroSystemTechnik Kongress 2023*, VDE, Ed., Dresden, Germany, 2023.
13. S. Gassner, S. Essing, D. Tumpold, K. Schmitt, and J. Wöllenstein, „Miniaturized Photoacoustic CO<sub>2</sub>-Sensor Using a Dual-Chamber Approach,“ , *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 2024.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meiner Doktormutter Prof. Dr. Gabriele Schrag für die intensive Betreuung der Arbeit und die Ermöglichung zahlreicher Konferenzbesuche zur fachlichen Diskussion des Forschungsthemas.

Ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin ich Dr. David Tumpold von der Infineon Technologies AG für die Bereitstellung aller wichtigen Ressourcen zur Entwicklung von Prototypen und insbesondere auch für die wertvollen fachlichen und methodischen Diskussionen der letzten Jahre. Große Dankbarkeit gilt ebenfalls den geschätzten Kollegen des Lehrstuhls für technische Elektrophysik, allen voran Stefan Schaub. Dank gebührt auch den herausragenden Studenten, die das Projekt begleitet haben, besonders Til Friebe und Michael Mihotek. Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich den Kollegen aus der Umweltsensorik bei der Infineon Technologies AG, namentlich Simon Gassner, Michael Mihotek, Guillaume Dumas, Tobias Mittereder, Amir Ghaderi, Michael Hauff, Mauriz Trautmann und Christoph Glacer. Dank gebührt auch dem Team in Dresden, vor allem Andrey Kravchenko für wertvolle Diskussionen rund um den Entwurf und die Herstellung der optischen Filter.

Besonderer Dank geht an Georg Düsberg und sein Team an der Universität der Bundeswehr, insbesondere Kangho Kay Lee und Mark Viebrock, für ihre Unterstützung bei diversen Gasmessungen.

Johannes Sosada danke ich für wertvolle Einsichten, ohne die wesentliche Fortschritte der Arbeit nicht möglich gewesen wären. Johannes Rohrmaier sei gedankt für das vortreffliche Lektorat.

Der Bibliothek des Deutschen Museums danke ich für die Bereitstellung eines öffentlichen Ortes, der fokussiertes und konzentriertes Arbeiten ermöglicht.

Ich möchte außerdem allen danken, die direkt oder indirekt zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben und hier nicht namentlich genannt wurden.

Abschließend danke ich meiner Familie, allen voran Susi, die mit mir alle Höhen und Tiefen dieses Projekts durchgestanden hat.