

Thermische Wasserstoffsensoren für den Automobilbereich

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Dominik Berndt

Regensburg, Februar 2023

UNIA
Universität
Augsburg
University

OTH OSTBAYERISCHE
TECHNISCHE HOCHSCHULE
REGENSBURG

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Achim Wixforth

Prof. Dr. Rupert Schreiner

05. Mai 2023

Vorwort

Vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ostbayerischen Technischen Hochschule in Regensburg in Kooperation mit der Universität Augsburg. Für das Gelingen der Arbeit waren viele Personen mitverantwortlich, welchen ich im Folgenden meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Ich möchte mich bedanken bei

- Prof. Dr. Rupert Schreiner für die Betreuung an der OTH Regensburg, die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen sowie das Vertrauen in meine Arbeit
- Prof. Dr. Achim Wixforth für die Betreuung seitens der Universität Augsburg, für die wertvollen Tipps im Hinblick auf die Doktorarbeit sowie für die freundschaftliche Atmosphäre während unserer Gespräche
- Prof. Dr. Ioana Serban für die Diskussion über die mathematischen Modelle
- Stephan Heinrich, Markus Herrmann und Thorsten Knittel für die Unterstützung bei der technischen Ausrichtung der Arbeit und den Gasmessungen bei Vitesco
- Heinz Plöching und der Fa. Thyracont für die Bereitstellung des Drahtsensors
- Meinen (ehemaligen) Kollegen Philipp Buchner, Julian Eiler, Lena Fuchshuber, Matthias Hausladen, Fabian Hecht, Robert Lawrowski, Christoph Langer, Matthias Lindner, Christian Prommesberger, Fuad Rahiman und Karl Tschurtschenthaler, die Teile meiner Arbeit begleitet haben bzw. weiterführen werden und überhaupt für viele tolle Arbeitstage an der OTH
- Meinen Studenten Gary Bayerl, Robert Heckel, Ingrid Igl, Josef Muggli, Michael Spiegelhalter und Franz Wittwer, ohne die ich heute noch an bestimmten Problemen sitzen würde
- Dem OTH-Verbund (Forschungscluster LEOS), dem BMBF und der Firma Thyracont (Projekt NEOVAK), Airbus D & S (Projekt ELWIT) und BayWISS (Ressourceneffizienz & Werkstoffe) für die Finanzierung der Doktorarbeit
- Meiner Familie und meinen Freunden, die mir immer Kraft für mein Promotionsvorhaben gegeben haben
- Meiner Freundin Katja Köhr für ihr Verständnis und ihre Unterstützung in all den Jahren

Kurzfassung

Für den sicheren Betrieb eines Brennstoffzellenfahrzeugs sind Sensoren wichtig, welche die Wasserstoffkonzentration im Fahrzeuginterieur kontinuierlich überwachen, um möglichen Entzündungen bzw. Explosionen vorzubeugen. Dafür wurden von verschiedenen nationalen und internationalen Instanzen bestimmte Kriterien definiert, die Wasserstoffsensoren für einen Einsatz in Brennstoffzellenfahrzeugen erfüllen müssen. Im Jahr 2020 gab es noch keinen einzigen kommerziell erhältlichen Sensor, der alle diese Kriterien bedienen konnte.

In der vorliegenden Arbeit wurde für zwei verschiedene Sensoren die Eignung des thermischen Wirkprinzips für die Detektion von Wasserstoff im Kontext dieser Sicherheitskriterien untersucht. Dabei wurden mit einem MEMS-Sensor und einem Mikrodrahtsensor zwei vergleichsweise einfache Geometrien herangezogen, welche den eindimensionalen und zylindersymmetrischen Fall abbilden sollen. Für zwei dynamische Operationsmodi (gepulste Ströme und 3ω -Methode) wurden darauf aufbauend analytische Modelle basierend auf vereinfachten Sensorgeometrien entwickelt, um die Temperaturentwicklung des Sensorelements in Abhängigkeit der Zeit zu charakterisieren. Diese Studien wurden anschließend anhand von detaillierteren Modellen mithilfe von FEM-Simulationen ergänzt und spezifiziert. Darin konnte gezeigt werden, dass für den gepulsten Betrieb sowohl die Pulshöhe als auch die Zeitkonstante des gemessenen Widerstands- bzw. Temperaturpulses als Messgröße herangezogen werden kann. Beim 3ω -Betrieb konnte zudem eine starke Frequenzabhängigkeit dieser Widerstands- bzw. Temperaturcharakteristik beobachtet werden.

Die analytischen und numerischen Studien wurden anschließend durch experimentelle Ergebnisse bestätigt. Im Hinblick auf die zuvor definierten Kriterien stellte sich heraus, dass die Auswertung der Zeitkonstante beim gepulsten Betrieb im Hinblick auf Sensitivität und Auflösungsgrenze der Auswertung der Pulshöhe deutlich unterlegen ist. Beim 3ω -Betrieb können durch die hochintegrierte Messumgebung deutlich höhere Genauigkeiten und Auflösungsgrenzen erzielt werden. Für den MEMS-Sensor wurde bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz mit 55 ppm die bislang geringste in der Literatur berichtete Auflösungsgrenze für einen thermischen Wasserstoffsensoren erreicht. Der Leistungsverbrauch ist dabei im Vergleich zum Pulsbetrieb entsprechend des jeweiligen Tastgrads leicht bis mäßig erhöht, die Ansprechzeit wird bei beiden Operationsmodi maßgeblich durch die Sensorgeometrie beeinflusst. Die geometrischen Parameter der jeweiligen Sensoren haben ferner einen starken Einfluss auf die Sensitivität, womit die Divergenz in der

Performance von MEMS-Chip und Drahtsensor erklärt werden kann. Es besteht ferner eine starke Temperatur- und Feuchtigkeitsabhängigkeit des Sensorsignals, welches bei beiden Operationsmodi indirekt proportional zur Wärmeleitfähigkeit des betrachteten Gasgemischs ist. Die Abhängigkeit vom definierten Umgebungsdruck ist lediglich für die Zeitkonstante relevant, bei der Pulshöhe besteht keine Druckabhängigkeit.

Es konnte eine grundsätzliche Eignung des thermischen Messprinzips für den Einsatz eines Wasserstoffsensors im Automobilbereich festgestellt werden. Für eine Anwendung müssen allerdings Referenzsensoren für Temperatur, Feuchtigkeit und Druck implementiert werden und eine Kalibrierung in Abhängigkeit dieser Größen erfolgen. Der 3ω -Betrieb ist aufgrund der höheren Genauigkeit zu bevorzugen. Während der MEMS-Sensor im Hinblick auf Sensitivität, Ansprechzeit und Leistungsaufnahme gut abschneidet, liegen die Vorteile des Mikrodrahtsensors in seiner Robustheit und der vergleichsweise einfachen Realisierbarkeit.

Abstract

For the safe operation of a fuel cell vehicle, sensors that continuously monitor the hydrogen concentration in the vehicle interior are crucial in order to prevent possible ignitions or explosions. For this purpose, various national and international institutions have defined certain criteria that hydrogen sensors must meet for being used in fuel cell vehicles. In 2020, there was not yet a single commercially available sensor that could serve all of these criteria.

In the present work, the suitability of the thermal operating principle for the detection of hydrogen in the context of these safety criteria was investigated for two different sensors. Two relatively simple geometries, a MEMS sensor and a micro-wire sensor, were used to represent the one-dimensional and cylinder-symmetric case. Analytical models based on simplified sensor geometries were subsequently developed for two dynamic operation modes (pulsed currents and 3ω -method) to characterize the temperature response of the sensor element as a function of time. These studies were then extended and specified using more detailed models based on FEM simulations. In these studies, it was shown that for pulsed operation, both the pulse height and the time constant of the measured resistance or temperature pulse can be used as a measurand. For 3ω -operation, a strong frequency dependence of these resistance or temperature characteristics was also observed.

The analytical and numerical studies were subsequently confirmed by experimental results. With respect to the previously defined criteria, the evaluation of the time constant during pulsed operation was found to be significantly inferior to the evaluation of the pulse height in terms of sensitivity and resolution limit. For 3ω -operation, significantly higher accuracies and resolution limits could be achieved due to the highly integrated measurement environment. For the MEMS sensor, at an excitation frequency of 1 Hz, the lowest resolution limit for a thermal hydrogen sensor reported in the literature to date was achieved at 55 ppm. The power consumption is slightly increased compared to the pulse mode according to the corresponding duty cycle. The response time is significantly influenced by the sensor geometry for both operation modes. Furthermore, the geometrical parameters of the individual sensors have a strong influence on the sensitivity, which can explain the divergence in the performance of the MEMS chip and the micro-wire sensor. There is also a strong temperature and humidity dependence of the sensor signal, which is indirectly proportional to the thermal conductivity of the gas mixture. The dependence on the ambient pressure is only relevant for the time constant,

there is no pressure dependence for the pulse height.

A fundamental suitability of the thermal measurement principle for the use of a hydrogen sensor in the automotive sector could be identified. However, for an application, reference sensors for temperature, humidity and pressure must be implemented and calibration must be performed as a function of these variables. The 3ω -operation is preferred due to its higher accuracy. While the MEMS sensor performs well in terms of sensitivity, response time and power consumption, the advantages of the microwire sensor are based on its robustness and the fact that the manufacturing process is comparably easy.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand der Technik bei Wasserstoffsensoren	3
2.1. Chemische Verfahren	3
2.2. Resistive Verfahren an metallischen und halbleitenden Substraten	4
2.3. Mechanische Verfahren	6
2.4. Thermische Verfahren	7
2.5. Ziele der Arbeit	10
3. Wärmetransport in Gasen	13
3.1. Wärmestrahlung	13
3.2. Konvektion	15
3.3. Wärmeleitung	16
3.4. Wichtige thermische Kenngrößen	19
4. Analytische Betrachtungen	25
4.1. Eindimensionale Näherungslösung	25
4.2. Zylindersymmetrische Näherungslösung	32
5. Realisierung der Sensoren	39
5.1. MEMS-Sensor	40
5.2. Mikrodrahtsensor	46
6. Numerische Betrachtungen	53
6.1. FEM-Simulation am MEMS-Chip	53
6.2. FEM-Simulation am Mikrodrahtsensor	61
7. Experimentelle Charakterisierung der Sensoren	67
7.1. Messumgebung	67
7.2. Gepulste Messungen	68
7.2.1. MEMS-Sensor	70
7.2.2. Mikrodrahtsensor	73
7.2.3. Vergleich der experimentellen Daten mit den analytischen und numerischen Betrachtungen	78
7.3. 3ω -Messungen	80
7.3.1. Funktionsweise Lock-In Verstärker	80
7.3.2. Ansteuer- und Auswerteelektronik	82

7.3.3. MEMS-Sensor	87
7.3.4. Mikrodrahtsensor	93
7.3.5. Vergleich der experimentellen Daten mit den analytischen und numerischen Betrachtungen	96
8. Diskussion zur Eignung von thermischen Wasserstoffsensoren im Automobilbereich	101
8.1. Auflösungsgrenze bzw. Sensitivität	101
8.2. Ansprechzeit bzw. Regenerationszeit	113
8.3. Leistungsverbrauch	117
8.4. Temperaturabhängigkeit und Messbereich	119
8.5. Feuchtigkeitsabhängigkeit	121
8.6. Druckabhängigkeit	122
8.7. Weitere Kriterien	123
9. Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	125
A. Symbolverzeichnis	131
B. Abkürzungsverzeichnis	135
C. Herleitung der 3ω-Spannung	137
D. Prozessparameter MEMS-Chip	139
E. Prozessablaufplan MEMS-Chip	143
F. Quellcode Messskripte	145
Literatur	145
Publikationsliste	159

1. Einleitung

Die Entwicklung alternativer Antriebskonzepte ist seit Jahren ein kritischer Baustein für die Klimaneutralität, deren Erreichen bis 2045 sich die Bundesregierung zum Ziel gemacht hat. Der Fokus bei alternativen Antriebskonzepten liegt seit einiger Zeit auf Elektromobilität. Vielen Vorteilen, wie einer geringeren Lärmbelastung [1, 2] und der Emissionsfreiheit während des Betriebs [3, 4, 5], was wiederum in günstigeren Betriebskosten [6] und einer höheren Energieeffizienz [7] mündet, stehen einige Nachteile, wie hohe Anschaffungskosten, eine geringe Reichweite und eine nur spärlich ausgebaute Ladeinfrastruktur gegenüber. Zusätzlich steht das Laden eines Elektrofahrzeugs in keinem zeitlichen Verhältnis zum Betanken eines kraftstoffgetriebenen Fahrzeugs [8].

In jüngerer Zeit ist daher das Konzept von Fahrzeugen mit Brennstoffzellenantrieb wieder mehr in den Fokus der öffentlichen Diskussion gerückt [9, 10]. Trotz eines geringeren Wirkungsgrads im Vergleich zu reinen Elektroautomobilen [11] sind die große Reichweite und eine geringere Lade- bzw. Tankzeit [12] Vorteile, welche das Brennstoffzellenkonzept v.a. für Nutzfahrzeuge wie Busse und Lastkraftwagen interessant machen [13, 14]. In einer Brennstoffzelle wird Energie durch die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser erzeugt. Diese Energie wird meist in einer Batterie zwischengespeichert [11], in selteneren Ausführungen kann diese auch direkt als Antriebsenergie verwendet werden. Um die Energie kurzfristig verfügbar machen zu können, muss der Wasserstoff in gasförmiger, flüssiger oder fest gebundener Phase im Fahrzeug gespeichert werden, was die Beleuchtung von Sicherheitsaspekten erforderlich macht. So können beispielsweise beim schnellen Betanken kurzzeitig hohe Temperaturen am Füllbehälter auftreten [15]. Aufgrund der sehr hohen Flüchtigkeit von Wasserstoff, stellt eine mögliche Leckage des Füllbehälters in den Fahrzeuginnenraum ein gravierendes Sicherheitsproblem dar, zumal Wasserstoff aufgrund seiner hohen Entzündlichkeit das Risiko einer Explosion birgt [16]. Die Farb- und Geruchlosigkeit von Wasserstoff machen es zudem unmöglich, eine gefährliche Konzentration durch visuelle oder olfaktorische Eindrücke wahrzunehmen. Daher ist eine ständige Überwachung der Wasserstoffkonzentration im Fahrzeuginterieur obligatorisch [17].

Für diese Überwachung werden Sensoren eingesetzt, welche bestimmten Anforderungen genügen müssen, damit ein sicherer Betrieb des Brennstoffzellenfahrzeugs gewährleistet werden kann. Neben Kostenfaktoren und der Möglichkeit große Stückzahlen zu produzieren [18] sind sensorspezifische Parameter wie Leistungsverbrauch, Ansprechzeit oder Lebensdauer wichtig. Weitere relevante Parameter eines Sensors sind seine Sensitivität, die Selektivität zu anderen Gasen, sein Auflösungsvermögen sowie in diesem Zusammen-

Tabelle 1.1.: Anforderungen an Wasserstoffsensoren für den Einsatz in Brennstoffzellenautos [17, 20, 21, 22]. Die fettgedruckten Parameter werden in dieser Arbeit als Hauptkriterien definiert, die restlichen Parameter repräsentieren allgemeine Kriterien, welche sich auf den Wirkmechanismus des jeweiligen Sensors beziehen.

Parameter	Anforderung
Auflösungsgrenze	0,1 bis 0,2 % in Luft
Genauigkeit	5 bis 10 % des Signals
Ansprechzeit	weniger als 1 s
Regenerationszeit	weniger als 1 s
Leistungsverbrauch	mW-Bereich
Umgebungstemperaturbereich	−40 bis 85 °C
Messbereich	0 bis 4 % in Luft ¹
Feuchtigkeitsbereich	0 bis 95 % relativer Feuchte
Druckbereich	62 bis 107 kPa

hang auch der maximale Messbereich [19]. Boon-Brett *u.a.* haben im Auftrag des DG Joint Research Centers der Europäischen Kommission in Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) verschiedene Anforderungen an Wasserstoffsensoren für Mobilitätszwecke herausgearbeitet, welche den Messbereich, die Ansprech- sowie Regenerationszeit und die Umgebungsbedingungen umfassen. Ergänzend dazu wurden von weiteren Arbeitsgruppen Standards im Hinblick auf Leistungsverbrauch und Auflösungsgrenze definiert [17, 20, 21]. All diese Ansprüche an die Performance eines Wasserstoffsensors in betreffendem Kontext sind in Tab. 1.1 dargestellt. Die fettgedruckten Anforderungen adressieren in dieser Arbeit definierte Hauptkriterien, da diese stark vom Sensor selbst und dem Operationsmodus abhängen. Die weiteren Parameter bezeichnen allgemeinere Kriterien, welche vom Wirkmechanismus des jeweiligen Sensors abhängen. Es werden außerdem andere Anforderungen genannt, welche in einer Forschungsarbeit wie dieser schwer überprüfbar sind, beispielsweise eine Lebensdauer von mehr als 5 Jahren.

Im Folgenden sollen einige der verschiedenen Messprinzipien von Wasserstoffsensoren vorgestellt und eine kurze Einordnung der Vor- und Nachteile des jeweiligen Wirkmechanismus im Kontext dieser Kriterien vorgenommen werden. Im weiteren Verlauf soll der Fokus speziell auf thermische Verfahren gelegt und schließlich die Ziele dieser Arbeit formuliert werden.

¹Von Hübert *u.a.* wird ein Messbereich von 0,01 bis 10 % definiert.

2. Stand der Technik bei Wasserstoffsensoren

Im Hinblick auf die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Beschaffenheiten von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Gasen der Umgebungsluft gibt es eine Reihe von verschiedenen Wirkmechanismen, um die Wasserstoffkonzentration in einem Referenzgas detektieren zu können.

2.1. Chemische Verfahren

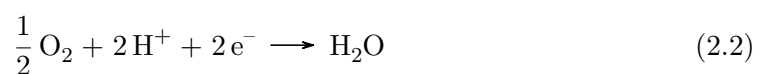
Chemische Verfahren zur Detektion von Wasserstoff basieren auf einer chemischen Reaktion unter der Beteiligung von Wasserstoff. Diese Verfahren können in katalytische und elektrochemische Prozesse unterteilt werden.

Elektrochemische Sensoren

Elektrochemische Sensoren sind die wohl am weitesten verbreitete Sensorart. Diese Sensoren sind aus zwei oder mehreren Elektroden aufgebaut. Dabei fungiert eine Elektrode als Sensor-, die andere als Gegenelektrode. Diese Elektroden befinden sich in einem flüssigen [23] oder festen [24, 25] Elektrolyten. In den meisten Fällen wird Schwefelsäure [26] oder Nafion [27], ein perfluoriertes Copolymer, verwendet. Die gesamte Anordnung wird von einer für den jeweiligen Analyten durchlässigen Membran eingeschlossen. Durch eine geeignete Wahl dieser Membran kann somit auch die Selektivität erhöht werden [28]. Diffundiert ein Gas durch diese Membran und tritt in Kontakt mit der Sensorelektrode, welche ebenfalls wieder mit einem Katalysator, z.B. Platin, beschichtet ist, tritt eine Oxidationsreaktion in Kraft:



Durch diese Reaktion ändert sich zunächst das Potential der Sensorelektrode. Die dabei entstehenden Elektronen können durch einen geschlossenen Stromkreis auf die Gegenseite gelangen, die Protonen wandern durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode. Dort findet dann mit den Oxidationsprodukten eine Reduktion statt [29].



Potentiometrische Sensoren nutzen dabei die Änderung des Potentials der Sensorelek-

trode als Signal, während bei amperometrischen Sensoren der Stromfluss zwischen den beiden Elektroden durch ein Amperemeter registriert wird [30, 31].

Bei beiden Sensorvarianten ist das Signal durch den Diffusionsprozess von H_2 zur Sensorelektrode hin limitiert. Die meisten Sensoren haben daher eine obere Messbereichsgrenze im Bereich von 1 bis 4 %. In der Literatur wird allerdings auch von Sensoren berichtet, welche nahezu den gesamten Messbereich von einstelligem ppm-Bereich bis 100 % abdecken können [29]. Die Leistungsaufnahme von elektrochemischen Sensoren ist relativ gering, die Ansprechzeiten liegen jedoch meist im Bereich von einigen zehn Sekunden. Weiterhin bestehen Querempfindlichkeiten, v.a. zu anderen reduzierenden Gasen wie Kohlenmonoxid [32].

Katalytische Sensoren

Bei katalytischen Sensoren wird Wasserstoff mithilfe eines Katalysators an der Oberfläche eines beheizten Sensorelements oxidiert. Das katalytische Sensorelement kann über eine Reihenschaltung mit einem weiteren, nicht-katalytischen Sensorelement in eine Wheatstonebrücke integriert werden, wie es z.B. bei Pellistoren der Fall ist [33]. Die exotherme Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff hat eine Temperaturerhöhung zur Folge, welche als Spannung über der zuvor abgeglichenen Wheatstonebrücke messbar ist. Diese Spannung ist somit ein Maß für die Gaskonzentration und dient hier als Sensorsignal. Dieser Prozess kann mit jedem brennbaren Gas erfolgen und spiegelt somit gleichzeitig auch die geringe Selektivität des katalytischen Sensorprinzips wieder. Der Verbrennungsprozess bringt außerdem den Nachteil mit sich, dass der Sensor nur in Anwesenheit von Sauerstoff betrieben werden kann. Silizium- oder Phosphorverbindungen können außerdem zu einer sog. Vergiftung des Sensors führen, wenn solche Spezies an der katalytischen Oberfläche adsorbiert werden [20]. Die Tatsache, dass sich Sensor- und Referenzelement in der selben Atmosphäre befinden, macht den Sensor unempfindlich gegenüber Schwankungen von Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit. Die Ansprechzeiten bewegen sich im Rahmen von einigen Sekunden, der Leistungsverbrauch ist im Vergleich zu anderen Sensoren eher hoch. Beide Parameter können durch eine Miniaturisierung des Sensors verbessert werden [34], was allerdings wiederum den Temperaturbereich des Sensors einschränkt [35].

2.2. Resistive Verfahren an metallischen und halbleitenden Substraten

Werden bestimmte Metalle oder halbleitende Metalloxide reduzierenden oder oxidierenden Gasen ausgesetzt, ändern sie ihre elektrischen Eigenschaften. Dieses Phänomen machen sich resistive Sensoren zunutze, um die jeweilige Gaskonzentration der Umgebung bestimmen zu können. Als Metalloxide werden häufig dünne Filme aus SnO_2 oder ZnO verwendet [36, 37]. Um die Anlagerung und Diffusion des Analyten zu begünstigen und die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband zu erhöhen, werden die Metalloxide

durch ein benachbartes Heizelement auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Auch diese Art von Sensoren benötigt Sauerstoff um funktionieren zu können. Dieser wird an der Sensoroberfläche chemisorbiert und bindet Elektronen. Für ein verlässliches Messsignal ist es daher wichtig, dass der Sauerstoffpartialdruck konstant bleibt [38]. Wird das Metalloxid dann mit dem Analyten, z.B. Wasserstoff, in Kontakt gebracht, reagiert dieser mit dem chemisorbierten Sauerstoffmolekül. Dabei werden die Elektronen wieder freigesetzt und der Widerstand verringert, was als Maß für die Gaskonzentration dient [20, 39].

Die Ansprechzeit liegt in der Regel bei einigen zehn Sekunden bis hin zu wenigen Minuten, kann jedoch über eine weitere Miniaturisierung z.B. hin zu Nanodrähten durch den schnelleren Diffusionsprozess deutlich reduziert werden [40]. Wie bei elektrochemischen Sensoren sind auch Metalloxidsensoren wenig selektiv gegenüber anderen reduzierenden Gasen oder Verbindungen, welche Wasserstoff beinhalten. Dennoch ist diese Art von Sensoren in der Wasserstoffdetektion weit verbreitet. Eine Übersicht über Metalloxid-Wasserstoffsensoren wurde vor einiger Zeit von Aroutiounian erstellt [41]. Nachteile von halbleitenden Metalloxidsensoren sind die langen Ansprechzeiten [42] und der meist auf maximal 2% begrenzte Messbereich, so dass dieses Prinzip vorwiegend für die Analyse von Wasserstoffspuren eingesetzt wird [41, 43, 44]. Bei rein metallischen Sensoren ist in der Regel Palladium das Material der Wahl [45], welches in der Regel auf einem Isolator, z.B. einem Oxid aufgebracht wird. Palladium wird nach der Adsorption von Wasserstoff zu Palladiumhydrid [46], welches einen höheren Widerstand als Palladium aufweist [47]. Das Palladium wird dabei häufig als Dünnschicht [48, 49], in Form eines freitragenden Nanodrahtes [50, 51] oder als Nanopartikel auf einem Trägersubstrat, z.B. Graphen [52, 53] ausgeführt, daher ist die Herstellung dieser Sensoren sehr aufwendig und teuer [54, 55].

Lagern sich Wasserstoffatome an der Grenzschicht zwischen Metall und Isolator an, entsteht durch die polarisierten Wasserstoffmoleküle eine Dipolschicht an dieser Grenzschicht. Dies hat zur Folge, dass die Austrittsarbeit des Metalls verändert wird. Überträgt man diese Anordnung in eine Struktur aus Metall, Oxid und Halbleiter entsteht eine MOS-Schicht, welche z.B. durch eine Ausführung mit zwei weiteren Kontakten als MOS-Transistor oder MOSFET [56, 57] gestaltet werden kann. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Metall und Halbleiter, kann eine Spannungsdifferenz registriert werden, welche proportional zur Wasserstoffkonzentration ist [58]. Andere Ausführungen des Prinzips existieren als Schottky-Dioden [59, 60] mit oder ohne Oxid, sowie als Kondensator mit meist dickerem Oxid [61, 62]. Diese Art von Sensoren ist sehr empfindlich und ebenfalls gut geeignet für Analyse von Wasserstoffspuren [63]. Der Messbereich dieser Sensoren umfasst den niedrigen ppm-Bereich bis zum einstelligen Prozentbereich [64]; der Diffusionsprozess von Wasserstoff führt allerdings auch hier zu recht langen Ansprech- und Regenerationszeiten [65, 66].

2.3. Mechanische Verfahren

Mechanische Sensoren basieren auf einer mechanischen Änderung eines bestimmten Materials oder einer bestimmten Oberfläche, welche durch die Adsorption von Wasserstoff hervorgerufen wird. Diese Änderung kann entweder optisch, durch (piezo-)elektrische Verfahren oder akustisch detektiert werden.

Optische Sensoren

Optische Verfahren basieren meist auf der Verwendung eines adsorbierenden Metalls, z.B. eines Palladiumdünnsfilms [67]. Wird dieser Dünnsfilm beispielsweise als Mikrospiegel [68] oder Beschichtung einer optischen Faser ausgeführt [69, 70, 71], lassen sich die mechanischen Änderungen bzw. Bewegungen dieses Films über optische Verfahren detektieren [72]. Zwischen Ausdehnung und Wasserstoffkonzentration besteht in weiten Teilen ein linearer Zusammenhang [73]. Veränderungen der Gitterstruktur von Palladium durch die Adsorption von Wasserstoff führen auch zu einer Änderung des Brechungsindex des Metalls. Diese Änderung kann über die Ausbreitung von Oberflächenplasmonen detektiert werden, indem z.B. die Resonanzfrequenz des Lichts verschoben wird (Oberflächenplasmonenresonanz) [74, 75].

Mit optischen Sensoren kann somit ein großer Messbereich von 0,1 bis 100 % abgedeckt werden, außerdem besteht keine Gefahr einer Entzündung, da kein thermischer Eintrag vorhanden ist [76]. Jedoch haben auch diese Sensoren in der Regel eine sehr lange Ansprech- und Regenerationszeit, welche den Betrieb für Sicherheitsaspekte erschwert [67, 77]. Die mechanische Deformation des Sensormaterials bei der Adsorption von Wasserstoff birgt außerdem die Gefahr von irreversiblen Schäden am Sensorelement. Daher ist auch die Lebensdauer dieser Sensoren als begrenzt anzusehen.

Mechanische Sensoren

Die Deformation von Palladium unter der Adsorption von Wasserstoff kann ferner auch rein mechanisch detektiert werden. Dazu wird eine feine Spitze teilweise mit Palladium beschichtet. Die Deformation dieser feinen Struktur kann dann entweder kapazitiv [78] oder piezoresistiv [79, 80] bestimmt werden. Auch bei mechanischen Sensoren sind die Ansprechzeiten sehr lange; daher sind auch diese nicht für die Anwendungen im Automobilbereich geeignet [20].

Akustische Sensoren

Akustische Sensoren basieren meist auf der Verwendung von akustischen Oberflächenwellen (SAW). Für die Erzeugung und Detektion der Schallwellen wird je ein Transducer verwendet. Zwischen beiden Transducern, welche einen Abstand von etwa ein bis zwei akustischen Wellenlängen haben, wird eine für Wasserstoff selektive Schicht aufgetragen; auch hier wird in der Regel Palladium oder auch ZnO verwendet, entweder als Dünnschicht [81, 82] oder Nanodraht [83, 84]. Die erzeugte akustische Welle, welche sich

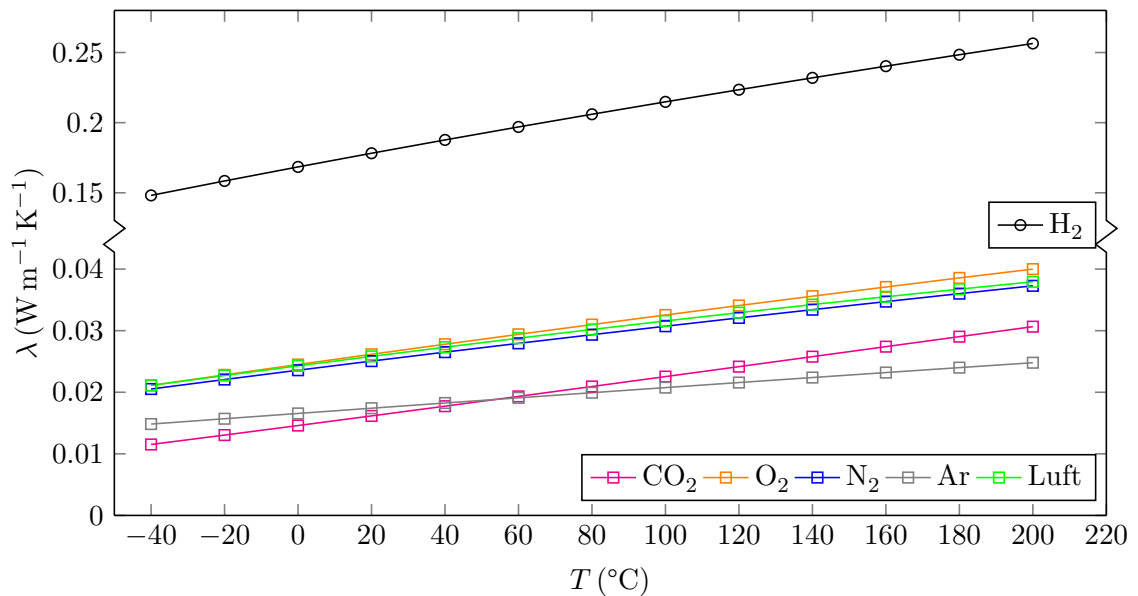


Abbildung 2.1.: Wärmeleitfähigkeiten λ verschiedener Atmosphärgase in Abhängigkeit der Temperatur T . Die Wärmeleitfähigkeit von H_2 ist um etwa einen Faktor 7 höher als die von Luft.

schließlich vom einen zum anderen Transducer bewegt, ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen der elektrischen Eigenschaften der sensitiven Schicht sowie Ablagerungen auf dieser [85]. Dieser Umstand kann in einer Frequenzänderung der SAW detektiert werden. Andere akustische Verfahren verwenden die Tatsache, dass sich die Schallgeschwindigkeit in Wasserstoff im Vergleich zu Luft stark ändert [86]. Auch diese Technologie leidet unter recht langen Ansprechzeiten [87]. Ferner gibt es nach wie vor Probleme mit der Langzeitstabilität [20, 88].

2.4. Thermische Verfahren

Physikalisch-thermische Verfahren zur Bestimmung der Gaszusammensetzung sind seit über 100 Jahren bekannt und wurden u.a. bereits bei der Befüllung von Luftschiffen mit Wasserstoffgas eingesetzt [20]. Die im Vergleich zur Umgebungsluft relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff macht es möglich, über die Messung der Wärmeleitfähigkeit den Wasserstoffgehalt in der Atmosphäre zu bestimmen. Prinzipiell ist dieses Verfahren für die Detektion all jener Gase möglich, welche eine merklich unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit verglichen mit einem Referenzgas aufweisen. Zur Übersicht ist in Abb. 2.1 der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Atmosphärgasen über der Temperatur dargestellt.

Trotz der frühen Verwendung des thermischen Prinzips stellt dieses Verfahren in kommerziellen Anwendungen nur einen Nischenbereich dar. Um die Wärmeleitfähigkeit eines Mediums bestimmen zu können, muss zunächst ein Temperaturgradient in diesem erzeugt werden. Betrachtet man hierzu vereinfacht eine Anordnung von zwei Elementen

unterschiedlicher Temperatur, welche durch das Medium getrennt sind, wird Wärme über dieses Medium vom heißen zum kalten Element transportiert. Wie gut bzw. schnell dieser Vorgang abläuft hängt von der Wärmeleitfähigkeit des Mediums ab. In der technischen Umsetzung wird das heiße Element zumeist von einem freischwebenden Draht [89, 90] bzw. Steg [91] oder einer Membran [21, 92] gebildet. Diese Struktur, im Folgenden als Heizelement bezeichnet, wird von Strom durchflossen und die Wärme somit durch Joule'sche Erwärmung erzeugt. Das kalte Element, nachfolgend als Wärmesenke bezeichnet, wird in der Regel vom Boden und/oder Deckel des Chips oder vom Gehäuse selbst repräsentiert.

Um die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches bzw. eine von dieser Größe und somit von der Gaszusammensetzung abhängigen elektrischen Größe zu bestimmen, gibt es eine Reihe von statischen und dynamischen Verfahren.

Konstantstrom- bzw. Konstantspannungsbetrieb

Im einfachsten Fall wird das Sensorelement mit einem konstanten Strom beaufschlagt. Die so erzeugte Widerstands- bzw. Temperaturänderung im Vergleich zum Zeitpunkt $t = 0$ ist indirekt proportional zur Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches [93].

Analog zu einem konstanten Strom kann auch eine konstante Spannung angelegt werden. Bezogen auf die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich dann eine direkte Proportionalität [94]. Die Höhe des Widerstandspulses hängt zusätzlich natürlich von der Höhe des Strompulses ab. Durch die Höhe von Strom bzw. Spannung kann der Dynamikbereich und somit auch die Auflösungsgrenze und Sensitivität des Sensors beeinflusst werden [95]. Cai *u.a.* verwenden einen Ansatz, bei welchem zusätzlich die Leistung bzw. Temperaturerhöhung an einem Referenzelement gemessen wird, und benutzen das Verhältnis der beiden Leistungen um die CO_2 Konzentration zu bestimmen [96]. Dieses Prinzip ist auch auf thermische Wasserstoffsensoren übertragbar.

Konstanttemperaturbetrieb

Der Konstanttemperaturbetrieb stellt die gängigste Betriebsweise dar und setzt voraus, dass Heizelement und Wärmesenke auf einer konstanten Temperaturdifferenz gehalten werden [21]. Diese wird mit Hilfe einer aktiv geregelten Wheatstonebrücke hergestellt. Der eine Zweig der Brücke wird dabei von einem Referenzwiderstand, welcher möglichst exakt dem Sensorwiderstand gleichen soll, und einem Vorwiderstand repräsentiert. Den anderen Zweig bildet ein weiterer Vorwiderstand, der Sensorwiderstand selbst sowie ein zusätzlicher, in Reihe geschalteter Widerstand. Über die Höhe dieses Widerstands kann die Temperaturerhöhung eingestellt werden.

Über die Differenz aus Eingangs- und Ausgangsspannung der Brücke, welche über einen Differenzverstärker verstärkt wird, und über den Strom kann die Leistung bestimmt werden, die nötig ist, um diese Temperaturdifferenz konstant zu halten. Generell gilt, dass für eine höhere Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches eine größere Leistung nötig ist, um

die Temperaturdifferenz aufrecht zu erhalten, da viel Wärme durch das Gas abtransportiert werden kann [97]. Diese Art von Schaltung wurde in früheren Arbeiten ausgiebig untersucht [98]. Eine andere Anordnung des Prinzips sieht vor, dass zwei identische Kanäle mit je einem Heizelement vorliegen, von denen einer vom Analysegas, der andere vom Referenzgas durchströmt werden [99]. Mess- und Referenzzelle sind auch hier über eine Wheatstone-Brücke miteinander verbunden, so dass sich die Temperaturdifferenzen der Heizdrähte als Spannungsunterschied messen und aufzeichnen lassen. Die Einflüsse von Konvektion können hier allerdings nicht vernachlässigt werden [100].

Im Konstanttemperaturbetrieb können sehr stabile Messsignale erreicht werden und somit auch sehr geringe Konzentrationen registriert werden. Auf der anderen Seite ist die Dynamik des Messsignals schlechter als bei transienten Betriebsmodi [95, 101].

Transienter Betrieb

Bei transienten Verfahren wird eine zeitabhängige Leistung eingespeist, die für eine periodische Temperaturänderung am Heizelement sorgt. Dies geschieht meist mit Rechteckpulsen [102]. Die Temperaturosillationen folgen dabei den Stromsignalen mit einer Phasenverschiebung die stark von den thermischen Eigenschaften des umgebenden Fluids und des Sensors selbst abhängen [103]. Die Amplitude sowie der zeitliche Versatz der Temperaturänderung im Vergleich zum Anregungssignal wird meist über einen Detektor registriert, der in einer gewissen Entfernung zum Heizelement angeordnet ist. Dies kann durch eine einfache zeitaufgelöste Widerstands- oder Spannungsmessung und den anschließenden Vergleich mit dem Stromsignal geschehen, z.B. an einem Oszilloskop [102] oder einem einfachen Voltmeter [94]. Diese Betriebsart wird oft auch in der Strömungssensorik verwendet, weil über die Zeit bis der Wärmepuls den Detektor erreicht, zusätzliche Informationen über die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids gewonnen werden können [104].

Aufgrund der einfacheren Anordnung verwenden viele Verfahren ein einzelnes Element, welches gleichzeitig als Sensor und als Detektor dient [93, 95]. Um die Genauigkeit der Anordnung zu verbessern kann die Phasenverschiebung digitalisiert werden [105, 106]. Mit solchen Verfahren sind sehr schnelle Messungen im Sub-Millisekundenbereich möglich [107]. Über die zeitliche Integration über eine gewisse Anzahl von Pulsen sind sogar höhere Genauigkeiten als bei stationären Verfahren erreichbar [108]. Mit einer gewissen Pulsdauer, welche von den thermischen Eigenschaften des Sensors abhängig ist, stellt sich bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen und unveränderter Gaszusammensetzung ein thermisches Gleichgewicht ein [107]. Aus einer verlängerten zeitlichen Betrachtung des gepulsten Betriebs ergibt sich somit ein quasi-statischer Betrieb mit einem konstanten Strom [109].

3 ω -Methode

Eine weitere Form des transienten Betriebs ist die 3 ω -Methode. Die Ursprünge dieses Verfahrens liegen in der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung von dünnen, dielektrischen

Schichten, z.B. in der Halbleiterindustrie [110]. Betrachtet man ein Fluid, welches sich vollständig in Ruhe befindet, so kann man dieses näherungsweise wie einen Festkörper betrachten und die 3ω -Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Fluids benutzen. Das Heizelement wird dazu mit einem periodischen Stromsignal der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ beaufschlagt:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

Das Heizelement kann als Mikro- [90, 89] oder Nanodraht [111], als freitragende Brücke [112, 113] oder als Dünnschichtstruktur [114] auf einem Trägersubstrat ausgeführt sein. Jede Halbwelle des periodischen Stromsignals bewirkt dabei einen positiven Leistungseintrag und somit eine Temperaturänderung, welche der doppelten Frequenz 2ω folgt. Somit ändert sich auch der Widerstand mit 2ω :

$$R(t) = R_0 + \Delta R \cdot \cos(2\omega t + \phi) \quad (2.4)$$

Auch hier tritt wiederum eine Phasenverschiebung ϕ aufgrund der thermischen Trägheit des Heizelements bzw. des umgebenden Fluids auf. Bestimmt man die Spannung, welche über dem Heizelement abfällt, so erhält man einen Anteil der Spannung, welcher die dritte Harmonische der Grundfrequenz enthält:

$$U(t) = R(t) \cdot I(t) = \dots = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta R I_0}{2} \cdot [\cos(3\omega t + \phi) + \cos(\omega t + \phi)] \quad (2.5)$$

Die genaue Rechnung ist dem Anhang (s. Kap. C) zu entnehmen. Die Amplitude dieser 3ω -Spannung ist nicht abhängig vom Grundwiderstand R_0 , sondern lediglich proportional zur Amplitude der Temperaturoszillation ΔR und damit ein Maß für die thermischen Eigenschaften und somit für die Gaszusammensetzung des Fluids. Da diese 3ω -Komponente der Spannung jedoch um ein Vielfaches kleiner ist, als die 1ω -Komponente, muss sie im Anschluss gefiltert und verstärkt werden, was in den meisten Fällen eine umfangreiche Messumgebung erfordert. Dieses Verfahren wurde erst vor wenigen Jahren zum ersten Mal für die Gassensorik angewandt und die Anzahl an wissenschaftlichen Arbeiten darüber ist begrenzt.

2.5. Ziele der Arbeit

In den vorherigen Abschnitten wurden alle gängigen Verfahren der Wasserstoffdetektion vorgestellt. Spezieller Fokus wurde dabei auf das thermische Prinzip gelegt. Jedes dieser Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Wirkmechanismen auf, jedes Verfahren besitzt aber auch einige Nachteile, welche die Applikation dieses Prinzips als Wasserstoffsensoren im Automobilbereich erschweren. Hübner *u.a.* haben daher eine Tabelle mit den Vor- und Nachteilen der zuvor vorgestellten Verfahren erstellt. Diese Übersicht ist zusammengefasst in Tab. 2.1 dargestellt.

Verfahren	Chemische Verfahren			Resistive Verfahren
	Elektrochemisch	Katalytisch		
Vorteile	Geringe Leistungsaufnahme Hohe Sensitivität	Großer Temperaturbereich Robustheit, Langlebigkeit		Hohe Sensitivität
Nachteile	Lange Ansprechzeiten Querempfindlichkeiten	Hoher Leistungsverbrauch Anfällig für Vergiftung		Kleiner Messbereich Lange Ansprechzeiten

Verfahren	Mechanische Verfahren			Thermische Verfahren
	Optisch	Mechanisch	Akustisch	
Vorteile	Großer Messbereich	Hohe Sensitivität		Großer Messbereich Geringe Ansprechzeit und Leistungsaufnahme
Nachteile	Lange Ansprechzeit	Langzeitstabilität		Hohe Auflösungsgrenze

Tabelle 2.1.: Übersicht der zu Beginn von Kap. 2 dargestellten Verfahren zur Detektion von Wasserstoff (angelehnt an [20])

Darmadi *u.a.* berichten in ihrer Arbeit aus dem Jahr 2020, dass zu diesem Zeitpunkt kein einziger Wasserstoffsensoren auf dem Markt existierte, der die Anforderungen des Department of Energy (DoE) der Vereinigten Staaten bedienen kann [42], welche sich im Wesentlichen mit den Ansprüchen der Europäischen Kommission und denjenigen des BAM (siehe Tab. 1.1) decken.

Hinsichtlich der Abwägungen von Vor- und Nachteilen stellen thermische Sensoren nach Tab. 2.1 einen vielversprechenden Ansatz dar, um die Anforderungen an einen Wasserstoffsensoren für den Automobilbereich zu adressieren. Bisher gibt es nur wenige wissenschaftliche Arbeiten zu thermischen Sensoren zur Wasserstoffdetektion im Kontext dieser spezifischen Kriterien. Aufgrund der gefährlichen Handhabung von Wasserstoff weichen viele Arbeitsgruppen auf Helium aus, welches eine ähnlich hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Ergänzende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, dass sich die Performance der Sensoren im Fall von Helium speziell in der Hinsicht auf Auflösung und Sensitivität signifikant von Wasserstoff unterscheidet [115]. Es können also nur bedingt Aussagen über einen Wasserstoffsensoren getroffen werden, wenn diese – so wie bei einer vielzitierten Arbeit von Simon und Arndt [21] – nur auf der Basis von Messungen mit Helium getroffen werden. Eine Marktübersicht von Boon-Brett *u.a.* beschreibt lediglich vier kommerziell erhältliche thermische Wasserstoffsensoren [22] – in vielen Übersichtsarbeiten zu Wasserstoffsensoren werden thermische Sensoren erst gar nicht erwähnt [76, 116, 117, 118].

In dieser Arbeit sollen daher thermische Verfahren für die Detektion von Wasserstoff und deren Eignung als Sensorprinzip im Automobilbereich untersucht werden. Aufgrund

der erwarteten höheren Genauigkeit und geringeren Ansprechzeit sollen dafür nur transiente Verfahren, nämlich der gepulste Betrieb und der Betrieb mit der 3ω -Methode, berücksichtigt werden. Beide Verfahren sollen an zwei verschiedenen miniaturisierten Wärmeleitfähigkeitssensoren untersucht werden. Einerseits wird dabei ein MEMS-Chip betrachtet, welcher im Reinraum der OTH Regensburg konzipiert und realisiert wurde; andererseits wird ein Mikrodrahtsensor verwendet, welcher ohne die Prozesse der Halbleiterfertigung herstellbar ist. Diese Geometrien wurden gezielt ausgewählt, um mithilfe von eindimensionalen (MEMS-Chip) und zylindersymmetrischen (Mikrodrahtsensor) Modellen analytische Betrachtungen durchzuführen um die erwarteten Messergebnisse vorherzusagen zu können. Für beide Verfahren wird eine Betriebs- und Messumgebung entwickelt, welche für beide Sensoren anwendbar ist. Zusätzlich sollen die Messergebnisse durch ein numerisches Modell gestützt werden, welches mit dem FEM-Simulationsprogramm COMSOL Multiphysics erstellt und berechnet wird.

Die Messergebnisse beider Sensoren sowie beider Betriebsmodi werden anschließend untereinander verglichen, um Einflussparameter für die Performance im Hinblick auf die in Tab. 1.1 definierten Anforderungen zu identifizieren. Mithilfe der Messergebnisse soll schließlich eine Aussage getroffen werden, inwiefern und unter welchen Voraussetzungen diese Anforderungen von thermischen Sensoren bedient werden können.

3. Wärmetransport in Gasen

Wärmeenergie wird grundsätzlich immer dann transportiert, wenn in einem Medium ein Temperaturgradient herrscht. Im einfachsten Fall kann dieser Temperaturgradient in einem Material betrachtet werden, welches von zwei unendlich ausgedehnten, planparallelen Platten verschiedener Temperatur eingeschlossen wird. Wie schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt, befindet sich davon eine Platte auf einer erhöhten Temperatur T_1 , die andere Platte befindet sich auf Umgebungstemperatur T_0 . Bezogen auf das Schema dieser beiden Platten findet also gemäß des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik eine Energie- bzw. Temperaturübertragung in Richtung der kälteren Platte statt. Dieser Energietransport lässt sich mit einer Wärmemenge bzw. -energie Q assoziieren. Die zeitliche Ableitung \dot{Q} dieser Wärmeenergie wird als Wärmestrom bezeichnet. Das Funktionsprinzip thermischer Gassensoren basiert auf den unterschiedlichen Wärmetransporteigenschaften verschiedener Gase bzw. Gasgemische. Daher soll zunächst ein Überblick über die verschiedenen Arten von Wärmetransport in Gasen und weitere in diesem Zusammenhang wichtige Größen gegeben werden. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen drei Arten des Wärmetransports: Wärmetransport durch Strahlung, durch Konvektion und durch Wärmeleitung.

3.1. Wärmestrahlung

Bei Wärmetransport in Form von elektromagnetischer Strahlung ist im Gegensatz zur Konvektion und Wärmeleitung kein Medium für die Übertragung notwendig. Die Fä-

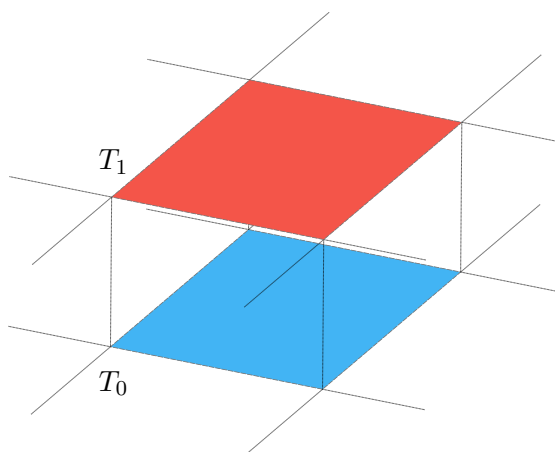


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung von zwei unendlich ausgedehnten Platten, welche sich auf unterschiedlichen Temperaturen T_0 und T_1 befinden.

higkeit eines Körpers bei einer bestimmten Temperatur Strahlung auszusenden wird über den Emissionskoeffizient ϵ klassifiziert. Dieser ist eine dimensionslose Konstante, die einen Wert zwischen 0 und 1 annimmt. Als Referenz mit einem Emissionskoeffizienten von $\epsilon = 1$ dient ein idealer schwarzer Strahler, der alle auftreffenden Strahlen absorbiert bzw. emittiert. Um die Intensität, die der schwarze Strahler in den Halbraum abstrahlt, abhängig von der Strahlungsfrequenz ν zu bestimmen, wird das Plancksche Strahlungsgesetz herangezogen [119]:

$$I_{\nu,T} = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (3.1)$$

Dieses beschreibt die spektrale Intensität pro Einheitsfläche des strahlenden Körpers [119]. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und k_B die Boltzmann-Konstante. Integriert man die Intensität über alle Frequenzen, so erhält man die Wärmestromdichte der elektromagnetischen Strahlung [120], welche für einen idealen schwarzen Strahler mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz übereinstimmt [121]:

$$j_{\text{th,S}} = \int_{\nu=0}^{\infty} I_{\nu,T} d\nu = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} \cdot (T_1 - T_0)^4 \quad (3.2)$$

Die Multiplikation mit einer Fläche A unter Einbeziehung des Emissionskoeffizienten ϵ für nicht schwarze Körper führt schließlich zum Wärmestrom der elektromagnetischen Strahlung:

$$\dot{Q}_S = \epsilon \sigma A \cdot (T_1^4 - T_0^4) \quad (3.3)$$

Die Konstanten in Gl. 3.2 können unter einer neuen Konstante zusammengefasst werden. Diese wird als Stefan-Boltzmann-Konstante σ bezeichnet. Wie zu erkennen ist, geht die Temperaturdifferenz mit der vierten Potenz in den Wärmefluss ein, was den Einfluss der Strahlung besonders bei großen Temperaturdifferenzen spürbar macht. In früheren Untersuchungen, welche mit einem thermischen Sensor ähnlicher Bauart und nahezu gleicher Fläche A durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass bei einer Temperaturdifferenz von weniger als 80°C der Wärmestrom über Strahlung vernachlässigbar ist [98]. Lotfi *u.a.* beschreiben sogar einen unerheblichen Einfluss der Strahlung bei Temperaturen kleiner 700 K [122]. In der vorliegenden Arbeit sollen daher möglichst geringe Temperaturdifferenzen verwendet werden, um den Einfluss der Strahlung zu minimieren und die Effekte so gut es geht auf die Wärmeleitung eingrenzen zu können. Dies kommt weiterhin einer geringen Leistungsaufnahme entgegen, begrenzt allerdings Sensitivität und Auflösungsgrenze [89].

3.2. Konvektion

In Gasen und Flüssigkeiten können sich Atome bzw. Moleküle unabhängig voneinander frei bewegen. Dies hat zur Folge, dass man in Fluiden einen weiteren Mechanismus des Wärmetransports beobachten kann, die Konvektion. Diese setzt sich aus zwei Mechanismen zusammen: dem Wärme- bzw. Energietransport durch zufällige molekulare Bewegung von Teilchen und der makroskopischen Bewegung des Fluids. Diese beiden Arten sind auch bekannt unter natürlicher bzw. freier und erzwungener Konvektion. Freie Konvektion entsteht dabei in der Regel durch Temperatur- und damit verbundene Dichteunterschiede im Medium; erzwungene Konvektion wird meist durch einen äußeren Druckunterschied und somit eine Strömung hervorgerufen.

Freie Konvektion

Freie Konvektion wird durch statische Auftriebskräfte ausgelöst, welche aufgrund eines Dichtegradienten entgegengesetzt zur Erdanziehungskraft entstehen. Der Dichtegradient wiederum resultiert aus einem zuvor entstandenen Temperaturgradienten. Durch das Aufsteigen von wärmeren Fluidschichten strömen kalte Schichten nach und eine Zirkulationsbewegung entsteht. Im Allgemeinen kann man den Wärmestrom, den eine beheizte Fläche A mit der Temperatur T_1 und das Fluid mit der Temperatur T_0 austauschen beschreiben durch

$$\dot{Q}_K = \tilde{h} \cdot A (T_1 - T_0) \quad (3.4)$$

Mit der Temperaturdifferenz bzw. dem Temperaturgradienten steigt also auch der Einfluss der natürlichen Konvektion auf das Sensorsignal, da mehr Wärmeverluste über Konvektion auftreten. Der Parameter \tilde{h} stellt in diesem Zusammenhang den Wärmeübergangskoeffizienten dar. Da sich in der Grenzschicht zwischen Wand und Fluid die Temperatur und somit die Dichte und Auftriebskraft der einzelnen Fluidschichten stetig ändern, ist es extrem schwierig eine korrekte Wärmeübergangszahl für eine rein natürliche Konvektion analytisch herzuleiten [120]. Aus diesem Grund ist es für den Betrieb eines thermischen Sensors wichtig, Effekte aufgrund von natürlicher Konvektion effektiv zu verhindern. Dies kann dadurch erreicht werden, dass das Kontrollvolumen für das Analysegas möglichst klein gehalten wird, indem z.B. die Distanz d zwischen den beiden Platten¹ reduziert wird [123]. Dadurch kann die molekulare Bewegung reduziert und die Ausbildung einer Zirkulationsbewegung erschwert werden.

Erzwungene Konvektion

Bei erzwungener Konvektion findet der Wärmeübertrag durch eine Strömung statt, welche durch eine externe Druckdifferenz induziert wird. Anders als bei freier Konvektion kann dieser Wärmeabtrag nicht durch ein kleines Kontrollvolumen minimiert werden.

¹Dies entspricht in der realen Ausführung der Distanz zwischen Sensorelement und Gehäuse bzw. Chipboden

Vielmehr ist dafür zu sorgen, dass das Sensorelement nicht direkt der Strömung ausgesetzt ist. Dies kann unter anderem durch die Verwendung einer mechanischen Abdeckung mit Diffusionsmembran erreicht werden [93, 115]. In anderen sehr ähnlichen Ausführungen eines thermischen Sensors kann der Wärmeabtrag über erzwungene Konvektion dazu genutzt werden, um die Strömungsgeschwindigkeit oder Wandschubspannung zu bestimmen [124, 125, 126]. Dazu wird der Wärmeübergangskoeffizient relevant. Dieser hängt neben der Wärmeleitfähigkeit des Fluids von fluidmechanischen Größen ab [127, 128]:

$$\tilde{h} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot Nu \quad (3.5)$$

δ beschreibt den Durchmesser bzw. die Dicke eines umströmten Objekts, z.B. eines Zylinders. Die Größe Nu bezeichnet die Nusselt-Zahl, welche von der Prandl-Nummer und der Reynoldszahl abhängt, welche wiederum mit der Strömungsgeschwindigkeit in Beziehung steht [129]. Zhao *u.a.* haben gezeigt, dass das Signal eines thermischen Gassensors für die Charakterisierung von Gasgemischen bis zu einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst wird. In der vorliegenden Arbeit finden die meisten Messungen im statischen Umfeld statt und nur wenige Messungen, bei denen ein schneller Wechsel der Gaskonzentration nötig ist, werden bei geringer Strömungsrate durchgeführt. Daher wird auf die erzwungene Konvektion hier nicht näher eingegangen.

3.3. Wärmeleitung

Im statischen Fall, also im Fall eines Festkörpers oder eines sich völlig in Ruhe befindlichen Fluids, ist der letzte auftretende Prozess die Wärmeleitung. Ausgehend vom Modell der unendlich ausgedehnten Platten (s. Abb. 3.1) kann man die Temperatur an jedem beliebigen Punkt zwischen den beiden Platten mit der Energie der Atome bzw. Moleküle in unmittelbarer Umgebung zu diesem Punkt in Verbindung bringen. Diese Energie ist beispielsweise beim Gas verknüpft mit der Translationsbewegung, sowie den internen Rotations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle [130]. Stoßen diese Moleküle mit benachbarten Molekülen, wird Energie von energiereichen warmen auf energieärmere kalte Moleküle übertragen.

Bezogen auf eine definierte Fläche A , auf die der Richtungsvektor des Wärmetransports senkrecht steht, und basierend auf der empirischen Beobachtung, dass der Wärmestrom proportional zur Änderung der Temperatur T zwischen den beiden Platten ist, lässt sich der Wärmestrom in die jeweiligen Raumrichtungen x , y und z durch das Fourier'sche Gesetz darstellen:

$$\dot{Q}_x = -\lambda dy dz \frac{\partial T}{\partial x} \quad \dot{Q}_y = -\lambda dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \quad \dot{Q}_z = -\lambda dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.6)$$

Die Fläche A wird hier durch die jeweilige Kontrollfläche senkrecht zur Wärmetranspor-

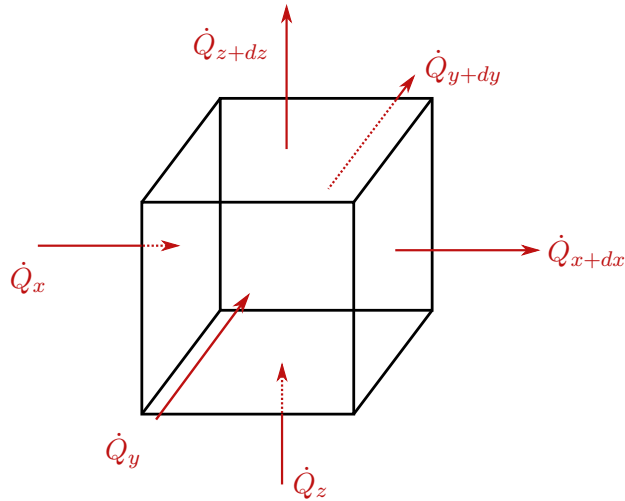


Abbildung 3.2.: Infinitesimales Volumenelement in kartesischen Koordinaten

trichtung ($dx dy$, $dx dz$ bzw. $dy dz$) ausgedrückt. Teilt man jede dieser Gleichungen noch durch die entsprechende Fläche, auf welche die Richtung des Wärmetransports senkrecht steht, erhält man die Fourier'schen Gesetze aufgelöst nach der Wärmestromdichte j_{th} , welche den Wärmestrom auf die jeweilige Fläche A normiert:

$$j_{th,x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad j_{th,y} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \quad j_{th,z} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.7)$$

Die Größe λ beschreibt einen temperaturabhängigen Materialparameter, welcher als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird. Das Minuszeichen resultiert daher, dass Wärme immer in Richtung der niedrigeren Temperatur transportiert wird.

Da in den meisten Fällen jedoch nicht nur Wärmetransportvorgänge im eindimensionalen Sinn betrachtet werden müssen, empfiehlt es sich ein komplexeres Modell aufzustellen, durch welches die Wärmeleitung in mehreren Dimensionen gleichzeitig untersucht werden kann und Wärmequellen bzw. -senken mit einbezogen werden können. Hierfür wird statt der Fläche A ein infinitesimales Volumenelement mit den Kantenlängen dx , dy und dz herangezogen, welches schematisch in Abb. 3.2 dargestellt ist. Die Wärmeströme an den Kontrollflächen x , y und z werden mit \dot{Q}_x , \dot{Q}_y und \dot{Q}_z bezeichnet. Die Wärmeströme an den gegenüberliegenden Flächen ergeben sich aus einer Taylorentwicklung, bei der Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können [130]:

$$\dot{Q}_{x+dx} = \dot{Q}_x + \frac{\partial \dot{Q}_x}{\partial x} dx \quad \dot{Q}_{y+dy} = \dot{Q}_y + \frac{\partial \dot{Q}_y}{\partial y} dy \quad \dot{Q}_{z+dz} = \dot{Q}_z + \frac{\partial \dot{Q}_z}{\partial z} dz \quad (3.8)$$

Um eine Energiegleichung aufstellen zu können, müssen neben den Zu- und Abflüssen von Wärme auch Wärmequellen bzw. Wärmesenken im Kontrollvolumen betrachtet werden. Diese Erscheinungen stellen Randbedingungen dar und werden daher als \dot{E}_R bezeichnet:

$$\dot{E}_R = \dot{Q}_V dx dy dz \quad (3.9)$$

Ist dieser Term positiv, so liegt eine Wärmequelle vor. Mit negativem Vorzeichen wird eine Wärmesenke dargestellt. \dot{Q}_V beschreibt den erzeugten bzw. ausgelöschten Wärmefluss pro Einheitsvolumen. Liegt keine derartige Randbedingung vor wird $\dot{Q}_V = 0$. Zusätzlich verbleibt ein Teil der Energie im Volumenelement, welcher durch die Wärmekapazität C pro Volumenelement dargestellt wird. Bezieht man die Stoffeigenschaften mit ein, kann man C durch $c_p \cdot m$ ersetzen. Hier stellt m die Masse des Volumenelements dar, c_p wird als spezifische Wärmekapazität definiert und beschreibt die Fähigkeit eines Mediums Energie zu speichern. Die gespeicherte Energie \dot{E}_S , welche sich mit der Zeit t ändert, kann somit durch

$$\dot{E}_S = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (3.10)$$

ausgedrückt werden, wobei ρ die Dichte des Mediums ist. Aus allen dargestellten Energieformen ergibt sich somit die Bilanzgleichung:

$$\dot{Q}_n + \dot{E}_R - \dot{Q}_{n+dn} = \dot{E}_S \quad (3.11)$$

wobei \dot{Q}_n und \dot{Q}_{n+dn} die Summe der einzelnen zu- bzw. abfließenden Wärmeströme in die drei Raumrichtungen x , y und z beschreibt (s. Gl. 3.8). Setzt man die Gl. 3.8, 3.9 und 3.10 in Gl. 3.11 ein, so erhält man die Beziehung:

$$-\frac{\partial \dot{Q}_x}{\partial x} dx - \frac{\partial \dot{Q}_y}{\partial y} dy - \frac{\partial \dot{Q}_z}{\partial z} dz + \dot{Q}_V dx dy dz = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (3.12)$$

Kombiniert man Gl. 3.12 mit den Fourierschen Gleichungen aus Gl. 3.6 so erhält man die Wärmediffusionsgleichung in kartesischen Koordinaten:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q}_V = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.13)$$

Die Größen c_p , ρ und λ können zusammengefasst werden als:

$$D_{th} = \lambda / \rho c_p \quad (3.14)$$

D_{th} ist definiert als Temperaturleitfähigkeit und veranschaulicht die zeitliche Änderung der räumlichen Temperaturverteilung. Die Wärmediffusionsgleichung kann somit in veränderter Form und aufgelöst nach der eingebrachten Wärmemenge geschrieben werden als:

$$\frac{\dot{Q}_V}{\lambda} = \frac{1}{D_{\text{th}}} \frac{\partial T}{\partial t} - \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (3.15)$$

Gl. 3.13 bzw. 3.15 stellt eine Möglichkeit dar, die Temperaturverteilung an jedem beliebigen Punkt eines Mediums zu bestimmen, welches an seinen Grenzen durch verschiedene Randbedingungen beeinflusst wird [130].

3.4. Wichtige thermische Kenngrößen

Die Wärmediffusionsgleichung (Gl. 3.15) beinhaltet die charakteristischen thermischen Größen von welchen die Temperaturverteilung im jeweiligen Medium abhängt. Neben der Wärmeleitfähigkeit λ sind dies die Dichte ρ sowie die spezifische Wärmekapazität c_p des Gases. Diese drei Größen können zur Temperaturleitfähigkeit D_{th} (s. Gl. 3.14) zusammengefasst werden. Die Stoffwerte für reine Gase können in jedem thermodynamischen Übersichtswerk nachgeschlagen werden. Im Folgenden soll das Temperaturverhalten und Zustandekommen dieser Größen für Gasgemische beleuchtet werden. Dies dient der Ermittlung der jeweiligen Stoffwerte für konkrete Gasgemische im Zusammenhang mit den analytischen und numerischen Betrachtungen. Zusätzlich sollen andere physikalische Einflussgrößen auf die Thermodynamik von Gasen, wie der Umgebungsdruck oder der Einfluss von Luftfeuchtigkeit, betrachtet werden.

Wärmeleitfähigkeit

Wärmeleitung ist gleichbedeutend mit einem Energieübertrag von energiereichen auf energiearme Moleküle oder Teilchen durch Kollisionen zwischen den einzelnen Partikeln [130]. Die individuelle Energie der Partikel setzt sich dabei aus der Translationsbewegung und der internen Rotations- bzw. Vibrationsbewegung zusammen. Das Material als Ganzes bleibt dabei gänzlich unbewegt. Nach den Fourier'schen Gesetzen ist dieser durch den Diffusionsprozess entstehende Wärmefluss proportional zu einer Materialkonstanten, der Wärmeleitfähigkeit. Basierend auf der kinetischen Gastheorie kann die Wärmeleitfähigkeit von Gasen folgendermaßen angenähert werden [131]:

$$\lambda \approx \frac{1}{3} c_p \rho \bar{v} \Lambda \quad (3.16)$$

Dort bezeichnet \bar{v} die mittlere molekulare Geschwindigkeit und Λ die mittlere freie Weglänge. Diese ist umgekehrt proportional zum Durchmesser der Teilchen. Dies erklärt unter anderem die Tatsache, dass leichte bzw. kleine Moleküle wie H_2 eine größere Wärmeleitfähigkeit haben als schwere bzw. große Moleküle wie z.B. O_2 , N_2 oder CO_2 . Bezüglich der Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen gibt es eine Reihe von verschiedenen Ansätzen und Formeln [132]. Die beste Annäherung liefert dabei die von Wassiljeva aufgestellte Formel [133] bzw. die daraus abgeleitete Mischregel von Mason und Saxena

[134]:

$$\lambda_{\text{mix}} = \sum_i \frac{\lambda_i}{1 + \sum_k G_{ik} \frac{x_k}{x_i}} \quad (3.17)$$

Der Korrekturfaktor G_{ik} ergibt sich aus den dynamischen Viskositäten und molaren Massen der einzelnen Bestandteile [135]. Mithilfe von Gl. 3.17 ist es möglich, die Wärmeleitfähigkeit eines ternären Gasgemischs bestehend aus N_2 und O_2 (zusammengefasst als synthetische Luft) und H_2 zu berechnen. Neben den Einflüssen der einzelnen Gase hängt die Wärmeleitfähigkeit aber auch stark von der Temperatur ab und steigt mit dieser an. Dieser Anstieg kann über ein Polynom 4. Grades angenähert werden [39, 93, 135]:

$$\lambda_{\text{mix}}(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad (3.18)$$

Die Wärmeleitfähigkeiten der Reingase bei bestimmten Temperaturen können einem Tabellenwerk, wie dem VDI Wärmetlas [135] oder der Matlab-Bibliothek CoolProp entnommen werden, um daraus die Wärmeleitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen zu bestimmen. Die Parameter A bis E können anschließend über eine Fitfunktion extrahiert werden um die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches bei den entsprechenden Temperaturen zu ermitteln.

Dichte

Die Dichte ρ eines homogenen Materials wird bekanntermaßen durch den Quotienten aus dessen Masse und Volumen bestimmt [119]. Sie wird dabei durch die Mikro- bzw. Makrostruktur des Materials vorgegeben. Festkörper, welche in der Regel hohe Packungsdichten und Atommassen aufweisen, haben eine hohe Dichte im Vergleich zu Gasen, welche mit einer geringen Packungsdichte aus weniger schweren Atomen zusammengesetzt sind. Die Dichte eines Gases kann bis zu Drücken von etwa 5 bar näherungsweise durch die ideale Gasgleichung beschrieben werden [135]:

$$\rho = \frac{p}{R_S \cdot T} \quad \text{mit} \quad R_S = \frac{R_G}{M} \quad (3.19)$$

Hier beschreibt p den Druck und R_S die spezifische Gaskonstante, welche aus dem Verhältnis der universellen Gaskonstante R_G und der molaren Masse M gebildet wird. Für eine Mischung idealer Gase mit den Volumenanteilen ϕ_k werden die Gasgesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac angewandt [39]. In Kombination mit dem Dalton'schen Gesetz (s. Gl 3.22), welches die Beziehung zwischen den Partialdrücken der einzelnen Gase und dem Gesamtdruck angibt, ergibt sich folgende Formel für die Dichte eines

Gasgemisches [119, 136]:

$$\rho_{\text{mix}} = \sum_k \phi_k \cdot \rho_k = \sum_k \frac{\phi_k \cdot p_k}{R_{S_k} \cdot T} \quad (3.20)$$

Über diese Beziehung kann aus den Dichten von reinen Gasen, welche wieder dem VDI Wärmeatlas entnommen werden können, die Dichte von Gasgemischen aus synthetischer Luft und Wasserstoff berechnet werden. Gemäß Gl. 3.19 sinkt die Dichte von Gasen mit steigender Temperatur, da die Beweglichkeit der Moleküle erhöht wird. Dies gilt natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen, in denen beispielsweise kein Phasenübergang stattfindet. Für den Temperaturbereich von -40 bis 85 °C ist dies für das betrachtete Gasgemisch erfüllt und so kann die Dichte eines Gasgemisches ähnlich wie die Wärmeleitfähigkeit mit einem Polynom 4. Grades angenähert werden.

Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische (isobare) Wärmekapazität ist eine Materialkonstante, welche die Fähigkeit eines Mediums angibt, Energie in Form von Wärme zu speichern. Der Wert von c_p stellt dabei die Energiemenge dar, welche nötig ist um ein Kilogramm des Mediums um ein Kelvin zu erwärmen. Hierbei wird vom isobaren Fall ausgegangen. Die Energie der Moleküle setzt sich dabei zum Einen aus kinetischer Energie und Rotationsbewegungen zusammen; diese Anteile sind temperaturunabhängig. Zum Anderen bringen Schwingungsbewegungen eine Temperaturabhängigkeit mit sich. Bei atomaren Gasen, welche nicht in Form eines Moleküls vorliegen (z.B. Helium), ist der Rotations- und Schwingungsanteil gleich Null. Daher ist c_p für diese Art von Gasen nicht temperaturabhängig. Bei molekularen Gasen ist die Wärmekapazität bei sehr geringen Temperaturen kleiner -100 °C zunächst auch konstant, bis ab einer gewissen Temperatur der Schwingungsanteil zunimmt, bis die Molekülschwingungen voll ausgeprägt sind [119, 130, 135]. Diese Annahmen gehen wie zuvor von einem idealen Gas aus, bei dem bis auf elastischen Stöße untereinander keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen auftritt. Die Temperaturabhängigkeit für Temperaturen größer -100 °C lässt sich auch hier mit einem Polynom 4. Grades annähern. Um die spezifische Wärmekapazität eines Gasgemisches zu erhalten, muss lediglich die Summe der Produkte der jeweiligen spezifischen Wärmekapazitäten und molaren Anteile gebildet werden:

$$c_{p,\text{mix}} = \sum_j x_j c_{p,j} \quad (3.21)$$

Das Produkt ρc_p aus Dichte und spezifischer Wärmekapazität wird als volumetrische Wärmekapazität bezeichnet.

Temperaturleitfähigkeit

Wie in Gl. 3.15 zu sehen ist, kann die Temperaturverteilung in Abhängigkeit von Ort und Zeit über die Kenntnis der drei zuvor besprochenen Größen λ , ρ und c_p bestimmt werden. In Abwesenheit eines Quellterms \dot{Q}_V kann dieselbe Gleichung in Abhängigkeit von nur einer Variablen dargestellt werden, welche die anderen drei thermischen Kenngrößen beinhaltet. Die Rede ist von der Temperaturleitfähigkeit D_{th} , welche nach Gl. 3.14 als Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und volumetrischer Wärmekapazität definiert ist. Die Temperaturleitfähigkeit beschreibt also das Verhältnis der Wärmeleitung und Wärmespeicherung eines Materials und gibt somit an, wie schnell ein Temperaturengleich in einem Medium stattfinden kann [119, 130]. D_{th} ist auch unter dem Namen Temperaturleitzahl bzw. thermische Diffusionskonstante geläufig.

Luftfeuchtigkeit

Die Begriff der Luftfeuchtigkeit gibt im Allgemeinen die Existenz von Wasser in gasförmiger Form an. Die Angabe der Menge des Wasserdampfes kann in absoluter oder relativer Form erfolgen. In relativer Form nimmt der Volumenanteil von Wasserdampf in einem Gasgemisch wie Luft einen Wert zwischen 0 und 5 % an [39]. Um eine Angabe über die relative Feuchtigkeit eines Gasgemischs machen zu können, muss der Gesamtdruck p_{Ges} dieses Gasgemischs betrachtet werden. Dieser setzt sich aus dem Druck des (trockenen) Gasgemischs p_t und dem Sättigungsdampfdruck p_S zusammen. Beide Größen hängen von der Temperatur T ab und werden durch das Gesetz von Dalton beschrieben:

$$p_{Ges} = p_S + p_t \quad (3.22)$$

Der Sättigungsdampfdruck p_S beschreibt den Druck, welcher bei einer bestimmten Temperatur T maximal auftreten kann. Der Sättigungsdampfdruck p_S ist selbst stark temperaturabhängig und wird durch die Magnus-Formel beschrieben:

$$p_S(T) = a \cdot e^{\frac{\beta T}{\alpha + T}} \quad (3.23)$$

Die relative Feuchtigkeit f_{rel} wird nun durch das Verhältnis aus tatsächlichem Dampfdruck p_0 und Sättigungsdampfdruck p_S beschrieben:

$$f_{rel} = \frac{p_0}{p_S} \quad (3.24)$$

Alternativ kann f_{rel} auch aus dem Verhältnis von tatsächlicher und gesättigter Feuchtigkeit bestimmt werden. Beide Größen ergeben sich aus dem Verhältnis der Masse des Wasserdampfes m in einem bestimmten Volumen V . Sind tatsächlicher Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck bzw. tatsächliche und gesättigte Feuchtigkeit exakt gleich ergibt

sich eine relative Feuchte von 100 %.

Luftdruck

Der Druck ist definiert als das Verhältnis einer Kraft F und einer Fläche A , auf welche die Kraft senkrecht wirkt. Geht man vereinfacht von einem Gas in einem quaderförmigen Volumen (ähnlich zu Abb. 3.2) aus, welches elastisch mit den sechs Wänden der jeweiligen Fläche A des Volumens stößt, so ergibt sich die Anzahl der Stöße N aus der Teilchendichte n :

$$N = \frac{1}{6} n A \bar{v} dt \quad (3.25)$$

Bei jedem Stoß wird dabei der Impuls $p_i = 2m\bar{v}$ übertragen. m bezeichnet hier die Masse. Aus der zeitlichen Betrachtung des Impulses ergibt sich die Kraft, welche direkt auf die Flächen A wirkt. Daraus kann der Druck p abgeleitet werden [39]:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{p_i \cdot N}{A} = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 \quad (3.26)$$

Mit $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ ergibt sich die Zustandsgleichung des idealen Gasgesetzes (s. Gl. 3.19) [137]. Der Druck hängt also lediglich von der Teilchendichte n und von der mittleren molekularen Geschwindigkeit \bar{v} ab, welche wiederum von der Temperatur des Gases abhängt.

Speziell die Wärmeleitfähigkeit, aber auch andere thermischen Größen wie die Dichte sind in gewissen Umgebungsdruckbereichen stark druckabhängig. Dieser Effekt wurde zuerst von Marcello Pirani untersucht und die nach ihm benannten Piranisensoren für die thermische Vakuummessung eingesetzt. Grundsätzlich wird die Abhängigkeit des Drucks dabei in zwei Bereiche aufgeteilt. Der untere Druckbereich, in welchem eine lineare Abhängigkeit zur Wärmeleitfähigkeit besteht, wird als molekularer Bereich bezeichnet. Die mittlere freie Weglänge ist hier sehr viel größer als der Abstand zwischen den Platten (s. Abb. 3.1) und der Wärmetransport findet über elastische Stöße der einzelnen Moleküle zwischen den beiden Platten statt. Die Wärmeleitfähigkeit ist also direkt proportional zu n . Im hohen Druckbereich spricht man hingegen von viskosem Transport, da die mittlere freie Weglänge sehr klein ist.

In früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe wurde das Prinzip des Piranisensors am Beispiel von mikrotechnologisch hergestellten Sensoren ausführlich analysiert und ein Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit im gesamten Druckbereich hergeleitet [98]:

$$\lambda = \frac{m c_p n \bar{v} \Lambda}{2} \cdot \frac{d}{d + 2\Lambda\left(\frac{2}{\alpha_T} - 1\right)} \quad (3.27)$$

α_T bezeichnet hier den thermischen Akkommodationskoeffizienten, welcher einen Kor-

rekturfaktor zwischen realem und idealem Wärmeübertrag darstellt. Bildet man den Grenzwert dieser Funktion für hohe Drücke ($\Lambda \rightarrow 0$) erhält man die Wärmeleitfähigkeit im viskosen Zustand:

$$\lambda_{\text{viskos}} = \lim_{\Lambda \rightarrow 0} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{m c_p \bar{v}}{\Phi^2} \quad (3.28)$$

Φ bezeichnet den gaskinetischen Stoßdurchmesser, welcher indirekt proportional zur mittleren freien Weglänge Λ ist. Für hohe Drücke ist die Wärmeleitfähigkeit also unabhängig von der Teilchendichte n , welche nach Gl. 3.26 proportional zum Druck p ist.

4. Analytische Betrachtungen

Mathematische Modelle eignen sich um komplexe physikalische Systeme vereinfacht zu beschreiben, indem die Berechnung von stationären oder dynamischen Vorgängen erleichtert wird. Dabei wird einerseits die Geometrie des Systems auf vereinfachte, wenn möglich symmetrische Strukturen heruntergebrochen und andererseits viele einzelne Komponenten zu gemittelten Parametern zusammengefasst, um das Modell effizient beschreiben zu können. Komplexe Differentialgleichungen können daher anschaulich dargestellt werden, was die Berechnungsdauer verringert und die einzelnen Vorgänge verständlicher macht.

4.1. Eindimensionale Näherungslösung

Bei einem mikromechanischen Membransensor steht der Richtungsvektor des Wärmetransports senkrecht zum Sensorelement; von dort kann die Wärme zum Chipboden oder zum Deckel des Sensors abtransportiert werden. Für die Beschreibung dieses Systems kann daher eine eindimensionale Näherungslösung herangezogen werden. Betrachtet man dieses System, in dem ein Temperaturgradient nur in eine Raumrichtung (im Folgenden als x bezeichnet) besteht, genauer, vereinfacht sich Gl. 3.15 zu:

$$\frac{\dot{Q}_V}{\lambda} = \frac{1}{D_{\text{th}}} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

Anhand dieser Geometrie soll der transiente Betrieb mit Strom- bzw. Wärmepulsen veranschaulicht werden. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man den Quellterm \dot{Q}_V nicht in der partiellen Differentialgleichung betrachtet. Da dieser Quellterm im vorliegenden Fall als orts- und zeitunabhängig¹ angenähert werden kann, lässt sich statt eines Quellterms eine konstante Wärmestromdichte j_{th} in die Randbedingungen integrieren, welche den Wärmeeintrag durch den Strompuls beschreibt. Für diesen Fall lautet die eindimensionale Wärmediffusionsgleichung dann:

$$D_{\text{th}} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.2)$$

Gl. 4.2 stellt eine partielle, homogene Differentialgleichung 2. Ordnung dar. Um eine spezielle Lösung dieser Gleichung zu erhalten, müssen Anfangs- und Randbedingungen definiert werden. Generell werden u.a. bei Wärmetransportproblemen zwei verschiedenen Arten von Randbedingungen unterschieden. Die Dirichlet-Randbedingung setzt eine

¹In einem bestimmten Zeitintervall vom Beginn des Pulses bei $t = 0$ bis zum Ende des Pulses.

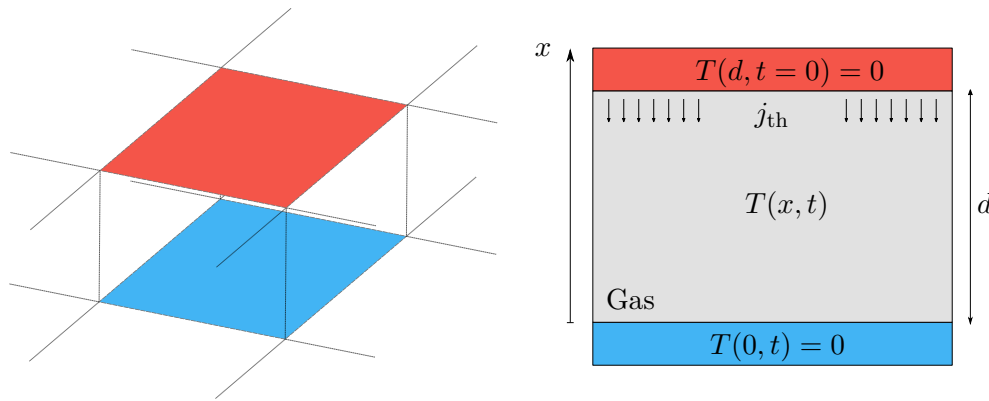


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung von zwei unendlich ausgedehnten Platten bei unterschiedlichen Temperaturen (vgl. Abb. 3.1). Basierend auf diesem Modell werden die Anfangsbedingungen eines eindimensionalen Problems definiert (s. rechte Seite).

festen Temperatur an einer bestimmten Position am Rand der Geometrie voraus. Diese feste Temperatur kann als Wärmequelle, oder auch als Wärmesenke definiert sein. Die Neumann-Randbedingung beschreibt indes eine bestimmte Wärmeflussdichte am Rand der Geometrie.

Für eine möglichst realitätsnahe aber doch mathematisch einfache Beschreibung des eindimensionalen Systems wird das Modell aus Kap. 3.3 (s. Abb. 4.1) herangezogen, welches ein Medium der Dicke d beschreibt, das von zwei Platten unterschiedlicher Temperatur begrenzt wird.

Am Ort $x = 0$ befindet sich die kältere Platte, am Ort $x = d$ befindet sich die Wärmequelle. Am Ort $x = 0$ wird daher eine Dirichlet-Randbedingung appliziert, die Temperatur wird dabei gleich Null gesetzt. Bei $x = d$ wird eine konstante Wärmeflussdichte j_{th} in negative x -Richtung eingepreßt und daher die Neumann-Randbedingung angewandt, welche sich wiederum aus den Fourierschen Gesetzen (Gl. 3.7) ableitet:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\dot{Q}}{A} = j_{\text{th}} \quad (4.3)$$

Das negative Vorzeichen aus Gl. 3.7 wird aufgrund der umgekehrten x -Richtung aufgehoben. Aus diesen Annahmen ergibt sich folgendes Randwertproblem:

$$T(x = 0, t) = 0 \quad (4.4)$$

$$\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}(x = d, t) = j_{\text{th}} \quad (4.5)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ soll die Temperatur $T = 0$ betragen, daher ergibt sich die Anfangsbedingung zu

$$T(x, t = 0) = 0 \quad (4.6)$$

Die Lösung von Gl. 4.2 kann mit Hilfe des Separationsansatzes erhalten werden. Hierfür wird nach dem Bernoulli Produktansatz eine Separation der Variablen x und t durchgeführt:

$$T(x, t) = f(x) \cdot g(t) \quad (4.7)$$

Die partielle Differentialgleichung kann somit wie folgt dargestellt werden

$$\begin{aligned} \dot{g}(t) \cdot f(x) &= D_{\text{th}} \cdot f''(x) \cdot g(t) \\ \frac{\dot{g}(t)}{g(t)} &= D_{\text{th}} \frac{f''(x)}{f(x)} \equiv \omega \end{aligned} \quad (4.8)$$

Mit den Superskripten $\dot{}$ bzw. \prime werden die Ableitungen nach der Zeit bzw. nach dem Ort bezeichnet. Ein doppeltes Superskript (z.B. $''$) steht folglich für die zweite Ableitung (z.B. hier nach dem Ort). ω stellt die Integrationskonstante dar. Weiterführend können nun zwei gewöhnliche homogene lineare Differentialgleichungen gebildet werden:

$$\dot{g}(t) = \omega \cdot g(t) \quad (4.9)$$

$$f''(x) = \frac{\omega}{D_{\text{th}}} \cdot f(x) \quad (4.10)$$

Für die homogene lineare Differentialgleichung 1. Ordnung nach der Zeit (4.9) ergibt sich folgende allgemeine Lösung:

$$g(t) = a \cdot e^{\omega t} \quad (4.11)$$

Für die homogene lineare Differentialgleichung 2. Ordnung nach dem Ort (4.10) ergibt sich wiederum:

$$f(x) = b_1 \cdot e^{kx} + b_2 \cdot e^{-kx} \quad (4.12)$$

Aus den Gl. 4.11 und 4.12 ergibt sich für die Temperatur in Abhängigkeit von Ort und Zeit folgende allgemeine Lösung mit den Integrationskonstanten a , b_1 und b_2 sowie ω . Des weiteren gilt $k = \sqrt{\frac{\omega}{D_{\text{th}}}}$:

$$T(x, t) = a \cdot e^{\omega t} \cdot (b_1 \cdot e^{kx} + b_2 \cdot e^{-kx}) = e^{\omega t} \cdot (c_1 \cdot e^{kx} + c_2 \cdot e^{-kx}) \quad (4.13)$$

In der zweiten Hälfte des Terms wurden die Konstanten a sowie b_1 und b_2 zu c_1 und c_2 zusammengefasst. Wenn man nun die Rand- und Anfangsbedingungen in Gleichung 4.13 einsetzt, erhält man keine eindeutigen Lösungen für die Konstanten ω , c_2 und c_3 . Die Temperatur muss also in eine neue Temperaturfunktion umgeschrieben werden, so dass aus einem inhomogenen Randwertproblem ein homogenes Randwertproblem wird, und die Inhomogenität in die Anfangsbedingung verschoben wird. Um diese Transformation zu erreichen, muss zunächst nach dem stationären Endzustand gesucht werden. Dieser ergibt sich für $t \rightarrow \infty$:

$$T_{\text{st}} = T(x, t \rightarrow \infty) \quad (4.14)$$

Es wird nun eine neue Temperatur \tilde{T} eingeführt, welche für alle $t \rightarrow \infty$ gleich null ist und somit der Subtraktion aus stationärem Endzustand und allgemeiner Lösung entspricht:

$$\tilde{T}(x, t) = T_{\text{st}}(x, t) - T(x, t) \quad (4.15)$$

Durch die Umkehrung dieser Gleichung nach T kann somit ein Zustand beschrieben werden, in welchem das reale Sättigungsniveau der Temperatur T im stationären Zustand korrekt abgebildet wird, indem wiederum \tilde{T} von T_{st} subtrahiert wird. Folglich lautet der stationäre Endzustand für die neue Funktion:

$$\tilde{T}(x, t \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.16)$$

Dies hat zur Folge, dass auch die Anfangs- und Randbedingungen neu definiert werden müssen. Für die Neudefinition der Anfangsbedingungen muss zunächst wieder der stationäre Endzustand der realen Temperatur betrachtet werden. Für diesen Fall ergibt sich ein lineares Temperaturprofil zwischen den beiden Platten, da das Medium zwischen diesen von einer konstanten Wärmestromdichte j_{th} durchflossen wird und nach einer gewissen Zeit von einem homogenen Gradienten ausgegangen werden kann:

$$\begin{aligned} \lambda \cdot T'_{\text{st}}(x, t) &= j_{\text{th}} \\ T_{\text{st}}(x, t) &= \int_0^x \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} dx \\ T_{\text{st}}(x, t) &= \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot x \end{aligned} \quad (4.17)$$

Daher ergibt sich für die Anfangsbedingung:

$$\tilde{T}(x, t = 0) = T_{\text{st}}(x, t) - T(x, t = 0) = \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot x - 0 = \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot x \quad (4.18)$$

Für die Randbedingungen folgt entsprechend:

$$\tilde{T}(x = 0, t) = 0 \quad (4.19)$$

$$\tilde{T}(x = d, t) = T_{\text{st}}(x = d, t) - T(x = d, t) = \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot d - \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot d = 0 \quad (4.20)$$

Beide Randbedingungen sind nur homogen. Die Differenzialgleichung, welche die zeitliche und räumliche Verteilung der neuen Temperatur \tilde{T} beschreibt, bleibt unverändert. Die allgemeine Lösung für dieses Problem ergibt sich daher wie im Abschnitt zuvor als:

$$\tilde{T}(x, t) = c_1 \cdot e^{\omega t + kx} + c_2 \cdot e^{\omega t - kx} \quad (4.21)$$

Der Übersicht halber werden die Integrationskonstanten einfach überschrieben und weitergeführt. Für den stationären Endzustand dieser Funktion gilt nach Gl. 4.16 $\tilde{T}(x, t \rightarrow \infty) = 0$. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss $\omega < 0$ sein. ω lässt sich daher auch als $-\frac{1}{\tau}$ ausdrücken. τ kann als die thermische Zeitkonstante des Systems interpretiert werden. Es folgt daher für k eine komplexe Betrachtung als k' :

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{D_{\text{th}}}} = \sqrt{\frac{-1}{\tau D_{\text{th}}}} = i \cdot \sqrt{\frac{1}{\tau D_{\text{th}}}} = ik' \quad (4.22)$$

Durch Einsetzen der Randbedingung (4.19) in Gl. 4.21 folgt für die Konstanten c_1 und c_2 :

$$c_1 = -c_2 = c \quad (4.23)$$

Somit lässt sich die allgemeine Lösung schreiben als:

$$\tilde{T}(x, t) = c \cdot e^{-t/\tau_{\text{th}}} \cdot (e^{ik'x} - e^{-ik'x}) \quad (4.24)$$

Gemäß der Eulerschen Formel $\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ ergibt sich folgender Ausdruck für \tilde{T} :

$$\tilde{T}(x, t) = 2ic \cdot e^{-t/\tau} \cdot \sin(k'x) \quad (4.25)$$

Setzt man Randbedingung (4.20) ein, folgt:

$$\tilde{T}(x = d, t) = c \cdot e^{-t/\tau} \cdot 2i \cdot \sin k'd = 0 \quad (4.26)$$

Daraus folgt wiederum:

$$\sin k'd = 0 \quad (4.27)$$

Für Gl. 4.27 gibt es unendlich viele Lösungen der Form

$$k'_m = \frac{m\pi}{d} \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{N}_0 \quad (4.28)$$

Die thermische Zeitkonstante lässt sich daher ausdrücken als:

$$\frac{1}{\tau} = k'_m{}^2 \cdot D_{\text{th}} = \frac{m^2 \pi^2 D_{\text{th}}}{d^2} \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{N}_0 \quad (4.29)$$

Die Temperaturverteilung \tilde{T} lässt sich also folgendermaßen beschreiben [138]:

$$\tilde{T}(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m \cdot e^{-\frac{m^2 \pi^2 D_{\text{th}}}{d^2} \cdot t} \cdot \sin\left(\frac{m\pi}{d} \cdot x\right) \quad (4.30)$$

Aus der Anfangsbedingung (4.18) folgt:

$$\tilde{T}(x, t = 0) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m \cdot \sin\left(\frac{m\pi}{d} \cdot x\right) = \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot x \quad =: \quad \hat{y}(x) \quad (4.31)$$

Diese Anfangsbedingung kann durch eine Fourierreihe beschrieben werden, um die Gleichheit zu erfüllen [138]. Um die Anfangsbedingung einzuhalten wird die Fourierreihe eines Dreiecksignals angewandt [139]:

$$\begin{aligned} y(t) &= \frac{8\hat{y}}{\pi^2} \left(\sin \omega t - \frac{1}{3^2} \sin 3\omega t + \frac{1}{5^2} \sin 5\omega t - \dots \right) = \\ &= \frac{8\hat{y}}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \cdot \sin((2n+1) \cdot \omega t) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Um die Anfangsbedingung (4.18) einzuhalten, werden in Gleichung 4.32 $\hat{y} = \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot x$, $\omega t = \frac{\pi \cdot x}{2d}$ und $m = \frac{2n+1}{2}$ ersetzt. Schließlich folgt für die Temperaturverteilung \tilde{T} nach Ort und Zeit:

$$\tilde{T}(x, t) = \frac{8j_{\text{th}}x}{\pi^2 \lambda} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{th}} t}{4d^2}} \cdot \sin\left((2n+1) \frac{\pi \cdot x}{2d}\right) \quad (4.33)$$

Um die reale Temperaturverteilung T zu erhalten, muss schließlich noch gemäß Gl. 4.15

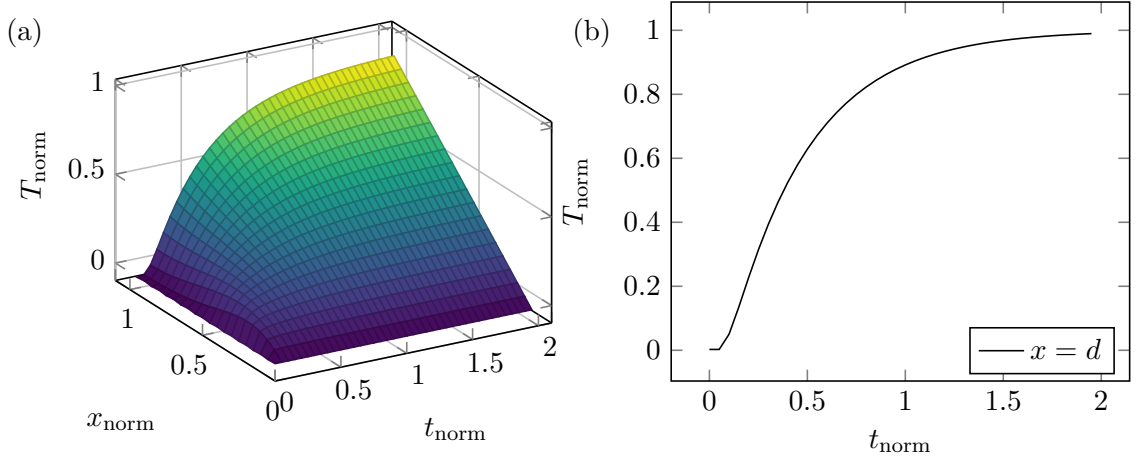


Abbildung 4.2.: (a) Zeitlicher und räumlicher Verlauf der Temperatur für $j_{\text{th}} = 1$, $\lambda = 1$, $D_{\text{th}} = 1$ und $d = 1$. (b) Am Ort $x = d$ ist gut die Ladekurve der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit zu erkennen.

die Differenz aus statischem Endzustand und neuer Temperatur gebildet werden:

$$\begin{aligned}
 T(x, t) &= T_{\text{st}}(x, t) - \tilde{T}(x, t) = \\
 &= \frac{j_{\text{th}}}{\lambda} \cdot x - \frac{8j_{\text{th}}x}{\pi\lambda} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2 D_{\text{th}}t}{4d^2}} \cdot \sin\left((2n+1)\frac{\pi \cdot x}{2d}\right) \quad (4.34)
 \end{aligned}$$

In Abb. 4.2a ist der Verlauf der Temperatur T in Abhängigkeit des Ortes x und der Zeit t dargestellt. Hierbei wurden die alle elektrischen, thermischen und geometrischen Größen gleich Eins gesetzt, also $j_{\text{th}} = 1$, $\lambda = 1$, $\rho = 1$, $c_p = 1$ und damit auch $D_{\text{th}} = 1$ (s. Gl. 3.14). Außerdem gilt $d = l = 1$.

Die Reihe wird anschließend bis $n = 100$ entwickelt. Ab dieser Anzahl von Gliedern ist die Reihe hinreichend konvergent. Höhere Reihenentwicklungen hätten keine wesentliche Verbesserung der Genauigkeit, aber längere Berechnungsdauern zu Folge. In Abb. 4.2b ist dabei sehr gut die Ladekurve der Temperatur am Ort $x = d$ (also am Ort des Sensorelements) zu erkennen, welche sich asymptotisch dem stationären Endzustand $T_{\text{norm}} = 1$ annähert. Bei $t = 0$ und $x = 0$ ist die Temperatur $T = 0$, wodurch die Anfangs- (4.6) bzw. erste Randbedingung (4.4) erfüllt ist.

4.2. Zylindersymmetrische Näherungslösung

Bei einem beheizten Draht kann die Wärme durch das Gas radial nach außen abtransportiert werden. Für eine realistische Betrachtung kann diese Geometrie durch einen zylinderförmigen Leiter der Länge l mit dem Radius r_0 beschrieben werden. Es wird also die zweidimensionale Wärmediffusionsgleichung in zylindrischen Koordinaten ohne Winkelkoordinate Φ betrachtet [140, 141]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4.35)$$

Anders als beim MEMS-Sensor, bei dem die Wärmeleitung über die Aufhängungen durch die Miniaturisierung und die Verwendung von sehr dünnen Stegen minimiert wurde, muss der Temperaturgradient entlang der Zylinderachse z beim Mikrodrahtsensor mit in die Berechnung einbezogen werden. Vernachlässigt man den Wärmetransport über Strahlung sowie über Konvektion, kann die durch den Quellterm in den Draht eingebrachte elektrische Leistung P sowohl durch Wärmeleitung über die Zylinderoberfläche bzw. über das Gas als auch durch Wärmeleitung über die Aufhängungen abtransportiert werden. Der Rest verbleibt im Draht. Die volumetrische Wärmequelle lässt sich dabei ausdrücken als Leistung pro Volumen [130, 141]:

$$\dot{Q}_V = \frac{P(t)}{r^2 \pi l} \quad (4.36)$$

Nimmt man an, dass im Draht selbst kein radialer Temperaturgradient existiert kann die zweite Ableitung nach r am Ort r_0 vernachlässigt werden. Die Randbedingung kann daher durch Gl. 4.35 am Ort $r = r_0$ formuliert werden [142]:

$$P = r^2 \pi l (\rho c_p)_W \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{r=r_0} - 2\pi r l \lambda_G \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0} - r^2 \pi \lambda_W l \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \Big|_{r=r_0} \quad (4.37)$$

Die eingespeiste Leistung P entspricht der im Draht gespeicherten Leistung abzüglich der Wärmeverluste über die Drahtoberfläche sowie über die Drahtenden. λ_G gibt hier die Wärmeleitfähigkeit des Gases, λ_W diejenige des Drahtes an. Der Faktor $(\rho c_p)_W$ beschreibt die volumetrische Wärmekapazität des Drahtes.

Dieses System soll herangezogen werden, um den 3ω -Betrieb zu veranschaulichen. Dafür wird angenommen, dass die Distanz d zu einer Wärmesenke hinreichend groß ist, so dass keine thermischen Wellen diese Wärmesenke erreichen. Diesem Umstand kommt auch der reale Sensoraufbau entgegen, da in einer nicht-mikromechanischen Umsetzung kleine Distanzen d nur schwer umsetzbar wären. Dadurch kann eine homogene Randbedingung für sehr große radiale Abstände definiert werden, was das Randwertproblem deutlich

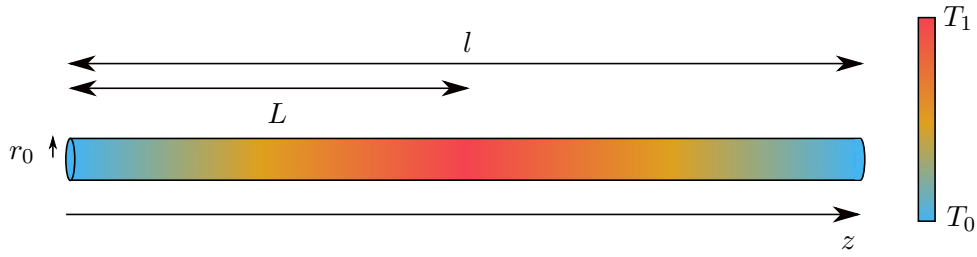


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung eines zylinderförmigen Drahtes der Länge $l = 2L$ mit dem Radius r_0 , dessen Enden sich auf Raumtemperatur T_0 befinden. Basierend auf diesem Modell werden die Randbedingungen eines zylindersymmetrischen Problems definiert.

vereinfacht:

$$T(r \rightarrow \infty, z, t) = 0 \quad (4.38)$$

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass auch an den Fixierungspunkten des Sensorelements die Umgebungstemperatur herrscht. Da für den 3ω -Betrieb lediglich der stationäre Schwingungsfall von Interesse ist, wird außerdem angenommen, dass die axiale Temperaturverteilung in der Mitte der Wendel am Ort $z = L$ konstant ist². Daher muss auch die Ableitung nach z gleich Null werden. So kann außerdem auf eine Anfangsbedingung verzichtet werden und man erhält die Randbedingung an den Drahtenden:

$$T(r, t, z = 0) = T(r, t, z = l) = \frac{\partial T(r, t, z = L)}{\partial z} = 0 \quad (4.39)$$

Die partiellen Ableitungen nach z in den Gl. 4.35 und 4.37 können mithilfe einer finiten Fourier-Sinus-Transformation eliminiert werden [143]:

$$\bar{T}_n(r, t) = \int_0^L T(r, t, z) K_n(z) dz \quad (4.40)$$

So können die radiale und die longitudinale Komponente, welche im Gegensatz zur radialen Komponente räumlich begrenzt ist, voneinander separiert werden [144]. Die Kernelfunktion $K_n(z)$ kann gemäß der Dirichlet-Randbedingung aus Gl. 4.39 folgendermaßen definiert werden [143]:

$$K_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(m_n z) \quad (4.41)$$

²Der Draht hat eine gesamte Länge von $l = 2L$, am Ort $z = L$ in der Mitte des Drahtes wird eine auf z senkrecht stehende Symmetrieebene angenommen

wobei für die Variable der Fouriertransformation m_n gilt [144]:

$$m_n = \frac{(2n-1)\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{N} \quad \text{und} \quad L = \frac{l}{2} \quad (4.42)$$

Anschaulich stellt \bar{T}_n die durchschnittliche Temperatur über die halbe Drahtlänge $z = 0$ bis $z = L$ dar. Mithilfe der Kernelfunktion $K_n(z)$ werden die Randbedingungen (Gl. 4.39) eingehalten. Die Fouriertransformation der Wärmediffusionsgleichung in zylindrischen Koordinaten aus Gl. 4.35 wird demnach zu:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{T}_n}{\partial r^2} - m_n^2 \bar{T}_n = \frac{1}{D_{\text{th}}} \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial t} \quad (4.43)$$

Für Gl. 4.37 folgt am Ort $r = r_0$ unter Anwendung der Fouriertransformation:

$$\frac{P}{m_n} \sqrt{\frac{2}{L}} = r^2 \pi l (\rho c_p)_W \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial t} \Big|_{r=r_0} - 2\pi r l \lambda_G \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial r} \Big|_{r=r_0} - r^2 \pi \lambda_W l m_n^2 \bar{T}_n \Big|_{r=r_0} \quad (4.44)$$

Der Faktor auf der linken Seite der Gleichung entspricht der Lösung des Integrals der Kernelfunktion $K_n(z)$ aus Gl. 4.40 [144]. Gl. 4.44 entspricht unter anderem auch der von Yusibani *u. a.* aufgestellten Gleichung [142]:

$$-\lambda_G \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P}{2\pi m_n r l} - \frac{r \lambda_W m_n^2 \bar{T}_n}{2} \Big|_{r=r_0} - \frac{r (\rho c_p)_W}{2} \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial t} \Big|_{r=r_0} \quad (4.45)$$

Da für die Ermittlung der Temperaturamplitude lediglich die Oszillationen im stationären Fall erheblich sind, kann \bar{T}_n durch eine Temperaturschwingung $\bar{u}(r)e^{2i\omega t}$ ersetzt werden, um so die Variable t in der Funktion zu eliminieren:

$$\bar{T}_n = \bar{u}(r)e^{2i\omega t} \quad (4.46)$$

Die Temperatur oszilliert also mit 2ω . Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 4.43 ein, so ergibt sich für die Wärmediffusionsgleichung dieser Hilfsfunktion \bar{u} die folgende Beziehung [140]:

$$\frac{1}{r} \frac{d\bar{u}}{dr} + \frac{d^2 \bar{u}}{dr^2} - ik^2 \bar{u} = 0 \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2\omega - iD_{\text{th}}m_n^2}{D_{\text{th}}}} \quad (4.47)$$

Die allgemeine Lösung für Gl. 4.47 lautet nach Carslaw und Jaeger [140]:

$$\bar{u} = Q_1 I_0(kri^{\frac{1}{2}}) + Q_2 K_0(kri^{\frac{1}{2}}) \quad (4.48)$$

I_0 und K_0 beschreiben modifizierte Besselfunktionen nullter Ordnung. Aufbauend auf Randbedingung 2 (Gl. 4.38) wurde angenommen, dass der Abstand von Heizelement und

Wärmesenke hinreichend groß ist, so dass die thermische Welle die Wärmesenke nicht erreicht. Für diese Annahme folgt für $r \rightarrow \infty$, dass $I_0(kri^{\frac{1}{2}}) \rightarrow \infty$, so dass mit $Q_1 = 0$ folgt [140]:

$$\bar{u} = Q_2 K_0(kri^{\frac{1}{2}}) = Q K_0(kri^{\frac{1}{2}}) \quad (4.49)$$

Die Leistung P wird nun mithilfe eines sinusförmigen Stroms ebenfalls periodisch moduliert, so dass P durch $P_0 e^{2i\omega t}$ mit $P_0 = I_{\text{eff}}^2 R_T$ ersetzt wird. Setzt man die Beziehung aus Gl. 4.46 nun ebenfalls in Gl. 4.45 ein, folgt für die Randbedingung am Ort $r = r_0$ [144]:

$$-\lambda_G \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0}{2\pi m_n r l} - \left(\frac{r \lambda_W m_n^2}{2} + ir(\rho c_p)_W \omega \right) \bar{u} \Big|_{r=r_0} \quad (4.50)$$

Setzt man diese Beziehung schließlich in Gl. 4.49 ein und löst Gl. 4.49 anschließend nach \bar{u} auf, erhält man folgenden Ausdruck als Lösung der Wärmediffusionsgleichung:

$$\bar{u} = \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0}{2\pi m_n l} \right) \frac{K_0(kr_0 i^{\frac{1}{2}})}{K_0(kr_0 i^{\frac{1}{2}}) \left(ir_0^2 (\rho c_p)_W \omega + \frac{r_0^2 \lambda_W m_n^2}{2} \right) + \lambda_G(kr_0 i^{\frac{1}{2}}) K_1(kr_0 i^{\frac{1}{2}})} \quad (4.51)$$

Im Anschluss werden Approximationen zur Lösung der Besselfunktionen nullter und erster Ordnung angewandt, welche auf der Annahme eines sehr kleinen Arguments $kr_0 i^{\frac{1}{2}} \ll 1$ basieren [142, 145]:

$$K_0(kr_0 i^{\frac{1}{2}}) \approx -\ln(kr_0 i^{\frac{1}{2}}) - \gamma + \ln(2) = -\ln\left(\frac{r_0}{2} k i^{\frac{1}{2}}\right) - \gamma \quad (4.52)$$

$$K_1(kr_0 i^{\frac{1}{2}}) \approx \frac{1}{kr_0 i^{\frac{1}{2}}} \quad (4.53)$$

Diese Annäherung für kleine Argumente der Besselfunktion wird auch bei Cahill [110] und Birge [146] so herangezogen. Dabei werden die Entwicklungen der Besselfunktionen nach dem ersten Argument abgebrochen. $\gamma \approx 0,577$ bezeichnet die Euler-Mascheroni Konstante. Anschließend erhält man folgenden Ausdruck für die Hilfsfunktion der Temperatur [142]:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0}{2\pi m_n l} \frac{-(\vartheta + i\xi)}{(\chi - i\psi)} \quad (4.54)$$

mit

$$\begin{aligned}
\vartheta &= \ln \left(\frac{r_0}{2} \left(\frac{4\omega^2}{D_{\text{th}}} + m_n^4 \right)^{\frac{1}{4}} \right) + \gamma \\
\xi &= \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\omega}{D_{\text{th}} m_n^2} \right) \\
\chi &= \lambda_G - \vartheta \frac{r_0^2 \lambda_W m_n^2}{2} + \xi r_0^2 (\rho c_p)_W \omega \\
\psi &= r_0^2 (\rho c_p)_W \omega \vartheta + \xi \frac{r_0^2 \lambda_W m_n^2}{2}
\end{aligned}$$

Die komplexe Zahl i kann aus dem Nenner entfernt werden, indem man Gl. 4.54 mit $(\chi + i\psi)/(\chi + i\psi)$ multipliziert. Man erhält schließlich die Beziehung:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0}{2\pi m_n l} \frac{(\xi\psi - \vartheta\chi) - i(\vartheta\psi + \xi\chi)}{(\chi^2 + \psi^2)} \quad (4.55)$$

welche sich gemäß der Euler'schen Formel wieder in Kosinus und Sinus, bzw. Real- und Imaginärteil aufschlüsseln lässt. Aus Gl. 4.46 folgt somit:

$$\bar{T}_n(r = r_0, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0(\xi\psi - \vartheta\chi)}{2\pi m_n l(\chi^2 + \psi^2)} \cos(2\omega t) + \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0(\vartheta\psi + \xi\chi)}{2\pi m_n l(\chi^2 + \psi^2)} \sin(2\omega t) \quad (4.56)$$

Hierauf lässt sich nun wiederum die Inversion der Fouriertransformation aus Gl. 4.40 anwenden:

$$T(r, t, z) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n(z) \bar{T}_n(r, t) \quad (4.57)$$

wodurch für die Temperaturoszillation des Drahtes in Abhängigkeit der longitudinalen Koordinate z am Ort $r = r_0$ folgt:

$$\begin{aligned}
T(r = r_0, t, z) &= \sum_{n=1}^{\infty} K_n(z) \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0(\xi\psi - \vartheta\chi)}{2\pi m_n l(\chi^2 + \psi^2)} \right) \cos(2\omega t) \\
&+ \sum_{n=1}^{\infty} K_n(z) \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \frac{P_0(\vartheta\psi + \xi\chi)}{2\pi m_n l(\chi^2 + \psi^2)} \right) \sin(2\omega t)
\end{aligned} \quad (4.58)$$

Integriert man Gl. 4.58 nach z mithilfe des Integrals der Kernelfunktion $K_n(z)$ aus [144] erhält man die durchschnittliche Temperaturoszillation über die gesamte Drahtlänge l :

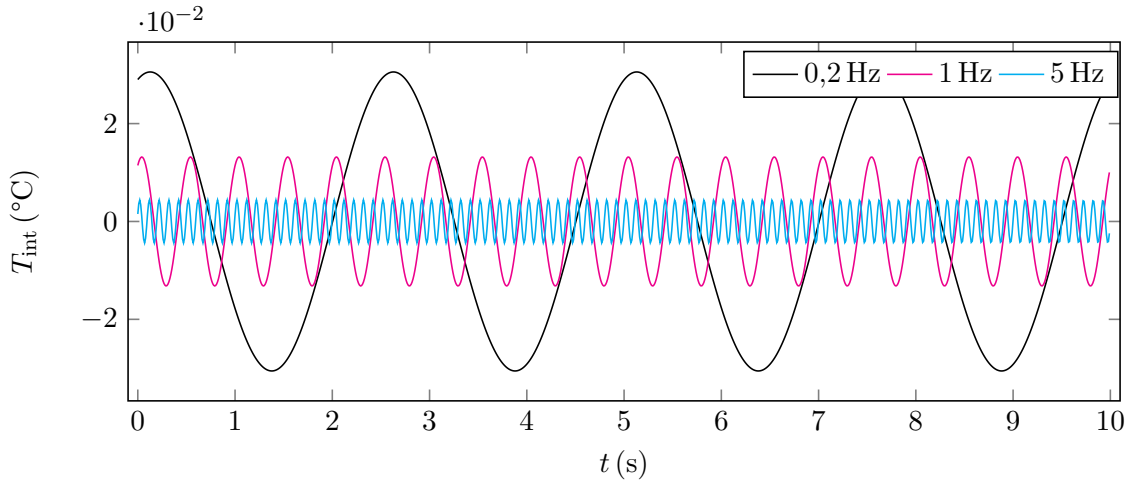


Abbildung 4.4.: Zeitlicher Verlauf der Temperaturoszillationen gemäß Gl. 4.59 für drei exemplarische Frequenzen. Gemäß Gl. 4.46 wird lediglich der stationäre Fall betrachtet, daher ist $T_{\text{int}}(t = 0) \neq 0$. Zusätzlich kann eine Phasenverschiebung der einzelnen Schwingungen beobachtet werden.

$$T_{\text{int}}(r = r_0, t) = \frac{4P_0}{\pi l^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m_n^2} \left(\frac{\xi\psi - \vartheta\chi}{\chi^2 + \psi^2} \right) \cos(2\omega t) + \frac{4P_0}{\pi l^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m_n^2} \left(\frac{\vartheta\psi + \xi\chi}{\chi^2 + \psi^2} \right) \sin(2\omega t) \quad (4.59)$$

Die Lösung von Gl. 4.59 ist in Abb. 4.4 für drei exemplarische Frequenzen f (0,2 Hz, 1 Hz und 5 Hz) graphisch dargestellt. Alle geometrischen, elektrischen und thermischen Größen wurden wie im Abschnitt zuvor gleich 1 gesetzt. Die Summe wird wie zuvor bis $n = 100$ entwickelt. Dabei muss beachtet werden, dass sich die integrierten Temperaturoszillationen auf den stationären Fall beziehen. Daher ist die Temperatur zum Zeitpunkt $t = 0$ einerseits nicht gleich Null, andererseits oszilliert die Temperatur nicht um einen konstanten Temperaturwert ΔT_{DC} , sondern um 0. Dabei fällt auf, dass die Amplitude für größer werdende Frequenzen kleiner wird. Dies entspricht den Erwartungen und ist darauf zurückzuführen, dass die Temperatur des Sensorelements höherfrequenten Stromoszillationen nicht mehr ohne Dämpfung der Amplitude folgen kann. Da die Kreisfrequenz und die anregende Frequenz durch den Faktor 2π miteinander verknüpft sind und die Temperaturoszillationen mit der doppelten Frequenz schwingen, ergibt sich für $\omega = 2\pi f$ bei einer Anregungsfrequenz von $f = 1$ Hz beispielsweise eine Schwingungsdauer von 0,5 s.

5. Realisierung der Sensoren

Wie in Kap. 3.3 erläutert, muss für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines Fluids ein Temperaturgradient zwischen Sensorelement und Wärmesenke erzeugt werden. Das Sensorelement muss also auf eine erhöhte Temperatur T_1 gebracht werden. In der praktischen Umsetzung geschieht dies meist durch einen Strom, welcher eine Joule'sche Erwärmung des Sensorelements zur Folge hat.

Betrachtet man zunächst wieder den eindimensionalen Idealfall von zwei unendlich ausgedehnten planparallelen Platten, zwischen denen sich das zu analysierende Medium befindet (s. auch Abb. 3.1), muss versucht werden, zwischen zwei realen Flächen einen möglichst homogenen Temperaturgradienten zu erzeugen und eine konstante Temperaturverteilung auf der beheizten Fläche zu erreichen. Das reale Schema eines solchen Sensors ist in Abb. 5.1 skizziert. Dort fällt auf, dass neben der Wärmeleitung über das Gas weitere, unerwünschte Wärmeverluste auftreten. Alle diese Wärmetransporte sind nicht wie zuvor als Wärmefluss, sondern als die Normierung des jeweiligen Wärmeflusses auf die Temperaturdifferenz ΔT dargestellt. Daraus folgt der Ausdruck des thermischen Leitwerts G_{th} . Der thermische Leitwert des zu analysierenden Gases wird als G_{thG} bezeichnet. Da das Sensorelement nicht frei schweben kann, ist eine mechanische Anbindung an das Substrat nötig. Diese mechanische Anbindung sorgt gleichermaßen für eine thermische Ankopplung des Sensorelements an das Substrat und somit für Wärmeverluste über die Aufhängungen des Sensorelements, welche als G_{thS} bezeichnet werden. Es muss also versucht werden, eine möglichst schlechte thermische Ankopplung an das Substrat bei gleichzeitig guter mechanischer Fixierung zu erreichen.

Eine weitere Quelle unerwünschter Wärmeverluste über Wärmestrahlung wird als G_{thR} bezeichnet. Wie in Gleichung 3.3 dargestellt, ist der Wärmeverlust über elektromagnetische Strahlung proportional zur vierten Potenz der Temperaturdifferenz zwischen Sensorelement und Umgebung, der Fläche des Sensorelements A sowie der Oberflächenbeschaffenheit in Form des Emissionskoeffizienten ϵ . Der elektromagnetische Wärmefluss lässt sich also mit einer Verringerung von Temperaturdifferenz, Fläche und Emissionskoeffizienten reduzieren. Eine Minimierung des Emissionskoeffizienten ist z.B. über die Aufbringung einer reflektierenden Schicht möglich [147], führt allerdings zu einer größeren thermischen Masse und somit zu einem schlechteren Ansprechverhalten. Bezogen auf die Wärmeverluste durch Strahlung muss also auch hier ein Kompromiss getroffen werden, um eine möglichst gute Performance zu erreichen. Diese parasitären Einflüsse sind analog auf eine zylindersymmetrische Geometrie übertragbar.

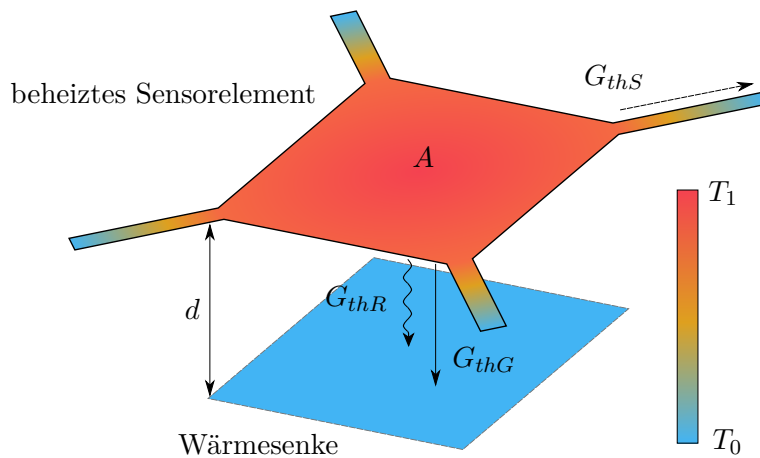


Abbildung 5.1.: Skizze eines thermischen Sensorelements. Die Wärme wird nicht nur über das Gas (G_{thG}) zur Wärmesenke transportiert, sondern kann auch über die Aufhängungen des Sensorelements (G_{thS}) bzw. über Wärmestrahlung (G_{thR}) verloren gehen.

5.1. MEMS-Sensor

Für die Umsetzung eines thermischen Sensorelements gemäß Abb. 5.1 werden bei mikromechanischen Sensoren meistens sogenannte Micro-Hotplate Ausführungen gewählt [148, 149]. Diese stellen Membranen dar, welche über einer Kavität aufgespannt sind. Um thermische Verluste in das Substrat zu vermeiden, sollte die Membran selbst eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Das direkt darunterliegende Substrat kann von der Rückseite aus mit nasschemischen Verfahren entfernt werden. Strukturiert man die Membran zuvor, kann die Ätzung auch zusätzlich oder ausschließlich von der Vorderseite erfolgen. Eine vorherige Strukturierung hat darüber hinaus den Vorteil, dass die Membran lediglich über dünne Stege mit dem tragenden Substrat verbunden ist. Durch die Herstellung über MEMS-Verfahren ist es möglich, die Distanz d zwischen den Elementen unterschiedlicher Temperatur sehr fein zu variieren. Bei vergleichsweise geringer Wärmekapazität C kann somit die Fläche A des Sensorelements maximiert werden. Ausgangssubstrat für den MEMS-Sensor ist ein p-dotierter Silizium-Wafer mit einer Dicke von $380\ \mu\text{m}$ und einer Kristallorientierung in (100)-Richtung. Der Wafer wird zunächst auf Vorder- und Rückseite mit einer $500\ \text{nm}$ dicken SiN-Schicht beschichtet. Die Wärmeleitfähigkeit von vergleichbar hergestellten SiN-Schichten wird in der Literatur mit Werten zwischen $1\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ und $5\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ beziffert [150]. Auf der Vorderseite stellt diese Schicht bereits einen Teil der späteren Membran dar, auf der Rückseite sorgt sie für eine umseitige Maskierung beim später folgenden nasschemischen Ätzprozess. Die Abscheidung findet bei einer Prozesstemperatur von $350\ ^\circ\text{C}$ in einer PECVD (Plas-

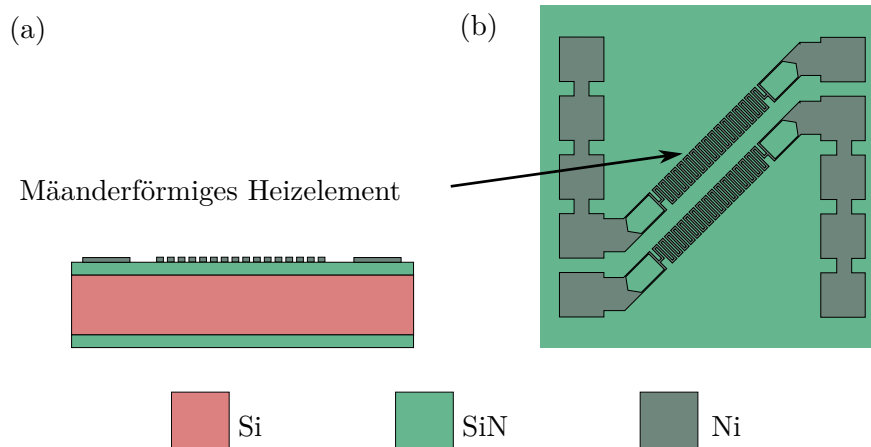


Abbildung 5.2.: Querschnitt (a) und Draufsicht (b) des Siliziumwafers: Der Siliziumwafer wird durch zwei dünne Schichten SiN eingeschlossen. Eine mäanderförmig Nickelstruktur definiert das spätere Sensorelement.

maunterstützte chemische Gasphasenabscheidung von engl. plasma enhanced chemical vapour deposition) Anlage statt. Die Vorderseite des Wafers wird anschließend mithilfe von optischer Lithographie strukturiert und über Elektronenstrahlverdampfung eine 10 nm dicke Schicht Chrom als Haftvermittler und anschließend eine 100 nm dicke Schicht Nickel als metallisches Heizelement abgeschieden; daraus resultiert eine Gesamtdicke der metallischen Heizstruktur von etwa 110 nm. Unter allen Metallen hat Nickel einen der höchsten Temperaturkoeffizienten und ist deutlich günstiger als andere oft verwendete Metalle wie Platin. Durch einen darauffolgenden Lift-off-Prozess wird das restliche Metall mitsamt des Lacks entfernt und die Struktur freigelegt. Um für die spätere Wahl der Kontaktierung zu Kontaktpins flexibel¹ zu sein, wurden auf jeder Seite fünf Kontaktpads angeordnet, was auch in Abb. 5.2 zu erkennen ist. Durch ein mäanderförmiges Design kann gewährleistet werden, dass die Fläche der Membran möglichst gut ausgenutzt wird. Die in Abb. 5.2 erkennbare Drehung der Struktur um einen Winkel von 45° ermöglicht eine Unterätzung der Membran nur von der Vorderseite. Dadurch kann der Abstand d zwischen Sensorelement und Chipboden variiert werden, da unterhalb der Membran keine (111)-Ebenen eine langsame Ätzrate verursachen. Durch ein kleines Volumen kann somit natürliche Konvektion effektiv unterdrückt werden. Um den verfügbaren Platz effizient auszunutzen, sind auf jedem Chip zwei dieser Mäander positioniert. Bei Defekt eines Sensorelements steht ein zweites, identisches Element zur Verfügung. Weiterhin ergibt sich die Möglichkeit, beide Widerstände in Reihe zu schalten und somit eine größere effektive Fläche bzw. einen höheren Widerstand zu erreichen.

Eine weitere optische Lithographie definiert im Anschluss Kontaktpads auf den bestehenden Nickelstrukturen, wie es in Abb. 5.3 zu erkennen ist. Diese sind nötig, um den

¹Viele Unternehmen haben unterschiedliche Schalt- und Kontaktierungspläne. So kann flexibel auf mögliche Anforderungen reagiert werden.

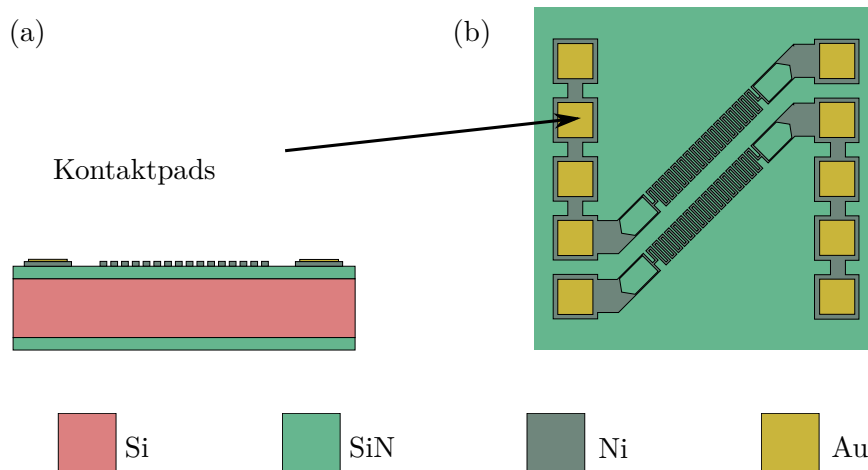


Abbildung 5.3.: Querschnitt (a) und Draufsicht (b) des Siliziumwafers: Für den späteren Bondprozess werden Kontaktpads aus Gold auf der Nickelstruktur abgeschieden.

Chip über Bonddrähte mit einem Gehäuse zu verbinden. Da mit Golddraht gebondet werden soll, empfehlen sich hier Kontaktpads ebenfalls aus Gold, um eine gute Haftung zu gewährleisten. Eine Schichtdicke von ca. $150\ \mu\text{m}$ ist ausreichend, um eine Durchkontaktierung zum Substrat zu vermeiden. Die Schicht wird wieder – im Anschluss an einen kurzen HF-Dip, um zwischenzeitlich gebildetes Nickeloxid zu entfernen – thermisch aufgedampft. Als Haftvermittler wird erneut eine $10\ \text{nm}$ dicke Chromschicht verwendet.

Im Anschluss werden die metallischen Heiz- und Kontaktstrukturen mit einer zweiten $500\ \text{nm}$ dicken SiN-Schicht eingebettet. Die so entstehende SiN-Membran hat damit eine Dicke von ca. $1000\ \text{nm}$. Die Prozessparameter werden dabei so optimiert, dass die Membran ausreichend gespannt ist und die thermische Verformung während des Betriebs gering bleibt. Die ermittelte Zugspannung von $100\ \text{MPa}$ hat sich in früheren Arbeiten als guter Wert erwiesen, um einerseits eine gewisse Schichtspannung zu erreichen, aber gleichzeitig eine mechanische Beschädigung durch hohe Vergleichsspannungen zu verhindern [98]. Im Anschluss wird eine weitere optische Lithographie durchgeführt. Diese definiert zum Einen die Bereiche, an denen die Goldpads für den späteren Bondprozess freigelegt werden sollen. Zum Anderen wird die spätere Geometrie der Membran vorgegeben, indem die Bereiche um das Sensorelement herum strukturiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Stege, welche die Heizstruktur tragen, eine bestimmte Breite haben. Diese sollte nicht zu dick sein, damit möglichst wenig thermische Verluste zum Substrat auftreten; die Stege sollten allerdings auch nicht zu dünn sein, damit die mechanische Stabilität der Membran gewährleistet werden kann. Eine Stegbreite von $15\ \mu\text{m}$ hat sich beim umgesetzten Design als guter Kompromiss erwiesen. Die Stellen, an denen das SiN schließlich freiliegt, werden anschließend durch reaktives Ionenätzen bis zum Goldpad bzw. bis zum Silizium abgeätzt (s. Abb. 5.4).

Um natives Siliziumoxid zu entfernen, muss vor der eigentlichen Siliziumätzung ein BOE-Dip durchgeführt werden [151]. Da diese Säure die SiN- und Metallstrukturen angreifen

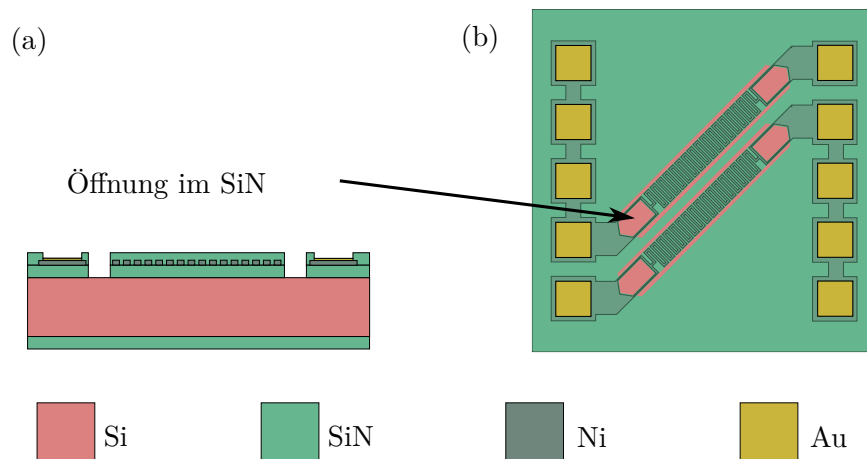


Abbildung 5.4.: Querschnitt (a) und Draufsicht (b) des Siliziumwafers: Die metallischen Strukturen werden durch eine zweite Schicht SiN eingebettet. Dieses wird anschließend strukturiert, so dass die Kontaktpads aus Gold und die spätere Struktur der SiN-Membran freiliegen.

kann, werden Goldpads und die restliche Membranstruktur vor dem BOE-Dip durch einen Schutzlack geschützt. Dieser wird so strukturiert, dass lediglich die Bereiche, an denen das Silizium frei liegt, von der BOE-Ätzung angegriffen werden können. Anschließend kann die eigentliche Ätzung durch TMAH erfolgen. Die (100) und (110) Ebenen werden dabei mit einer 30 bis 50-fach höheren Ätzrate geätzt als die (111)-Ebenen, wodurch letztere einen Ätzstopp bilden [152]. Der Prozess der Unterätzung ist in Abb. 5.5 abgebildet. Die entstandene Membranstruktur weist abhängig von der genauen Zeit des Ätzstopps nach kompletter Unterätzung der Membran einen Abstand von 140 bis 150 μm zum Chipboden auf.

Neben den Kavitäten unter den einzelnen Sensorelementen wurden im Zug der abschließenden Nassätzung Sollbruchstellen zwischen den einzelnen Chips in den Wafer geätzt. Diese Vorgehensweise erleichtert das spätere manuelle Vereinzeln der MEMS-Sensoren. Die einzelnen Chips können so ganz einfach vom Wafer abgeknipst werden. Automatische Verfahren wie Wafersägen oder Laserstrukturierung sind aufgrund der empfindlichen Membranstruktur nicht für die Vereinzeln geeignet. Die fertigen Chips werden mithilfe eines leitfähigen Zweikomponentenklebers auf einen Transistorhalter (TO-Sockel) aufgeklebt. So kann verhindert werden, dass sich der Chip während der Messung statisch auflädt. Sobald der Klebstoff getrocknet ist, kann mit dem Bonden begonnen werden. Hierzu wird der TO-Sockel mit Chip in einen Ball-Wedge Bonder eingebaut und die einzelnen Bondpads über einen Golddraht mit den PINs des TO-Sockels verbunden. Der gebondete Chip nach diesem Prozess ist in Abb. 5.6a dargestellt. Durch die leitfähige Verbindung zwischen Chip und Transistorhalter kann eine mögliche Durchkontaktierung zum Substrat frühzeitig erkannt werden.

Auf den Chip wird anschließend ein Schutzring aufgelegt und ein Distanzring montiert, der in die Nut des TO-Sockels eingepasst ist. Zwischen beiden Ringen wird nun ei-

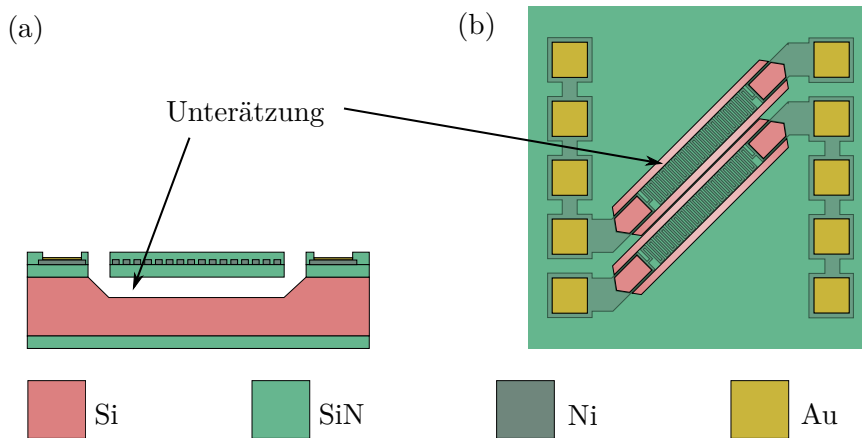


Abbildung 5.5.: Querschnitt (a) und Draufsicht (b) des Siliziumwafers: an den Stellen, an denen das Silizium freiliegt, kann ein Ätzangriff durch eine TMAH-Lösung erfolgen. Durch die anisotrope Ätzung werden (100)- und (110)-Ebenen deutlich stärker geätzt als (111)-Ebenen, wodurch die Kavität unter der Membran entsteht.

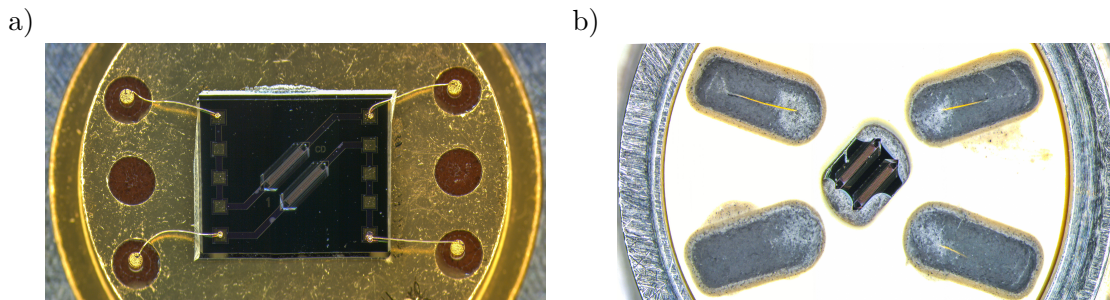


Abbildung 5.6.: MEMS-Chip nach dem Drahtbonds (a) und nach der Vergießung durch eine Schutzmasse (b)

ne Vergussmasse aufgebracht. Diese dient zum Einen dem Schutz der Bonddrähte vor Beschädigung, zum Anderen soll einem möglichen, durch das Eigengewicht der Bonddrähte mit der Zeit verursachten Kurzschluss durch die Bonddrähte vorgebeugt werden. Die Vergussmasse ist in Abb. 5.6b zu sehen. Der TO-Sockel wird anschließend in ein Einschraubmodul implementiert und mit einer Isoliermasse luftdicht vergossen. Die PINs des TO-Sockels wurden zuvor rückseitig mit Isolierdrähten kontaktiert, welche durch die Isoliermasse an die Peripherie geführt werden. Anschließend wird noch eine Zugentlastung rückseitig auf das Einschraubmodul aufgesetzt. Die Vorderseite des TO-Sockels liegt idealerweise planar zur Vergussmasse frei.

Auf den Distanzring wird schließlich ein Diffusionsgitter aufgebracht. Dieses hat in erster Linie den Zweck, die komplette Sensorstruktur insbesondere das Sensorelement vor Beschädigungen zu schützen. Darüber hinaus soll das Diffusionsgitter eine homogene Gasverteilung im Kontrollvolumen des Sensors ermöglichen und Konvektionseinflüsse minimieren. Das fertige Package kann anschließend in eine Messchiene eingeschraubt werden. Durch die Isoliermasse (innen) und das Gewinde des Einschraubmoduls (außen)

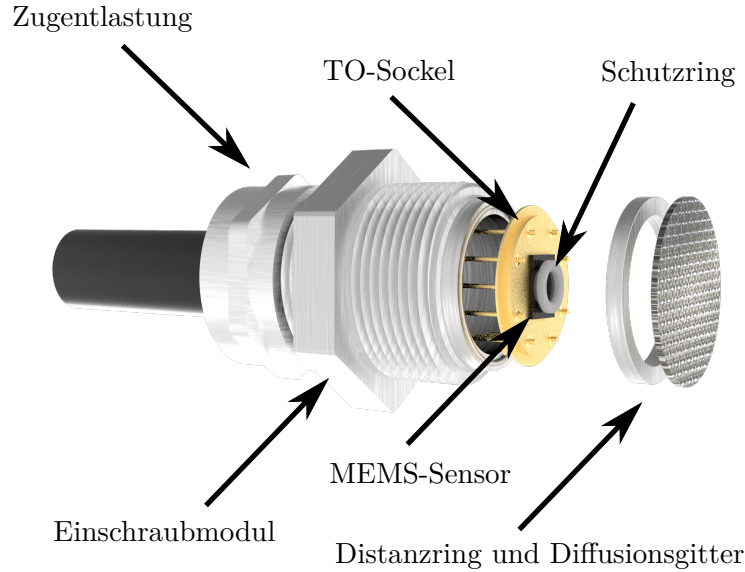


Abbildung 5.7.: Explosionszeichnung des MEMS-Sensor Packages.

wird ein luftdichter Aufbau erreicht. Dies ist für die spätere Messung enorm wichtig, da Wasserstoffgas sehr flüchtig ist und eine definierte Messumgebung gewährleistet werden muss.

Die zuvor beschriebene Chipgeometrie kann nun herangezogen werden, um das analytische Modell (s. Kap. 4.1) auf den realen MEMS-Chip anzuwenden. Dafür müssen für alle thermischen, geometrischen und elektrischen Größen reale Werte eingesetzt werden. Die Distanz d zwischen Wärmequelle und kalter Platte beträgt $140\ \mu\text{m}$, die Oberfläche der Wärmequelle, die für die Wärmeflussdichte j_{th} benötigt wird, lässt sich aus den Kantenlängen der Membran berechnen und beträgt $A = 1500\ \mu\text{m} \cdot 250\ \mu\text{m} = 0,375\ \text{mm}^2$. Die Wärmeflussdichte ist gemäß Kap. 3.3 definiert als ein Wärmestrom bzw. eine Wärmeleistung pro Fläche und kann nach Mahdavi *u.a.* [107] berechnet werden als:

$$j_{\text{th}} = \frac{I^2 R_0 (1 + \alpha(T_1 - T_0))}{A} \quad (5.1)$$

Dabei ist I die Höhe des Strompulses, mit dem das Heizelement beaufschlagt wird, R_0 gibt den Widerstand des Heizelements bei Temperatur T_0 an und α bezeichnet den Widerstands-Temperatur-Koeffizienten (TCR von engl. temperature coefficient of resistance). Mithilfe des TCR kann bestimmt werden, welchen Widerstand das bestromte Filament bei einer Temperaturerhöhung von $\Delta T = T_1 - T_0$ erreicht. Die thermischen Größen λ , ρ und c_p können dem VDI Wärmeatlas [135] entnommen werden. Der Anstieg der Temperatur soll nicht nur in synthetischer Luft (sL), welche einem Mischungsverhältnis von 79% N_2 und 21% O_2 entspricht, betrachtet werden, sondern auch mit bestimmten beigemischten H_2 Konzentrationen. Um die thermischen Stoffwerte ρ_{mix} , $c_{p,\text{mix}}$ und λ_{mix}

Tabelle 5.1.: Thermische Stoffwerte für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft bei einer Temperatur von 25 °C

	sL m. 0 % H ₂	sL m. 0,5 % H ₂	sL m. 1 % H ₂	sL m. 1,5 % H ₂	sL m. 2 % H ₂
ρ_{mix} (kg m ⁻³)	1,164	1,094	1,024	0,965	0,917
$c_{p,\text{mix}}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	1015,71	1080,57	1145,52	1210,47	1275,42
λ_{mix} (mW m ⁻¹ K ⁻¹)	25,67	26,11	26,56	27,01	27,46

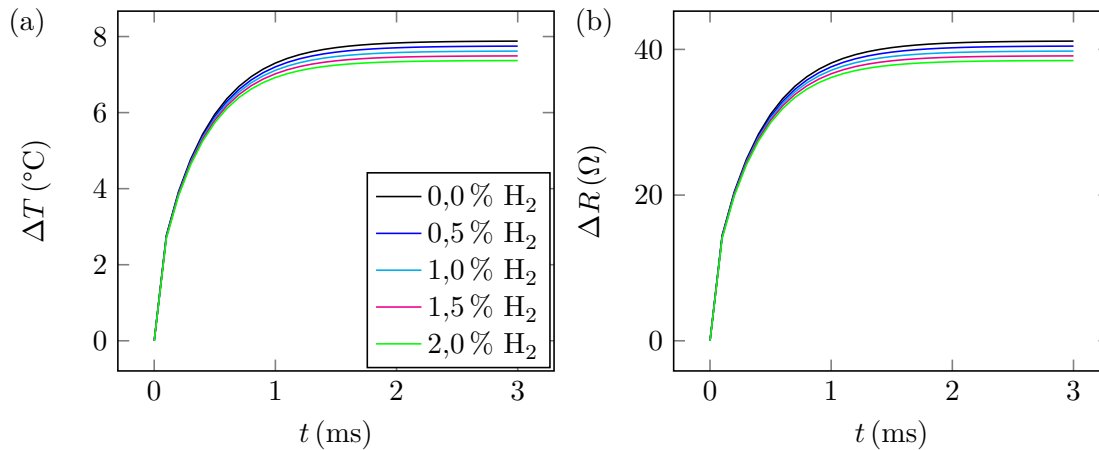


Abbildung 5.8.: (a) Temperaturerhöhung am Sensorelement in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen nach Gl. 4.34

(b) Widerstandserhöhung am Sensorelement in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen nach Gl. 4.34 und 5.1

des jeweiligen Gasgemisches zu ermitteln, werden die Mischformeln verwendet, welche in Kap. 3 unter den jeweiligen thermischen Kenngrößen aufgeführt sind. Daraus ergeben sich die Stoffwerte für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen, welche in Tab. 5.1 aufgeführt sind.

Berechnet man den Verlauf der Temperatur mithilfe von Gl. 4.34 für die zuvor erläuterten geometrischen und elektrischen Größen sowie die thermischen Größen aus Tab. 5.1 erhält man folgenden Graphen für den Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Zeit, aus welchem mithilfe von Gl. 5.1 die Höhe des Widerstandspulses für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen bestimmt werden kann (s. Abb. 5.8).

Die Ergebnisse der analytischen Betrachtungen sind vielversprechend und deuten darauf hin, dass ein gepulster Betrieb der Sensoren zur Wasserstoffdetektion möglich ist. Die Pulshöhen der einzelnen Kurven sind dabei sehr gut unterscheidbar. Die extrahierten Daten für Pulshöhe ΔR und Zeitkonstante τ sind in Tab. 5.2 dargestellt. Dort ist erkennbar, dass auch τ als Maß für die Wasserstoffkonzentration geeignet ist.

5.2. Mikrodrahtsensor

Zu den Vorteilen von MEMS-Sensoren zählen unter anderem die Ermöglichung von miniaturisierten Sensor- und Aktorsystemen in der Größenordnung von integrierten Schal-

Tabelle 5.2.: Aus der analytischen Studie ermittelte Pulshöhen ΔT und Zeitkonstanten τ für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen.

	0,0 % H ₂	0,5 % H ₂	1,0 % H ₂	1,5 % H ₂	2,0 % H ₂
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	7,88	7,75	7,62	7,49	7,37
$\tau(\mu\text{s})$	458	450	439	430	422

tungen [153]. Hinzu kommen aber auch Nachteile, wie etwa ein aufwändiger, teilweise auch kostspieliger Fertigungsprozess, da viele Spezialanlagen für die Realisierung des Chips benötigt werden. Dieser teure Fertigungsprozess amortisiert sich erst bei einer großen Stückzahl, da die Sensoren möglichst billig angeboten werden müssen [154]. Aus diesen Gründen ist in einigen Bereichen der thermischen Sensorik, z.B. in der Nischenbereichen wie der Gassensorik oder der Vakuummesstechnik noch immer das „klassische“ thermische Sensorelement etabliert. Dieses besteht der einfachsten Ausführung aus einem metallischen Draht von einigen Millimetern Länge und einigen Mikrometern Breite, der frei hängend zwischen zwei Kontakten fixiert ist.

Der für diese Arbeit verwendete Mikrodrahtsensor wird von Thyracont Vacuum Instruments als Piranisensor für die Vakuummesstechnik eingesetzt. Gasmessungen haben mit diesem Sensor bislang noch nicht stattgefunden. Dieser Sensor besteht aus einem 8 μm dicken Wolframdraht, welcher zu einer Spirale mit 50 μm Radius gewickelt wird. Dadurch kann die an das Gas ankoppelnde Fläche A und der Widerstand R bei gleichbleibender effektiver Länge des Sensorelements deutlich erhöht werden und ist meist größer als entsprechende Oberflächen von mikromechanischen Ausführungen [155]. Das Sensorelement ist über ein Mikroschweißverfahren direkt mit zwei PINs eines TO-Sockels verbunden. Die Höhe dieser PINs gibt also bei diesem Sensor die Distanz d zwischen Sensorelement und Wärmesenke vor. Durch seine helixförmige Struktur steht das Sensorelement – anders als bei MEMS-Sensoren – nicht unter mechanischer Spannung und ist somit elastisch. Es ist daher robust gegen Beschädigungen durch mechanische Resonanzen und Vibrationen [137]. Gleichzeitig ist der Abstand zur Wärmesenke über den gesamten Längenbereich der Wendel konstant [156], da das Sensorelement sich durch die federartige, helixförmige Struktur selbst spannt. Die Schweißverbindungen sorgen zudem für eine große Stabilität der Fixierung. Dadurch wird eine Robustheit und Stoßempfindlichkeit erreicht. Wolfram hat unter allen Metallen den höchsten Schmelzpunkt und eine der höchsten Zugfestigkeiten. Zudem ist seine Reaktivität und Oxidationsrate unter einer Temperatur von 200 $^{\circ}\text{C}$ sehr gering [157].

Der Packaging-Prozess des Mikrodrahtsensors gleicht im Wesentlichen dem des MEMS-Sensors. Der TO-Sockel wird durch eine Vergussmasse in ein Einschraubmodul implementiert und von hinten kontaktiert. Da die Fixierung des Wendeldrahts am TO-Sockel durch das Mikro-Schweißverfahren relativ stabil ist und auch keine zusätzlichen elektrischen Kontaktierungen wie Bonddrähte nötig sind, kann auf eine Schutzvergießung wie beim MEMS-Chip verzichtet werden. Durch die im Vergleich zum MEMS-Sensor höheren Kontaktpins des TO-Sockels, an denen die Wendel direkt fixiert ist, muss je-

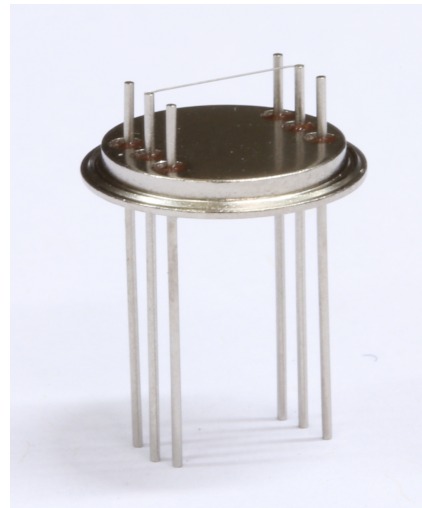
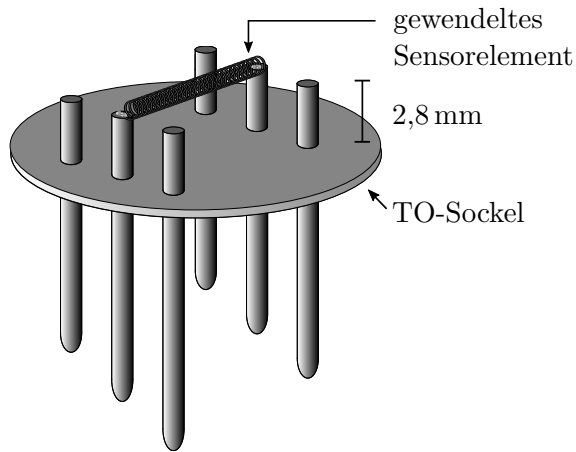


Abbildung 5.9.: (a) Schemazeichnung des Mikrodrahtsensors. Die Wolframwendel ist an zwei PINs eines TO-Sockels verschweißt. Die Wendel ist nicht maßstabsgetreu dargestellt. (b) Fotografie des Mikrodrahtsensors.

doch eine alternative Verkapselung gewählt werden. Als Schutzvorrichtung vor mechanischen Beschädigungen dient daher eine 3D-gedruckte Kappe, welche bündig auf die Nut des TO-Sockels aufgeklebt wird. Nach oben ist die Kappe offen und wird mit einer Teflonmembran bedeckt. Diese hat eine ähnliche Wirkung wie das Diffusionsgitter beim MEMS-Sensor und soll eine homogene Gasverteilung im Kontrollvolumen ermöglichen sowie den Einfluss von erzwungener Konvektion bei dynamischen Messungen unterdrücken. Das gesamte Modul wird in die selbe Messschiene eingeschraubt, so dass eine luftdichte Messumgebung gewährleistet ist.

Der beschriebene geometrische Aufbau des Mikrodrahtsensors kann nun wiederum in die analytische Lösung des zylindersymmetrischen Problems (s. Gl. 4.59) einfließen. Die elektrischen Größen werden dabei einer Simulation entnommen, in welcher die reale Geometrie mit der vereinfachten Zylindergeometrie verglichen wurde. In der detaillierten Geometrie wurde die Zieltemperatur T_{int} basierend auf den Experimenten festgelegt und mit Hilfe einer Optimierungssimulation die entsprechenden Werte I_{eff} sowie R_0 für die vereinfachte Geometrie ermittelt. Die thermischen Größen entsprechen den Werten von synthetischer Luft aus Tab. 5.1 (siehe vorheriger Abschnitt). Die thermischen Parameter des Sensorelements selbst entsprechen anteilig berechneten Literaturwerten von Wolfram. Die anteilige Berechnung ergibt sich dabei aus dem Quotienten des tatsächlichen Volumens der Wendel und dem Volumen des angenommenen Zylinders. Die sensorspezifischen geometrischen, elektrischen und thermischen Parameter sind zusammengefasst in Tab. 5.3 aufgelistet.

Die daraus folgenden Temperaturoszillationen über der Zeit würden im Wesentlichen den normierten Oszillationen entsprechen (s. Abb. 4.4). Die Amplitude bleibt aufgrund

Tabelle 5.3.: Geometrische und elektrische Parameter, welche für die graphische Veranschaulichung der Lösung aus Gl. 4.59 verwendet wurden.

Parameter	I_{eff} (A)	R_0 (Ω)	l (mm)	r_0 (m)	λ_W ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$(\rho c_p)_W$ ($\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$)
Wert	0.74	0.06	7.12	$50 \cdot 10^6$	167	2547,6

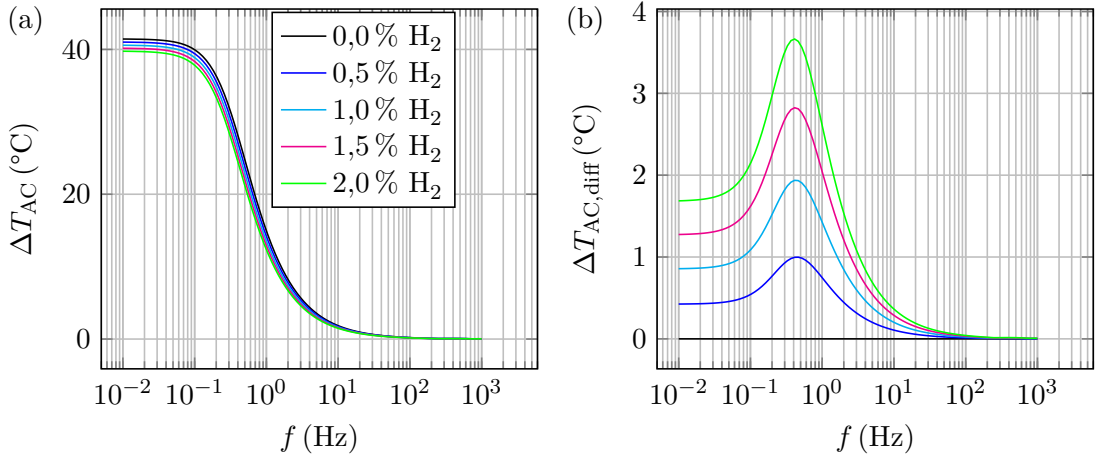


Abbildung 5.10.: (a) Quadratische Mittelwerte der Temperaturamplituden in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Konzentrationen von H_2 in synthetischer Luft. (b) Quadratische Mittelwerte der Temperaturamplituden (siehe (a)) normiert auf 0 % H_2 .

des betrachteten stationären Falls konstant. Die Frequenzabhängigkeit dieser Temperaturosillationen ist um einiges interessanter, ist mit dieser Auftragung allerdings schwer darstellbar. Um den Frequenzverlauf der Temperaturosillationen besser zu visualisieren, werden daher im Folgenden die quadratischen Mittelwerte (engl.: root-mean-square, kurz: rms) der Amplituden der Temperaturosillationen ΔT_{AC} für verschiedene Frequenzen aus Gl. 4.59 extrahiert, wobei T_{int} über einen bestimmten Zeitraum mit einem bestimmten Inkrement bestimmt wird, welcher abhängig von der jeweiligen Frequenz ist. So wird sichergestellt, dass ausreichend viele Perioden mit ausreichender Auflösung betrachtet werden. Die Reihe wird für jede Frequenz bis $n = 100$ entwickelt und ist in Abb. 5.10a für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen dargestellt.

Auch hier ist die Dämpfung der Amplitude für größer werdende Frequenzen sehr gut erkennbar. Aus Abb. 5.10 lässt sich außerdem ableiten, dass Messungen bei Frequenzen $f > 10$ Hz wenig Sinn machen, da die Unterscheidbarkeit der einzelnen Kurven stark abnimmt. Um diesen Gesichtspunkt besser zu beleuchten, sind die extrahierten Temperaturamplituden in Abb. 5.10b differenziert auf die Kurve für 0 % H_2 dargestellt. Interessant ist hier vor allem die Tatsache, dass die Unterscheidbarkeit der einzelnen Wasserstoffkonzentrationen bei einer Frequenz von ca. 450 mHz am größten ist und dann zu noch kleineren Frequenzen wieder abfällt.

Um das Zustandekommen dieses Effekts zu erklären, muss ein genauerer Blick auf Real-

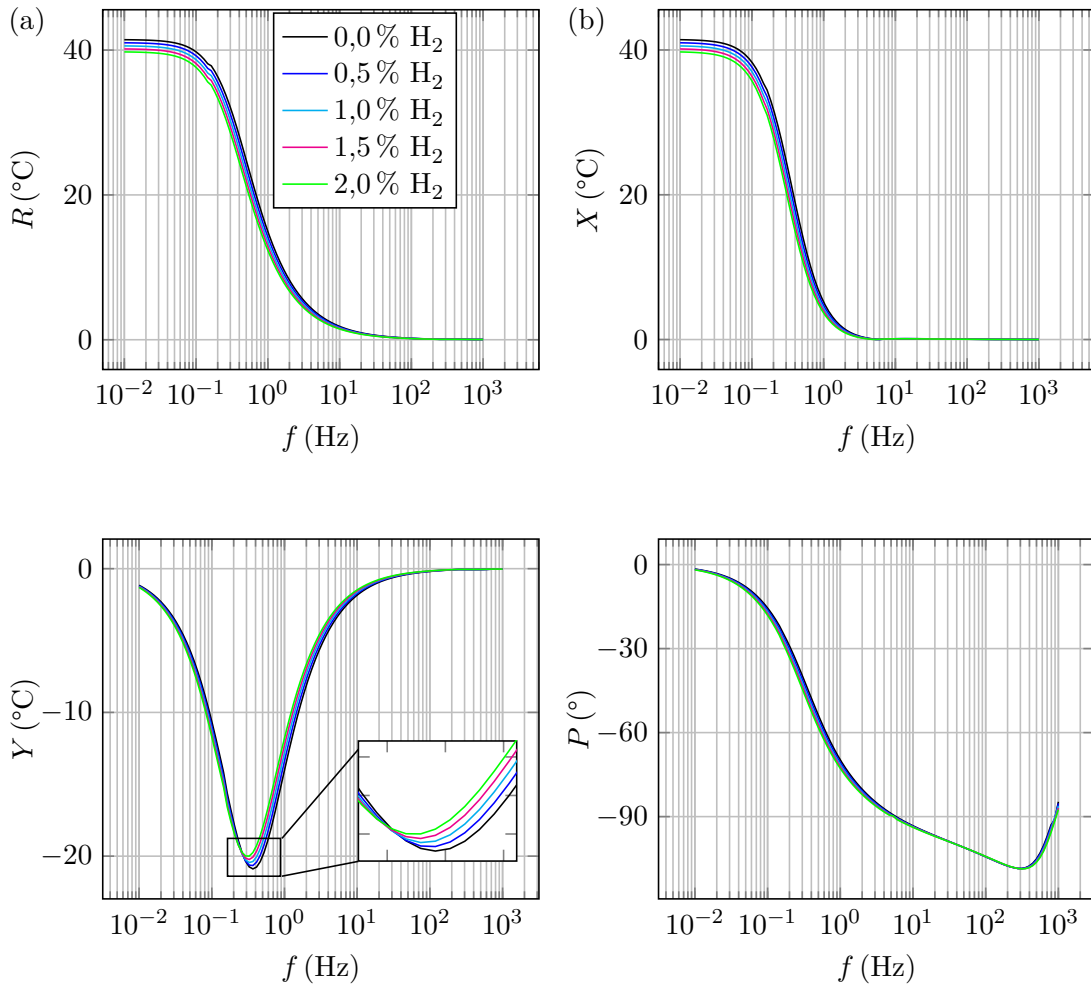


Abbildung 5.11.: Realteil X , Imaginärteil Y , Betrag R und Phase P der Effektivwerte der Temperaturschwingungen aufgetragen für verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen. Die Werte werden aus Gl. 4.59 berechnet.

X und Imaginärteil Y gelegt werden. Diese sind in Abb. 5.11 für dieselben Wasserstoffkonzentrationen im selben Frequenzbereich dargestellt. Alle zugrundeliegenden Werte werden aus Gl. 4.59 berechnet. Der Realteil ähnelt in Form und Verlauf sehr dem Betrag, der Imaginärteil besitzt eine Extremstelle bei ca. 400 mHz. Die Frequenzposition dieses Maximums wird in erster Linie durch die Kapazität des Systems festgelegt. Auf diesen Umstand wird in Kap. 7 noch näher eingegangen. Bei genauerem Hinsehen fällt beim Imaginärteil eine Verschiebung des Maximums mit steigender Wasserstoffkonzentration zu niedrigeren Frequenzen auf. Dies ist ebenfalls in der größeren Wärmekapazität des Systems begründet. Bei gleichbleibender Wärmekapazität des Sensors, ist die steigende Wärmekapazität des Gases durch Zugabe von Wasserstoff ausschlaggebend. Bildet man aus Real- und Imaginärteil nun den Betrag der Temperaturoszillation wirkt sich diese Frequenzverschiebung des Imaginärteils auch auf den Betrag aus. Am stärksten wird dieser Effekt am Punkt der höchsten Steigung des Graphen betont. Dieser liegt etwa in der Mitte der fallenden Flanke (s. Abb. 5.10a).

Die angesprochene Frequenzverschiebung resultiert also in einer erhöhten Differenz der einzelnen Kennlinien des Betrags der Temperaturoszillation. Ein interessanter Nebeneffekt ergibt sich damit auch in der Möglichkeit, die Frequenz im Fall des Imaginärteils als Messgröße heranzuziehen, um daraus die Wasserstoffkonzentration abzuleiten.

6. Numerische Betrachtungen

Analytischen Betrachtungen, wie sie in Kap.4 dargestellt sind, liegen zumeist stark vereinfachende Betrachtungen zugrunde. Kernpunkte werden oft idealisiert dargestellt und Randeffekte wenn überhaupt nur in Ansätzen betrachtet. Ferner müssen komplexe Geometrien auf simple Symmetrien heruntergebrochen werden, um lösbar Probleme aufstellen zu können. Analytische Modelle dienen daher in der Regel zur ersten Veranschaulichung der Problematik und geben ein gutes Verständnis über die grundlegenden Eigenschaften und Verhaltensweisen des vorliegenden Systems.

Für eine genauere Untersuchung empfehlen sich daher numerische Studien. Ein recht wirksames Instrument, die numerischen Studien anschaulich und mit überschaubarem Zeitaufwand zu gestalten, sind multiphysikalische Simulationen, wie sie z.B. mit Programmen wie COMSOL Multiphysics oder ANSYS möglich sind. Diese Programme beruhen auf dem Verfahren der Methode der finiten Elemente (FEM). Das betreffende System wird dabei in eine gewisse Anzahl an endlichen (finiten) Elementen zerlegt. Diese Methode der Diskretisierung erzeugt ein Netz von Elementen in allen Raumrichtungen. Ausgehend von Rand- und Anfangsbedingungen wird anschließend betrachtet, inwiefern jedes einzelne Element von seinen Nachbarelementen beeinflusst wird und somit ein sehr umfangreiches System von Differentialgleichungen aufgestellt. Die Lösung dieses Gleichungssystems beschreibt schließlich den Effekt, der sich auf das System hinsichtlich der Rand- und Anfangsbedingungen – zeitaufgelöst oder stationär – einstellt.

In den folgenden beiden Sektionen sollen daher mithilfe der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics zeitaufgelöste Berechnungen der zuvor behandelten Fälle durchgeführt werden.

6.1. FEM-Simulation am MEMS-Chip

In Kap. 4.1 wurde eine eindimensionale analytische Näherungslösung für den mikro-mechanischen Sensor entwickelt, welche den grundlegenden Verlauf der Temperatur bei gepulster Bestromung veranschaulicht. Die Ergebnisse sind grundsätzlich vielversprechend, lassen jedoch Randeffekte, wie den Wärmeverlust über die Aufhängungen des Sensorelements und Strahlungseinflüsse außer Acht. Weiterhin wird auch die Kapazität des Heizelements selbst nicht berücksichtigt, was speziell bei der zeitlichen Betrachtung der Temperaturentwicklung zu größeren Abweichungen führen kann.

Es wird daher ein geometrisches Modell des MEMS-Sensors entwickelt, welches unter

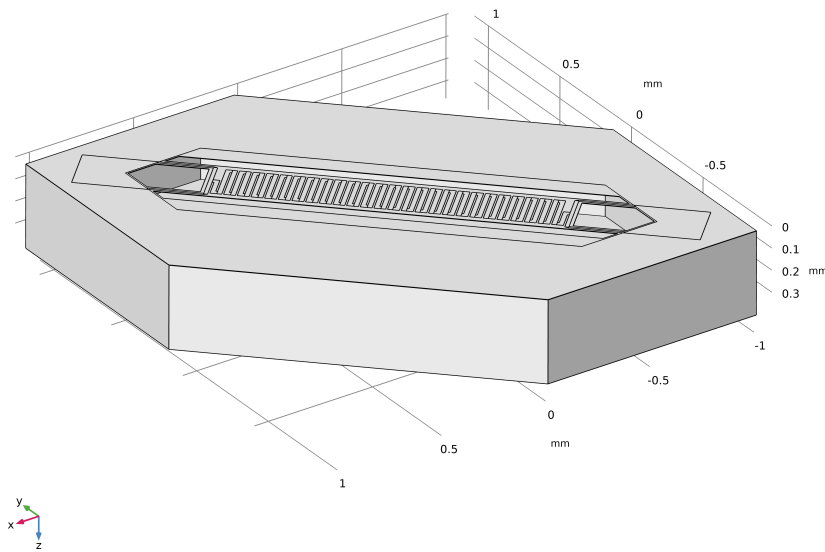


Abbildung 6.1.: Vereinfachtes Simulationsmodell des MEMS-Sensors. Es werden nur die Gebiete nahe des Sensorelements berücksichtigt.

den Gesichtspunkten der Methode der finiten Elemente untersucht werden soll. Um die Anzahl der Elemente und somit die Berechnungszeit im Rahmen zu halten, wird nur der physikalisch relevante Bereich in der Nähe der Membran betrachtet. Dieser besteht einerseits aus der Membran selbst, welche aus einer 1000 nm dicken Schicht SiN aufgebaut ist. Das Heizelement ist als zweidimensionale Randstruktur auf der Oberseite der Membran positioniert, statt wie in der Realität in der Mitte der Membran. Dies hat den Vorteil, dass die Heizstruktur als dünne Schicht approximiert werden kann und somit die Anzahl der Elemente stark verringert werden kann. Vom Siliziumchip wird lediglich der innere Bereich in Form eines sechseckigen Elements betrachtet (s. Abb. 6.1). Dieses Profil stellt schlichtweg die Erweiterung der Ätzgrube dar, welche aufgrund der Kristallorientierung, des gedrehten Designs und der somit selektiven nasschemischen Ätzung (s. Kap. 5) eine sechseckige Grundfläche annimmt. Die Ätzgrube weist gemäß der experimentellen Beobachtungen eine Tiefe von 140 μm auf. Äußere Bereiche wie Kontaktpads haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Temperaturverteilung des Chips und werden nicht berücksichtigt.

Für die Simulation des Temperatur- bzw. Widerstandsanstiegs am Sensorelement während eines Pulsstrombetriebs werden die Pakete *Wärmetransport in Festkörpern und Fluiden* und *Elektrische Ströme (Schalen)* verwendet. Beide Grundmodule sind über *Joule'sche Erwärmung* miteinander gekoppelt. In Festkörpern tritt ausschließlich Wärmeleitung auf, daher kann das Fourier'sche Gesetz aus Gl. 3.6 angewandt werden. Zur Beschreibung der gesamten Wärmebilanz kann wie bereits bei den analytischen Betrachtungen die Wärmediffusionsgleichung herangezogen werden. In COMSOL ist diese folgendermaßen definiert:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q \quad (6.1)$$

Im Vergleich zu Gl. 3.13 ist die in COMSOL hinterlegte Beziehung noch durch einen Strömungsterm ergänzt, welcher für $u = 0$ verschwindet. Q beschreibt eine Wärmequelle und ist äquivalent zu \dot{Q}_V . Diese Wärmequelle wird gespeist durch die elektromagnetischen Verluste Q_e , welche sich nach der Kontinuitätsgleichung aus dem Gradienten der Stromdichte J_s ergeben. Die Stromdichte J_s setzt sich dabei aus einer externen erzeugten Stromdichte $J_c = d_S \sigma_R E$, welche sich über den spezifischen Widerstand σ_R^{-1} der dünnen Schicht ergibt, einer allgemeinen Stromdichte J_e sowie einem Verschiebungsstrom (zeitliche Ableitung der elektrischen Flussdichte D_S) zusammen, so dass folgende Gleichung resultiert:

$$Q = Q_e = \nabla J_s \quad \text{mit} \quad J_s = d_S \sigma_R E + J_e + \frac{\partial D_S}{\partial t} \quad (6.2)$$

Um die zeitaufgelöste Wärmequelle der Wärmediffusionsgleichung zu berechnen, müssen also zunächst die elektromagnetischen Verluste berechnet werden, welche dann an Gl. 6.1 übergeben werden. Zusätzlich werden Wärmeverluste über Wärmestrahlung (s. Gl. 3.3) mit der Unterfunktion *Oberfläche-zu-Umgebung Strahlung* berücksichtigt, indem diese Funktion auf die Oberfläche der metallischen Heizstruktur angewandt wird.

Als Anfangsbedingung wird angenommen, dass sich die gesamte Geometrie auf Umgebungstemperatur T_0 befindet. Für die Wärmesenke wird eine Dirichlet-Randbedingung verwendet, welche vorsieht, dass die Unterseite des Chips sich während der gesamten Zeit auf Umgebungstemperatur befindet. Entsprechend der Waferdicke befindet sich die z-Koordinate des Chipboden bei $z = 380 \mu\text{m}$, daher kann die Randbedingung folgendermaßen formuliert werden:

$$T(z = 380 \mu\text{m}) = T_0 \quad (6.3)$$

Dies ist in Abb. 6.2a dargestellt. Die gesamte Heizstruktur wird wie erwähnt als dünne Schicht angenähert und liegt somit lediglich in zweidimensionaler Form vor. Der Strom wird in die Kante „Anschluss“ eingeführt und kann über die Kante „Erdung“ abfließen. Anschluss und Erdung sind in Abb. 6.2b gekennzeichnet.

Der Temperaturkoeffizient der Heizschicht wird aus den Literaturwerten übernommen und der Schichtdickenparameter d_S so angepasst, dass sich der selbe Grundwiderstand wie bei der experimentellen Ausführung ergibt. Beide Module werden verknüpft, indem die metallische Heizstruktur in Form einer Wärmequelle auf dem Rand als weitere Randbedingung in das Wärmetransport-Modul rückgekoppelt wird.

Die gesamte vereinfachte Chipstruktur ist mit den im Hintergrund angedeuteten Grenzen von einer Gasmischung umgeben, welche bezüglich ihrer thermischen Parameter so eingestellt wird, dass ein gewisses Mischverhältnis zwischen synthetischer Luft (79% N_2

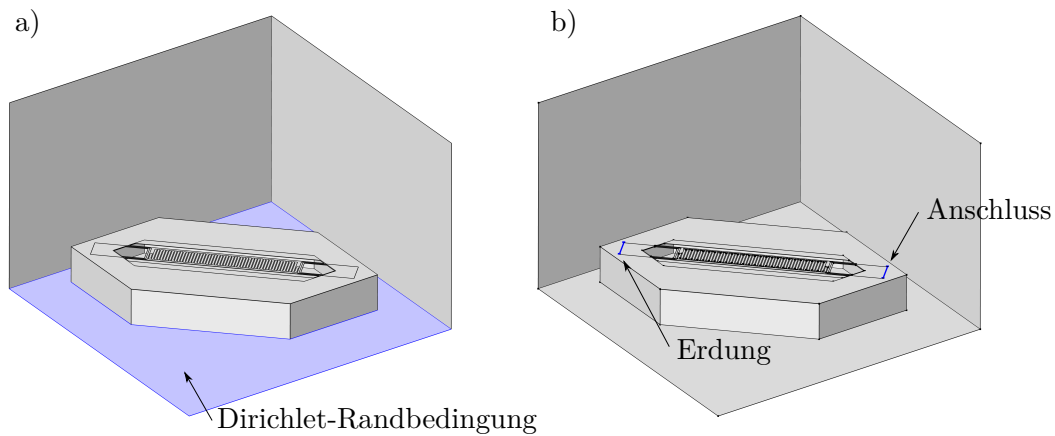


Abbildung 6.2.: (a) Am Chipboden wird eine Dirichlet-Randbedingung angewandt, welche die blau markierte Fläche während der gesamten Studie auf Umgebungstemperatur T_0 fixiert. (b) Die Strompulse werden zwischen den äußeren Kanten der Heizstruktur angelegt.

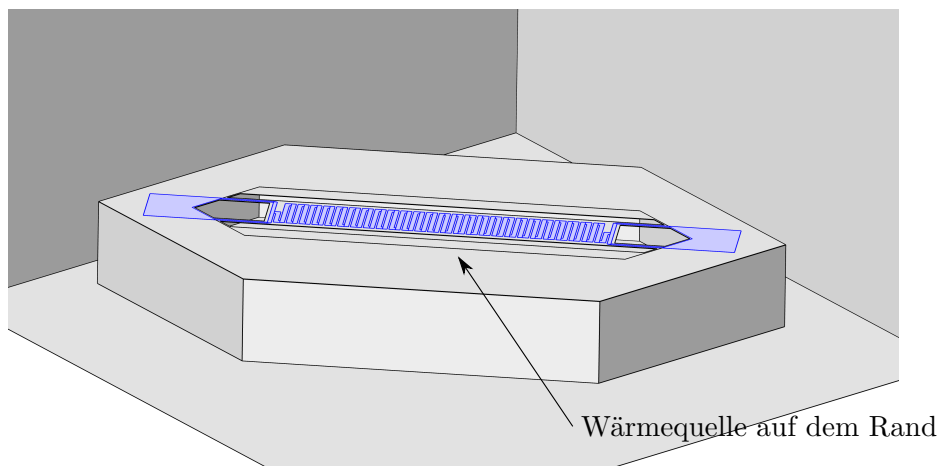


Abbildung 6.3.: Die metallische Heizstruktur wird als zweidimensionale Struktur angenähert und als Wärmequelle auf dem Rand ins Modul *Wärmetransport in Festkörpern und Fluiden* eingebunden.

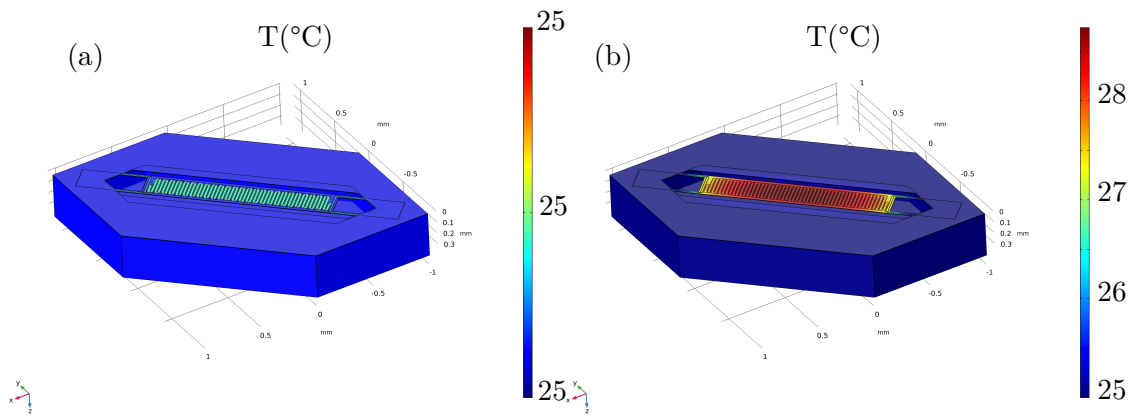


Abbildung 6.4.: Temperaturverteilung zu Beginn der Studie bei $t = 0$ (a) und nach einer Pulsdauer von 50 ms (b). Zu Beginn der Studie ist der Einfluss des Konstantstroms auf das Sensorelement zu erkennen. Dieser führt allerdings nicht zu einer nennenswerten Erwärmung des Sensorelements.

und 21 % O_2) und Wasserstoff erreicht wird (s. Tab. 5.1).

Durch die in COMSOL implementierte Definition einer arbiträren Wellenfunktion ist es möglich, das Sensorelement mit einem elektrischen Strom, der einer beliebigen Funktion folgt, zu beaufschlagen. So kann zunächst die Pulshöhe und -dauer, sowie der Abstand zwischen zwei Pulsen eingestellt werden. Über einen zusätzlichen y-Offset kann ein geringer Konstantstrom eingestellt werden, welcher im Experiment dazu dienen soll, den Grundwiderstand der Heizstruktur bei der jeweiligen Umgebungstemperatur zu bestimmen. Dieser wird bis zu der Zeit von 5 ms appliziert. Ab dieser Zeit wird der Strompuls mit der Pulshöhe I_{Puls} angelegt. Es wird eine zeitabhängige Studie durchgeführt, welche die Entwicklung der Temperatur und des Filamentwiderstands als Funktion der Zeit betrachtet. In Abb. 6.4b ist die Veränderung der Temperaturverteilung über der Membran nach einer Zeit von 50 ms im Vergleich zum Anfangszustand bei $t = 0$ (s. Abb. 6.4a) dargestellt.

Wie in Abb. 6.4b erkennbar ist, ist die Temperaturverteilung über der Membran nicht exakt homogen. Speziell an den Rändern der Membran treten Wärmeverluste über die Aufhängungen auf. Für die Messung der Temperatur- bzw. Widerstandsverteilung muss daher ein Integrationsoperator angewandt werden, welcher die Temperatur über die gesamte Membranfläche integriert. Aus diesem Wert kann über den TCR der zeit- und somit temperaturabhängige Widerstand des Sensorelements in guter Näherung bestimmt werden. Betrachtet man den Temperaturverlauf integriert über die gesamte Fläche der Membran bzw. den Widerstand zwischen Anschluss und Erdung so erhält man eine typische Ladekurve, wie sie in Abb. 6.5 für verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Hier fällt auf, dass die Pulshöhe des Widerstands- und Temperaturpulses mit steigender Umgebungstemperatur höher wird. Dies geschieht entgegen der Annahme, dass die Wärmeleitfähigkeit aller in Abb. 2.1 mit steigender Temperatur größer wird, und dementsprechend die Pulshöhe kleiner werden müsste. Dieser Effekt kann mit der Nichtlinearität

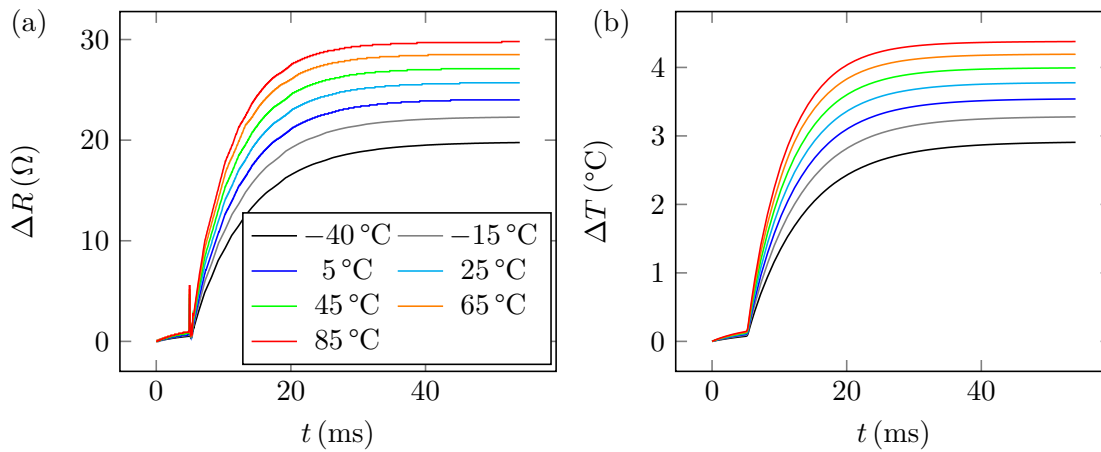


Abbildung 6.5.: Differentieller zeitlicher Verlauf des Widerstands (a) bzw. der mittleren Membrantemperatur (b) bezogen auf den Wert bei $t = 0$ für verschiedene Umgebungstemperaturen in Laborluft. Die Pulshöhen von Widerstand und Temperatur werden mit zunehmender Temperatur größer.

ten des Widerstand-Temperatur-Verhalten ferromagnetischer Metalle begründet werden. Speziell bei höheren Temperaturen weicht das Verhalten von der linearen Charakteristik ab und Terme höherer Ordnung werden stärker betont. Ikeda schreibt diesen Effekt der Phononenstreuung in ferroelektrischen Metallen zu [158]. Selbige Beobachtung wird auch von anderen Arbeitsgruppen gemacht, die an thermischen Sensoren zu Wasserstoffdetektion arbeiten [159]. Außerdem fällt ein kleiner Peak zu Beginn des Widerstandspulses auf. Da der Widerstand über das Ohmsche Gesetz aus der temperaturabhängigen Spannung berechnet wird, treten am Übergang zum Strompuls Unstetigkeiten auf, auf welche dieser numerische Fehler zurückzuführen ist. Dieser tritt bei allen folgenden Betrachtungen eines temperaturabhängigen Widerstands auf.

Da bereits eine geringfügige Umgebungstemperaturänderung zu einer merklichen Änderung der Temperatur bzw. des Widerstands des Heizelements führt, kann bei gleichbleibender Umgebungstemperatur der Einfluss des Analyten besser beleuchtet werden. Daher wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C eine zeitabhängige Studie für verschiedene H_2 -Konzentrationen in synthetischer Luft durchgeführt. Hierfür werden die einzelnen Stoffwerte für Wärmeleitfähigkeit, Gasdichte und spezifischer Wärmekapazität mithilfe der Gleichungen 3.17, 3.20 und 3.21 (s. Kap. 3.4) berechnet. Diese Werte sind auch in Tab. 5.1 dargestellt. Um in einer einzigen Studie alle Gasgemische zu untersuchen, kann ein Materialwechsel auf ein Gebiet des Gases angewandt werden. Die zeitabhängige Studie wird dabei zunächst für das erste Material berechnet; nach erfolgreicher Lösung des Problems wird das Gebiet in das nächste Material geändert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.6 zu sehen. Der Verlauf gleicht im Wesentlichen dem zeitlichen Verlauf der Temperatur in der analytischen Studie. Jedoch sind Abweichungen in der Pulshöhe und speziell in der Anstiegszeit zu verzeichnen. Vergleicht man den Einfluss von Temperatur und Wasserstoffkonzentration erkennt man, dass die Temperatur einen

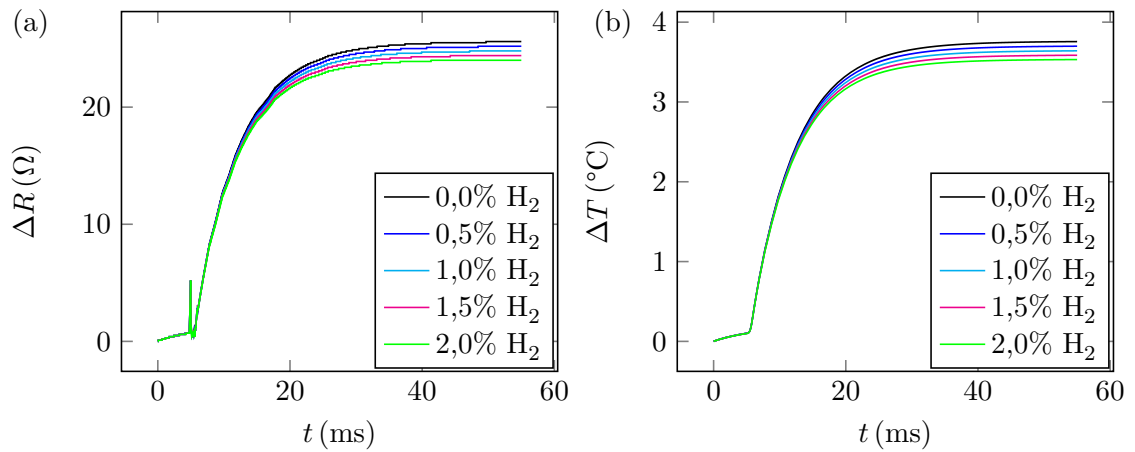


Abbildung 6.6.: Zeitlicher Verlauf des Widerstands (a) bzw. der mittleren Membrantemperatur (b) für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft bei einer Temperatur von 25 °C.

Tabelle 6.1.: Aus der FEM-Simulation ermittelte Pulshöhen ΔR und Zeitkonstanten τ für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C.

	0,0 % H ₂	0,5 % H ₂	1,0 % H ₂	1,5 % H ₂	2,0 % H ₂
$\Delta R(\Omega)$	25,71	25,32	24,92	24,54	24,18
τ (ms)	6,55	6,47	6,39	6,31	6,23

starken Einfluss auf die Sensorantwort hat.

Aus Diagramm 6.6 lässt sich außerdem die Pulshöhe ΔR sowie die Zeitkonstante τ für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen ermitteln. Die Pulshöhe ΔR wird aus der Differenz der Widerstandswerte zu Beginn und am Ende des Pulses ermittelt. Die Zeitkonstante τ beschreibt die Zeit, die ab dem Beginn des Pulses nötig ist, um 63,2 % des Strompulses zu erreichen. Der Wert von 63,2 % ergibt sich aus $1 - \frac{1}{e}$. Sowohl Pulshöhe als auch Zeitkonstante weisen eine Abhängigkeit von der H₂-Konzentration in Laborluft auf. Für höhere Wasserstoffkonzentrationen ergibt sich eine geringe Pulshöhe sowie Zeitkonstante. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen verhält es sich entsprechend umgekehrt. Die exemplarisch für eine Umgebungstemperatur von 25 °C bestimmten Werte für ΔR und τ bei verschiedenen H₂-Konzentrationen sind in Tab. 6.1 dargestellt.

Extrahiert man diese Messgrößen für alle Umgebungstemperaturen T_0 , erhält man eine temperaturabhängige Charakteristik des Verlaufs von ΔR und τ , wie sie in Abb. 6.7 dargestellt ist. Die Pulshöhe ΔR wird mit zunehmendem T_0 größer. Dies deckt sich mit dem Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten der molekularen Atmosphäregase (vgl. Abb. 2.1). Der Verlauf von τ hingegen ist indirekt proportional zur Temperatur. Betrachtet man die Zeitkonstante im elektrischen Kontext ist eine direkte Proportionalität zu Widerstand und Kapazität eines Kondensators bekannt. Der Widerstand kann im thermischen Analogon als Wärmewiderstand betrachtet werden, welcher wiederum indirekt proportional

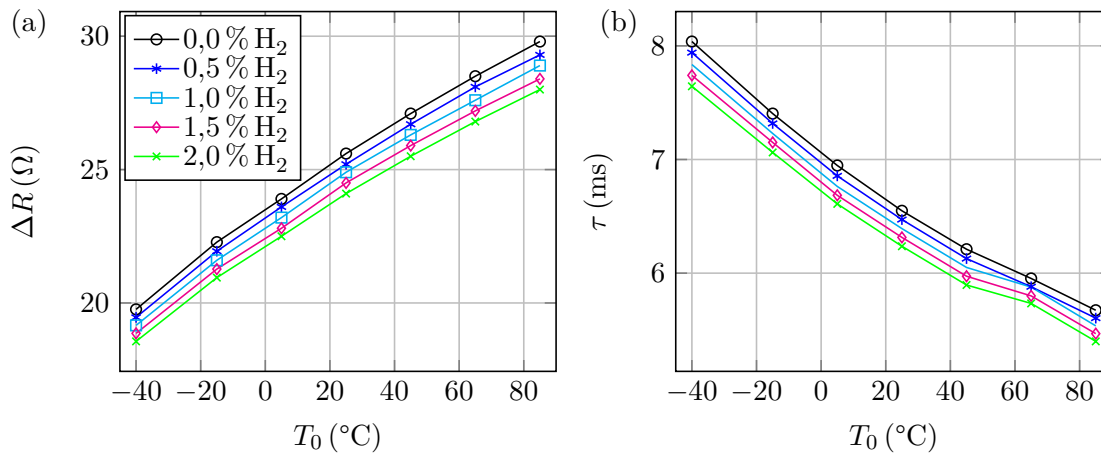


Abbildung 6.7.: Temperaturabhängigkeit der Pulshöhe ΔR (a) sowie der Zeitkonstante τ (b). Während bei ΔR mit steigender Umgebungstemperatur T_0 zunimmt, ist bei τ eine indirekte Proportionalität zu T_0 erkennbar.

zur Wärmeleitfähigkeit ist. So kann erklärt werden, dass τ mit steigender Temperatur und somit steigender Wärmeleitfähigkeit geringer wird. Im hohen Temperaturbereich tritt zudem eine Aufweitung der ΔR -Messpunkte auf, wohingegen die τ -Messpunkte bei höheren Temperaturen eher enger zusammen liegen.

Die Resultate der numerischen Betrachtungen legen nahe, dass neben der Höhe des Widerstands- ΔR bzw. Temperaturpulses ΔT auch die Zeitkonstante τ als Messgröße für die Wasserstoffkonzentration herangezogen werden kann. Ferner besitzt die Umgebungstemperatur einen großen Einfluss auf diese Messgrößen. Das inverse Verhalten von ΔR und τ im Hinblick auf eine Änderung der Umgebungstemperatur deutet darauf hin, dass bei niedrigen Umgebungstemperaturen die Zeitkonstante τ besser als Messgröße geeignet ist, während bei hohen Umgebungstemperaturen die Höhe des Widerstandspulses ΔR eine höhere Unterscheidbarkeit der Wasserstoffkonzentrationen verspricht.

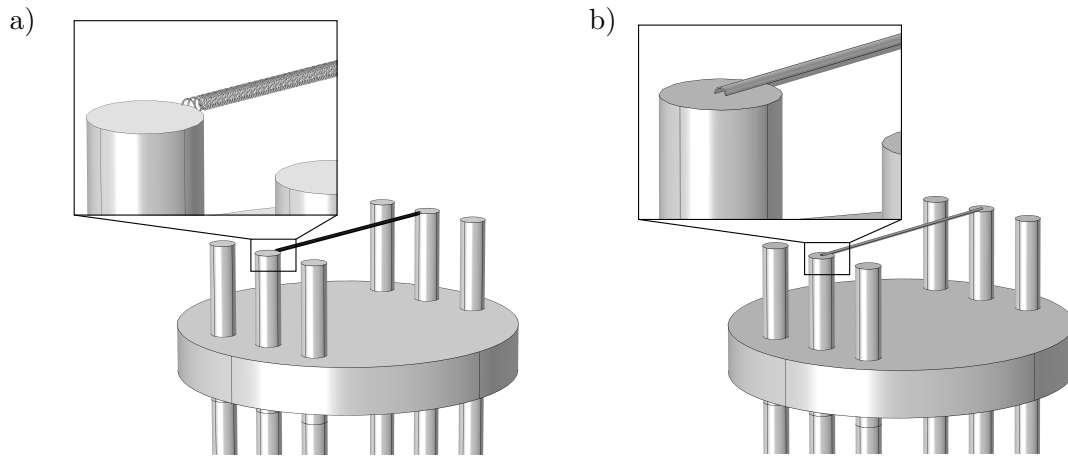


Abbildung 6.8.: Die detaillierte Geometrie (a) ist aufgrund zu vieler Elemente sehr zeit-
aufwändig zu berechnen und mit der zur Verfügung stehenden Hardware
nicht lösbar. Daher wird eine vereinfachte Geometrie (b) für die Berech-
nung herangezogen, welche einen Hohlzylinder mit ansonsten gleichen
Maßen darstellt.

6.2. FEM-Simulation am Mikrodrahtsensor

In Kap. 4.2 wurde für den Mikrodrahtsensor ein analytisches Modell entwickelt. Statt mit gepulsten Strömen wird ein sinusförmiger Stromverlauf zugrunde gelegt und der Sensor mithilfe der 3ω -Methode betrieben. Im Gegensatz zu der analytischen Lösung des MEMS-Chips wurden beim Mikrodrahtsensor auch die Kapazität des Sensorelements selbst und der Wärmeverlust über die Aufhängungen betrachtet. Um die analytische Lösung zu veranschaulichen wurden die quadratischen Mittelwerte der Temperaturamplituden über der Frequenz dargestellt. Dies wurde für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft durchgeführt. Wie Yusibani u.a. hinweisen, hat die analytische Lösung allerdings speziell bei geringen Frequenzen, bei denen die Eindringtiefe in etwa der Distanz zum Boden des TO-Sockels entspricht, einige Schwächen [142]. So soll in den FEM-Studien unter anderem der Effekt überprüft werden, dass die einzelnen Konzentrationen bei einer Frequenz von etwa 500 mHz besser zu unterscheiden sind als bei geringeren Frequenzen.

Das reale Sensorelement besteht aus einem dünnen Draht mit einem Durchmesser von $8\ \mu\text{m}$, der mit einem Wicklungsradius von $50\ \mu\text{m}$ zu über 1000 Wicklungen aufgerollt wurde. Eine angemessene Vernetzung dieser Struktur führt zu einer sehr großen Zahl von Elementen, die in einer zeit- und frequenzabhängigen Studie nicht in einem überschaubaren Zeitaufwand gerechnet werden können und mit der verfügbaren Hardware nicht lösbar sind. Daher wird in der FEM-Studie des Mikrodrahtsensors ein vereinfachtes Modell des Sensorelements verwendet. Statt des helixförmigen Sensorelements wird ein Hohlzylinder verwendet, welcher dieselbe Wandstärke wie der Drahtdurchmesser aufweist. Ein Vergleich beider Geometrien ist in Abb. 6.8 dargestellt. Um den TO-Sockel herum ist wie auch beim MEMS-Chip das zu analysierende Gas in Form eines Quaders

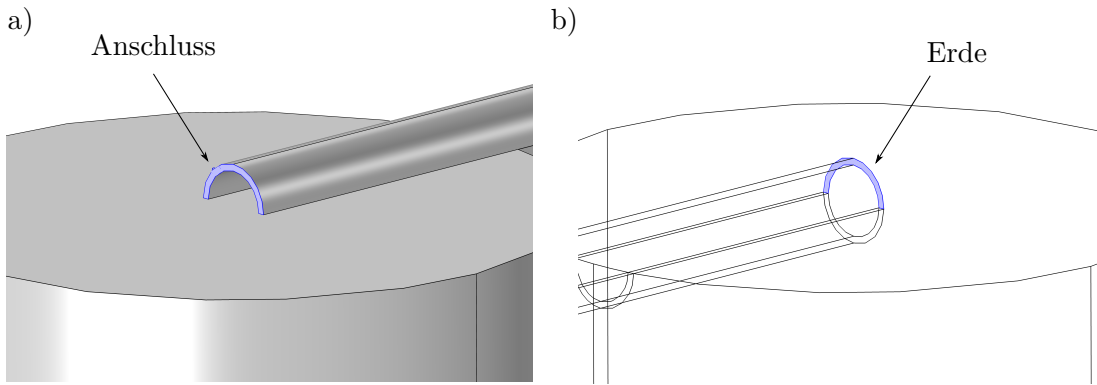


Abbildung 6.9.: Zwischen Anschluss (a) und Erde (b) wird ein sinusförmige Strom beaufschlagt.

(nicht dargestellt) angeordnet.

Um die Amplituden der Temperaturoszillation zu erhalten wird eine zeitabhängige Studie mit den Modulen *Wärmetransport in Festkörpern und Fluiden* und *Elektrische Ströme* durchgeführt¹. Beide Module werden über *Elektromagnetische Erwärmung* gekoppelt. Der Hohlzylinder wird zwischen seinen Grundflächen mit einem sinusförmigen Strom beaufschlagt (s. Abb. 6.9a und 6.9b). Dazu wird wie zuvor die eine Seite als „Anschluss“ und die andere Seite als „Erde“ definiert.

Wie beim MEMS-Sensor wird dieses Gebiet als Wärmequelle wieder in das Wärmetransport-Modul eingespeist (s. Abb. 6.10a). Die Gleichungen sind im Wesentlichen dieselben, wie bei der Studie des MEMS-Sensors. Lediglich die Tatsache, dass das Sensorelement nicht als dünne Schicht, sondern als dreidimensionale Struktur betrachtet wird, führt dazu, dass der externe Term J_c stärker gewichtet wird, indem $d_S = 1$ gesetzt wird.

Die Oberfläche des Hohlzylinders wird erneut über das Submodul *Oberfläche-zu-Umgebung Strahlung* als diffuse Strahlungsquelle definiert. Der TO-Sockel, auf dem das Sensorelement fixiert ist, ist über die PINs mit der Wärmesenke verbunden. Daher wird an den rückseitigen Enden der PINs eine Dirichlet-Randbedingung angewandt und die Oberflächen der PIN-Enden auf Umgebungstemperatur $T_0 = 25^\circ\text{C}$ gehalten, was in Abb. 6.10b zu sehen ist.

Wie in Abb. 6.11 exemplarisch für einen sinusförmigen Strom mit der Frequenz 1 Hz dargestellt ist, oszilliert die Temperatur mit doppelter Frequenz des Eingangsstroms. Die Temperaturoszillation weist dabei eine Phasenverschiebung von ϕ gegenüber dem Eingangstrom auf. Ferner ist zu erkennen, dass die Temperaturverteilung über dem Sensorelement nicht homogen ist und die Verluste über die Aufhängungen einen starken Temperaturgradienten zur Folge haben. Aufgrund dieser Wärmeverluste über die Aufhängungen wird auch hier ein Integrationsoperator angewandt, welcher die Temperaturverteilung über die gesamte Mantelfläche des Hohlzylinders integriert. Diese Durch-

¹Das Heizelement ist in diesem Fall ein dreidimensionales Objekt und kann nicht mit dem Modul *Elektrische Ströme in Schalen* als dünne Schicht angenähert werden, so wie es beim MEMS-Sensor der Fall war

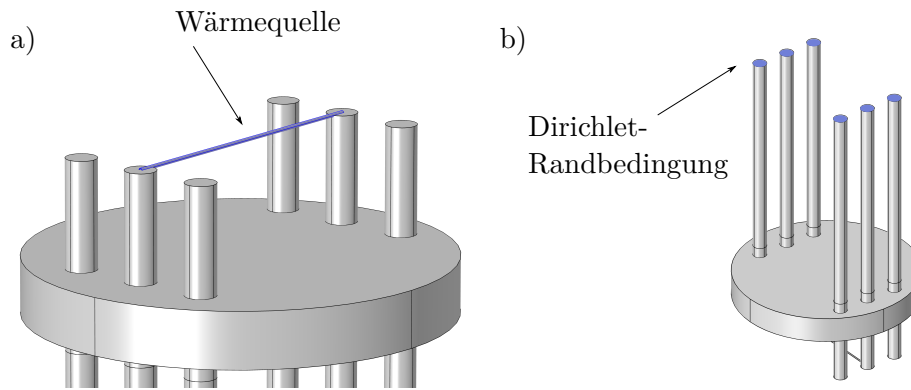


Abbildung 6.10.: (a) Durch den an den Enden des Hohlzylinders eingespeisten Strom fungiert dieser als Wärmequelle (b) Eine Dirichlet-Randbedingung wird an den Unterseiten der TO-Sockel PINs angewandt; die blau markierte Fläche wird während der gesamten Studie auf Umgebungstemperatur $T_0 = 25\text{ °C}$ fixiert. Der Sensor ist auf dem Kopf stehend dargestellt.

schnittstemperatur ist in Abb. 6.12 für drei verschiedene Frequenzen über die Zeit aufgetragen.

Dort ist zu erkennen, dass die Temperaturamplitude ΔT_{AC} mit zunehmender Frequenz geringer wird. Dieses Verhalten liegt an der Wärmekapazität des Sensorelements. Ab einer gewissen Frequenz kann dieses dem sinusförmigen Eingangsstrom nicht mehr vollständig folgen und die Temperaturoszillation wird abgeschwächt. Mit einem in Python implementierten Auswertungsalgorithmus können die Amplituden der einzelnen Frequenzen aus der Simulation extrahiert werden. Dazu wird für jede Frequenz eine zeitliche Periode betrachtet, in der mindestens 10 Temperaturschwingungen ausgeführt werden können. Speziell bei hohen Frequenzen $> 20\text{ Hz}$ muss diese Zeit deutlich länger sein, damit die Temperatur um einen konstanten Wert ΔT_{DC} oszilliert. Daher wird für jede Frequenz lediglich die zweite Hälfte dieser Zeitperiode für die Auswertung der Temperaturamplitude herangezogen. Für die in diesem Abschnitt liegenden Schwingungen wird die Amplitude mithilfe der in Python implementierten Bibliothek *peakutils* ermittelt, die einzelnen Werte gemittelt und der quadratische Mittelwert der Amplituden gebildet. Dies wird für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen ähnlich wie in Teil 6.1 durchgeführt. Der Verlauf der quadratischen Mittelwerte der Amplituden über der Frequenz ist in Abb. 6.13a dargestellt.

Obwohl eine vereinfachte Geometrie verwendet wird, sind die zeitaufgelösten FEM-Studien auch hier zeitlich umfangreich. Daher kann nur eine begrenzte Anzahl von Frequenzen betrachtet werden, um den qualitativen Verlauf der Temperaturamplituden $\Delta T_{AC,rms}$ darzustellen. Der Verlauf von $\Delta T_{AC,rms}$ wird in Abb. 6.13 daher mithilfe der Messpunkte über einen sigmoidalen Fit angenähert. Als Funktion wird eine Hill-Funktion verwendet. Da die einzelnen Datenpunkte und -kurven schwer voneinander zu

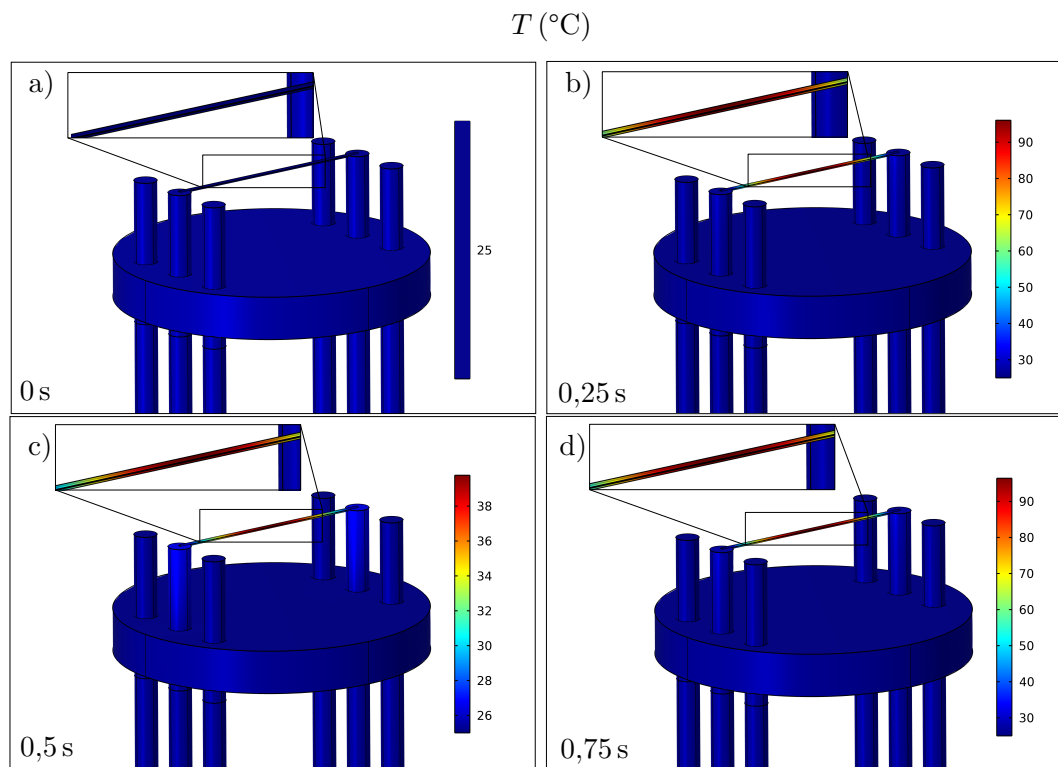


Abbildung 6.11.: Zeitlicher Verlauf der Temperaturentwicklung am vereinfachten Sensorelement. Zu Beginn (a) ist die komplette Geometrie auf Anfangstemperatur von 25 °C. Nach ca. 250 ms (b) wird bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz das erste Temperaturmaximum erreicht. Dieses ist um einige Millisekunden phasenverschoben. Nach 500 ms (c) kühlt das Sensorelement wieder stark ab, was durch einen Blick auf die Farbskala deutlich wird. Das Sensorelement erreicht jedoch nicht mehr die Anfangstemperatur. Danach beginnt der Zyklus erneut (d). Aufgrund des Speicherterms (s. Gl. 6.1) wird eine höhere Temperatur als in (b) erreicht. In (b) bis (d) sind außerdem die starken Wärmeverluste über die Enden des Sensorelements sehr gut zu erkennen.

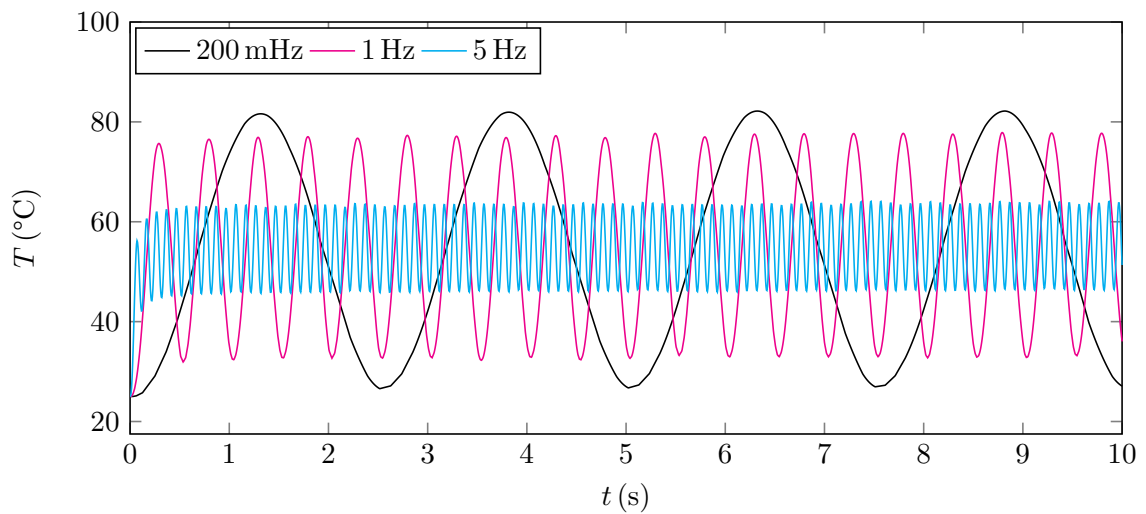


Abbildung 6.12.: Ergebnisse der Simulation: zeitlicher Verlauf der Temperaturoszillationen integriert auf die gesamte Oberfläche des Sensorelements für drei exemplarische Frequenzen.

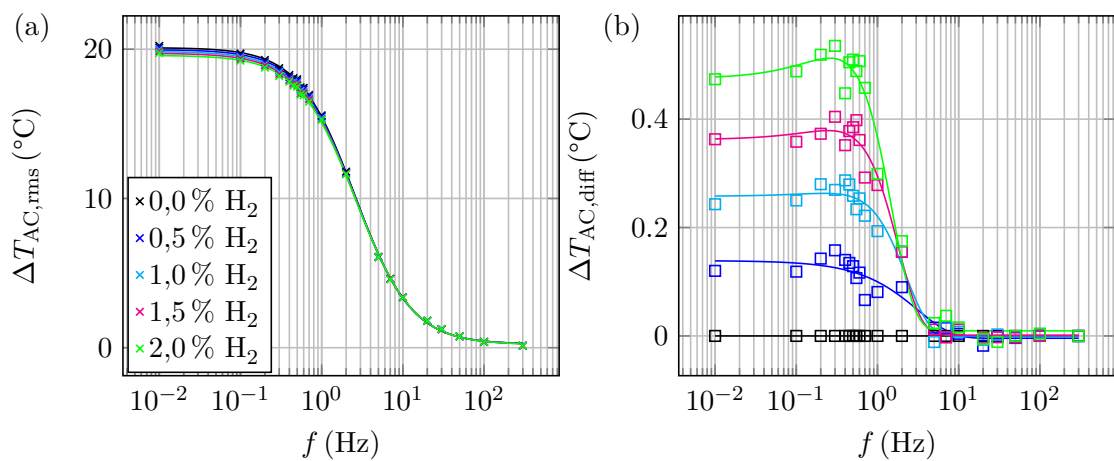


Abbildung 6.13.: (a) Quadratische Mittelwerte der Temperaturamplituden in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Konzentrationen von H_2 in synthetischer Luft. (b) Quadratische Mittelwerte der Temperaturamplituden (siehe (a)) differenziert auf 0% H_2 . Trotz einer Erhöhung der Dichte der Datenpunkte in diesem Frequenzbereich ist das Maximum bei einer Anregefrequenz von etwa 0,5 Hz deutlich schlechter erkennbar.

unterscheiden sind, wird auch hier eine differenzierte Darstellung abgebildet (s. Abb. 6.13b). Dort werden die Datenpunkte aus der Simulation auf eine Wasserstoffkonzentration von 0 % in synthetischer Luft differenziert und anschließend über einen sigmoidalen Fit angenähert.

Anders als beim nicht-differenzierten Plot haben die Messpunkte hier eine größere Streuung. Diese Streuung ist darauf zurückzuführen, dass die Temperaturoszillationen selbst Schwankungen aufweisen, welche im nicht-differenzierten Plot weniger stark zu Buche treten. Diese Schwankungen können in den berücksichtigten Schwingungen nicht immer ganz heraus gemittelt werden, so dass speziell im kleinen Frequenzbereich größere Abweichungen zur Fitfunktion auftreten. Um die Anregungsfrequenz von 450 mHz herum wurde die Dichte der Datenpunkte erhöht um den Effekt aus den analytischen Betrachtungen zu bestätigen. Da die Differenz der Temperaturoszillationen $\Delta T_{AC,diff}$ zwischen den einzelnen Kurven hier generell deutlich geringer ist, als bei den analytischen Studien, ist auch hier das Maximum bei 450 mHz deutlich schwächer ausgeprägt. Dennoch deutet sich eine leichte Erhöhung der differenziellen Temperaturamplituden bei dieser Frequenz an.

Sowohl die Studie am MEMS-Sensor als auch die numerischen Untersuchungen am Mikrodrahtsensor deuten auf eine gute Funktionalität der beiden Sensoren unter den betrachteten Betriebsmodi hin. Im weiteren Verlauf soll daher eine experimentelle Messumgebung entwickelt werden und die Sensoren unter realen Bedingungen charakterisiert werden.

7. Experimentelle Charakterisierung der Sensoren

Um die beiden Sensoren (MEMS-Chip und Mikrodrahtsensor) mithilfe der beiden zuvor beschriebenen Verfahren (gepulste Ströme und 3ω -Methode) experimentell zu untersuchen, wird ein Aufbau benötigt, der die gewünschten Gase und Gasgemische nicht nur in einer möglichst genauen Zusammensetzung bereitstellt, sondern auch sicherheitsrelevanten Aspekten genügt. Wasserstoff ist – wie bereits zu Beginn der Arbeit erwähnt – hochexplosiv und kann weder optisch noch durch seinen Geruch wahrgenommen werden. Der verwendete Wasserstoff ist daher bereits in der Gasflasche zu 8 % in Stickstoff verdünnt und wird in den Messungen nur bis zu einer Konzentration von maximal 4 % bereitgestellt, was dem unteren Explosionslimit entspricht, das von BAM und Europäischer Kommission definiert wurde [22, 160]. Höhere Konzentrationen würden einen deutlich erhöhten Sicherheitsaufwand erfordern, welchem der verwendete Gasmessplatz nicht entspricht.

7.1. Messumgebung

Zur Bereitstellung verschiedener Gasgemische wird der Gasmessplatz bei Vitesco Technologies GmbH in Regensburg genutzt. Dieser besteht aus einem Digestorium, zu welchem die einzelnen Rein- bzw. Flaschengase über ein Rohrleitungssystem geführt werden. Durch die stetige Absaugung wird Wasserstoff im Fall eines Lecks direkt abgesaugt und kann nicht in die Laboratmosphäre gelangen. Im Digestorium befindet sich an jeder Gaszuleitung ein Massendurchflussregler (MFC, Firma Bronkhorst). Mithilfe dieser Steuereinheit kann die Gasmenge in jeder einzelnen Leitung eingestellt werden. Über die so geregelten Volumenflüsse kann die Konzentration jedes Gases exakt eingestellt werden. Die Steuerung der MFCs wird über ein LabVIEW Programm geregelt.

Nach den MFCs vereinigen sich die Gasleitungen und das eingestellte Gasgemisch kann zur Messeinheit für die Sensoren gelangen. Die Messeinheit oder Messschiene ist ein gefrästes Edelstahlbauteil mit mehreren Gewindebohrungen in länglicher Ausführung. Eine Fotografie dieser Messeinheit ist in Abb. 7.1 dargestellt.

In diese Bohrungen können Einschraubmodule eingesetzt werden, welche sowohl mit den zu charakterisierenden Sensoren als auch mit Referenzsensoren bestückt werden. Durch die Verschraubung mit einem zusätzlichen Dichtungsring wird ein luftdichter Abschluss der Sensoren gewährleistet. Die Sensoren werden hierbei kopfüber eingeschraubt, damit Kamineffekte und somit natürliche Konvektion zusätzlich unterdrückt werden. Damit

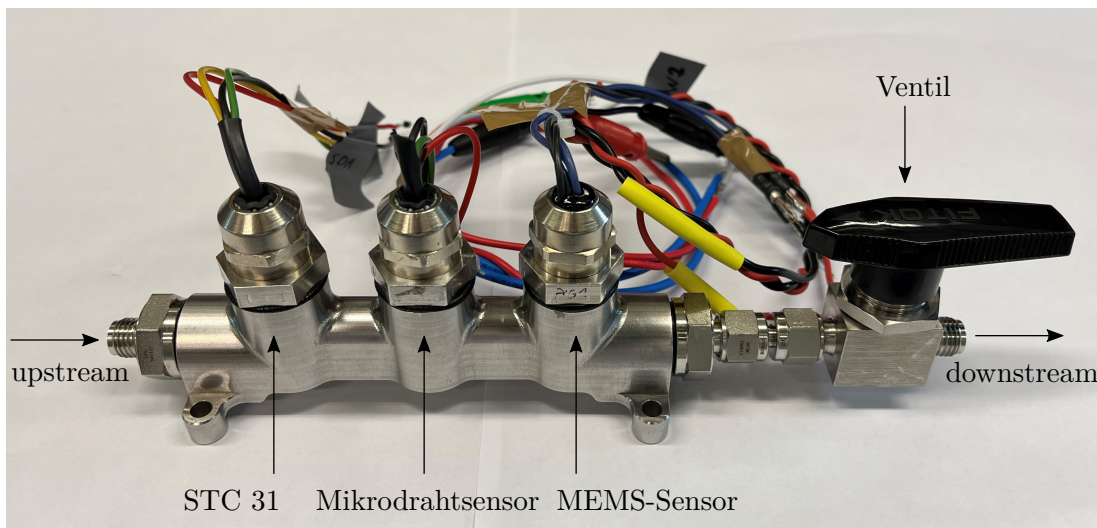


Abbildung 7.1.: Photographie der Messschiene: Neben den beiden zu überprüfenden Sensoren (Mikrodrahtsensor und MEMS-Sensor) ist zusätzlich ein Referenzsensor STC 31 der Firma Sensirion implementiert. Eine nähere Erläuterung hierzu findet sich in Kap. 8. Das Gasgemisch strömt von links durch die Schiene und wird nach rechts zur Absaugung geleitet. Für statische Messungen ist ein zusätzliches Absperrventil am Gasausgang integriert.

sich während der Messung kein unerwünschter Überdruck aufbaut, befindet sich in der Messschiene neben dem Gaszufluss auch ein Gasabfluss. Die zu- bzw. abgeführten Gasleitungen können mit Swagelok-Verbindungen mit den Messschienen verbunden werden. Am Ein- und Ausgang der Messschiene befinden sich außerdem manuelle Absperrventile, die nach ausreichender Spülzeit mit dem gewünschten Gasgemisch geschlossen werden, um eine konstante Gaszusammensetzung während einer statischen Messung zu gewährleisten. Ferner werden so die Einflüsse von Konvektion vermindert.

Zwischen MFCs und Messschiene befindet sich außerdem eine regelbare Verdampfungseinheit. Diese ist wiederum mit einem Wassertank verbunden. Mithilfe eines integrierten Heizers kann somit flüssiges Wasser in die Gasphase transferiert werden und die zu messende Gaskonzentration mit einem bestimmten Anteil an relativer Feuchte versehen werden. Um die Sensoren bei verschiedenen Umgebungsbedingungen untersuchen zu können, ist neben der relativen Feuchte und dem Umgebungsdruck auch die Berücksichtigung der Umgebungstemperatur wichtig. Hierfür kann die Messschiene in einen Temperaturschrank integriert werden. In diesem können Temperaturen von -15 °C bis 85 °C bereitgestellt werden. Der gesamte Gasmessplatz ist schematisch in Abb. 7.2 dargestellt.

7.2. Gepulste Messungen

Wie in Abschnitt 5 erläutert, sind die Sensoren zur Unterseite hin kontaktiert. Diese elektrische Kontaktierung dient dabei sowohl der Stromversorgung der Sensoren als auch der

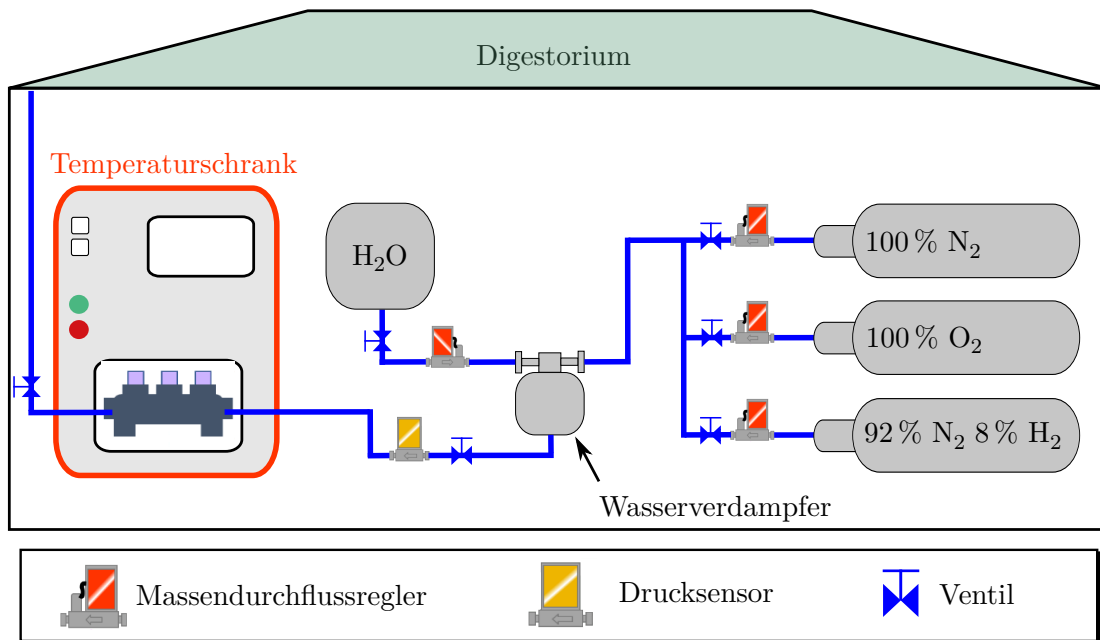


Abbildung 7.2.: Schematische Zeichnung des Gasmessplatzes: die Messschiene, in der sich die Sensoren befinden, ist mit einem System von Gasleitungen verbunden. Die gewünschte Gaskonzentration wird über MFCs bereitgestellt und kann optional mit einem gewissen Grad an relativer Feuchtigkeit versehen werden. Die Messschiene befindet sich in einem Klimaschrank, in welchem Temperaturen zwischen $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht werden können.

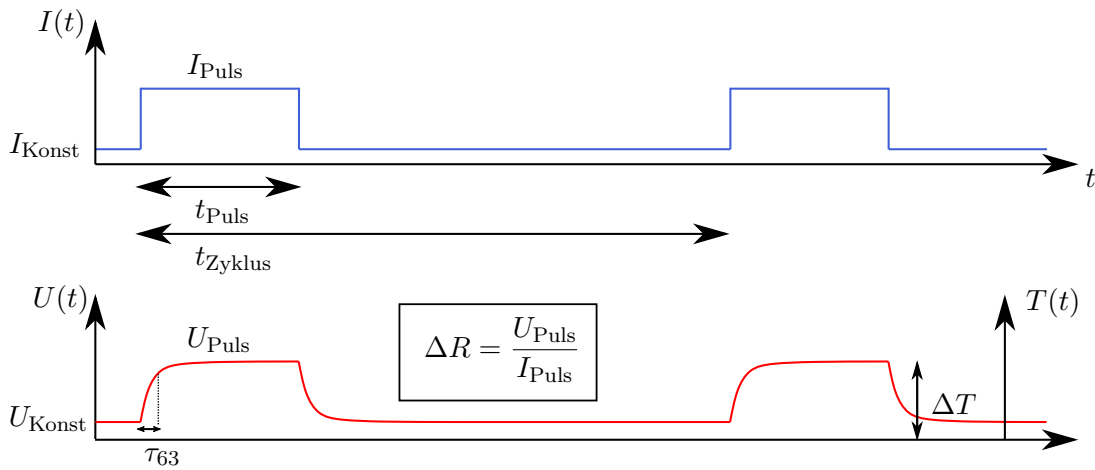


Abbildung 7.3.: Schematische Zeichnung der Anregungspulse und der entsprechenden Spannungs- und Temperaturantwort. Die Spannung folgt dem Strompuls verzögert im Verlauf. Aus dem Spannungspuls kann die Zeitkonstante abgelesen sowie die Höhe des Widerstandspulses berechnet werden.

Messdatenauslesung. In einem ersten Schritt wird so der Sensor mit gepulsten Strömen versorgt. Diese sorgen für eine Erwärmung des Sensorelements, welche über eine Widerstandsänderung detektiert werden kann (s. Abb. 7.3). Um die Widerstandsänderung mit der Temperatur korrelieren zu können muss zunächst eine Widerstands-Temperatur Kennlinie aufgenommen werden, um den TCR des Sensorelements zu bestimmen.

7.2.1. MEMS-Sensor

Um die Widerstands-Temperatur-Charakteristik des Sensors zu ermitteln, werden verschiedene Temperaturen im Temperaturschrank angefahren und bei jeder dieser Temperaturen die Spannung am Sensorelement über einen sehr geringen Konstantstrom gemessen. Aus der Spannung wird der (temperaturabhängige) Widerstand des Sensorelements berechnet. Die entstehende Kennlinie, welche in Abb. 7.4a dargestellt ist, kann durch ein Taylorpolynom n -ten Grades beschrieben werden. Im einfachsten und in der Regel ausreichenden Fall kann die Reihe nach der ersten Ordnung abgebrochen werden und eine lineare Approximation erfolgen:

$$R(T) = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_0)) \quad (7.1)$$

Über eine lineare Fitfunktion in Abb. 7.4b kann der Temperaturkoeffizient bestimmt werden. Der so ermittelte Wert für den MEMS-Sensor beträgt $\alpha_{\text{MEMS}} = 4,21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert weicht erkennbar vom Literaturwert ($\alpha_{\text{Nickel}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), was an der verwendeten Dünnschichttechnik liegt [161]. Zusätzlich besteht die Heizstruktur zu etwa 10% aus Chrom, welches einen deutlich geringeren TCR aufweist.

Mithilfe der Widerstands-Temperatur Kurve kann außerdem zwischen den einzelnen

Messpulsen über das Anlegen eines geringen Konstantstroms und der simultanen Messung des Widerstands die aktuelle Temperatur am Sensorelement bestimmt werden. Dies kann unter anderem bei einer temperaturabhängigen Messung dafür verwendet werden, die vorgegebenen Werte mit denen des Temperaturschanks abzugleichen. Anschließend wird der Konstantstrom zunächst schrittweise um $50\ \mu\text{A}$, später in größeren Schritten erhöht und wie zuvor der Widerstand berechnet (siehe Abb. 7.4a). Die beiden Kurven können schließlich miteinander korreliert werden und die Temperaturerhöhung über dem Strom aufgetragen werden, was in Abb. 7.4c ersichtlich ist. Aus dieser Korrelation geht hervor, dass bei einem Strom von $I_{\text{Konst}} = 200\ \mu\text{A}$ die Eigenerwärmung des Sensorelements vernachlässigbar ist. Dieser Wert kann für die Temperaturmessung zwischen den einzelnen Pulsen herangezogen werden.

Für die Messung selbst wird eine Temperaturerhöhung von ca. $5\ ^\circ\text{C}$ angestrebt. So soll der parasitäre Einfluss von Wärmestrahlung und der Leistungsverbrauch minimiert werden. Der für diese Temperaturdifferenz nötige Strom kann über die Fitfunktion ermittelt werden und beträgt $I_{\text{Puls}} = 840\ \mu\text{A}$. Je höher I_{Puls} gewählt wird, desto höher wird der Temperaturanstieg am Sensorelement und desto höher wird das Spannungs- bzw. Widerstandssignal, welches als Sensorgröße dient. Das erhaltene Verhältnis von ca. 4:1 zwischen I_{Puls} und I_{Konst} wird auch von anderen Forschungsgruppen so angewandt und dient dazu, das Signal-Rauschen-Verhältnis zu optimieren [106]. Neben der Höhe des Widerstandspulses ΔR wird auch die Zeitkonstante $\tau_{63} =: \tau$ des Widerstandspulses als Messsignal herangezogen. Diese entspricht der Zeit, welche benötigt wird, um $63,2\%$ ($\cong 1 - \frac{1}{e}$) der Maximalamplitude des Pulses zu erreichen.

Um beide Messgrößen korrekt auswerten zu können, muss die Pulslänge t_{Puls} so gewählt werden, dass das Sättigungsniveau des Widerstands innerhalb der Pulslänge erreicht wird. Diese Zeit hängt – wie beim elektrischen Pendant eines Kondensators – auch hier von Wärmekapazität und Wärmewiderstand des Sensorelements ab. Um die nötige Pulslänge abschätzen zu können wird der Sensor mit einem Strompuls beaufschlagt und die Sprungantwort des Sensorelements ausgewertet. Dies wird für verschiedene Pulshöhen durchgeführt und ist in Abb. 7.5 dargestellt. Die Strompulse werden über eine hochpräzise Stromquelle (B2961A von Keysight) bereitgestellt. Die gleichzeitige Spannungsmessung erfolgt über ein Digitaloszilloskop (RTO2034 von Rohde & Schwarz). Die Spannung wird mit einer Samplingrate von $100\ \text{ks}\ \text{s}^{-1}$ über zwei Minuten hin aufgezeichnet und über die zweite Minute (60 aufeinanderfolgende Messungen) gemittelt. Der Widerstand wird über die Spannungsmessung bezogen auf den Puls- bzw. Konstantstrom (I_{Puls} bzw. I_{Konst}) berechnet und mithilfe des Temperaturkoeffizienten α_{MEMS} in eine Temperatur umgerechnet.

Aus der Auftragung ist ersichtlich, dass eine Pulslänge von $t_{\text{Puls}} = 50\ \text{ms}$ für das Erreichen eines thermischen Gleichgewichts ausreichend ist. Für die Regeneration des Sensors wird ein Messzyklus von einer Messung pro Sekunde gewählt. Daraus folgt, dass nach dem Anlegen des Pulses für $t_{\text{Zyklus}} = 950\ \text{ms}$ gewartet wird. Aus dem Verhältnis von Pulslänge t_{Puls} und Zykluszeit t_{Zyklus} resultiert ein Tastgrad (engl. duty cycle) von 5% .

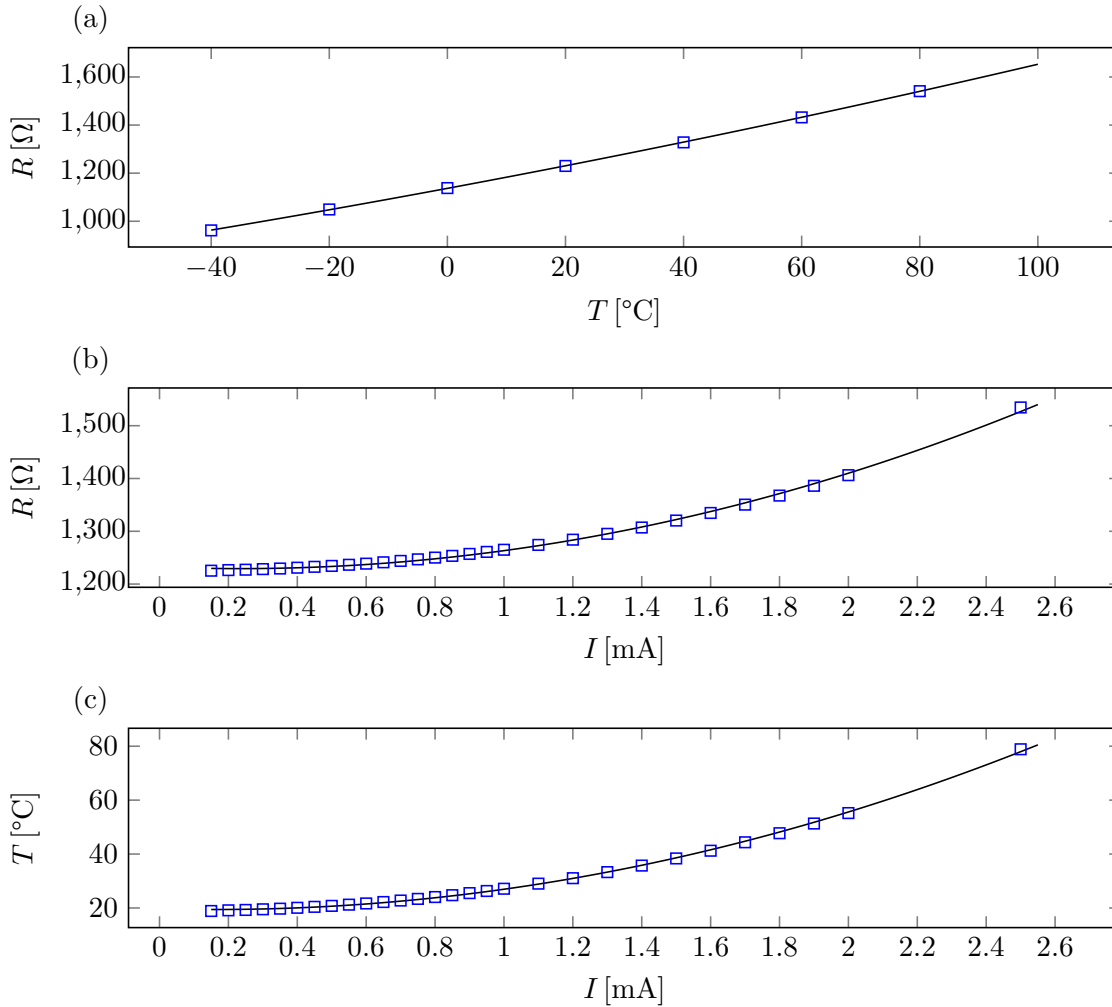


Abbildung 7.4.: Temperaturkalibrierung des MEMS-Sensors. Zunächst wird im Temperaturschrank bei sehr geringem Strom für verschiedene Temperaturen der Widerstand gemessen (a). Aus diesem Diagramm kann der TCR der Nickeldünnschicht ermittelt werden. Bei verschiedenen Strömen wird anschließend der Widerstand über dem Heizelement gemessen (b). Beide Messungen können miteinander korreliert werden, um herauszufinden, bei welchem Strom welche Temperatur am Sensorelement erreicht wird (c).

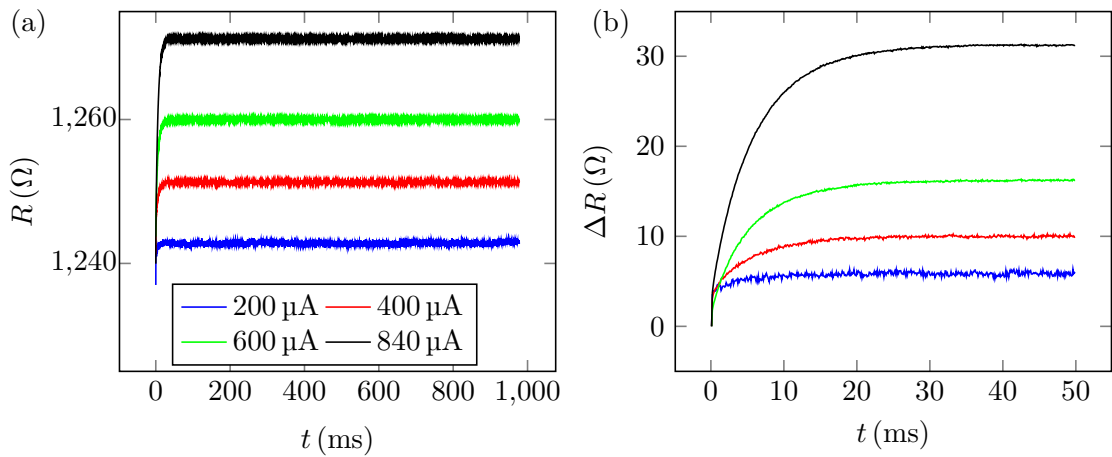


Abbildung 7.5.: Abschätzung der nötigen Pulsdauer bei verschiedenen Pulshöhen. Nach ca. 30 bis 40 ms ist der Widerstand des Pulses gesättigt, daher sind bereits 50 ms für die Pulsdauer ausreichend. Es ist außerdem erkennbar, dass bei einem Strom von 200 μA nahezu keine Eigenerwärmung des Sensorelements auftritt; dieser Wert für den Konstantstrom I_{Konst} gewählt. Bei einem Strom von 840 μA ist eine Widerstandserhöhung von ca. $\Delta R = 30 \Omega$ erkennbar.

Je geringer dieser Tastgrad gewählt wird, desto geringer ist die Leistungsaufnahme des Sensors. Die Leistungsaufnahme und das Regenerationsverhalten des Sensors wird in Kap. 8 näher diskutiert.

In Abb. 7.6 sind mehrere Pulse mit einer Pulslänge von 50 ms für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen bei einer Umgebungstemperatur von 25 $^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Wie zu erkennen ist, variiert der Grundwiderstand bei $t = 0$ von Messung zu Messung leicht (s. Abb. 7.6a). Daraus ergibt sich auch eine scheinbare Temperaturvariation zwischen den einzelnen Messungen (s. Abb. 7.6b). Es ist daher wichtig für jede Messreihe nicht das Sättigungsniveau als Messgröße heranzuziehen, sondern die Widerstandsdifferenz zwischen Anfangs- und Endwiderstand. In Abb. 7.7 sind daher die differentiellen Widerstands- und Temperaturwerte dargestellt, welche aus einer Subtraktion des Widerstandswerts der einzelnen Kurven bei $t = 0$ resultieren und im Anschluss mithilfe des gleitenden Durchschnitts der Messdaten geglättet wurden. Analog wird auch für die Temperatur vorgegangen. Die einzelnen Pulse sind nun homogen verteilt und gut voneinander unterscheidbar. Die angestrebte Temperaturdifferenz von $\Delta T = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wird gut erreicht. Die Kurven weisen in Form und Amplitude eine große Ähnlichkeit mit den aus analytischen Berechnungen und Simulation erhaltenen Graphen auf. Ein direkter Vergleich der einzelnen Kurven wird am Ende dieses Abschnitts vorgenommen.

7.2.2. Mikrodrahtsensor

Da der Mikrodrahtsensor aus Wolfram besteht, muss auch hier zunächst eine Temperaturkalibrierung durchgeführt werden. Diese dient wie beim MEMS-Sensor der Abschätzung der erreichten Temperaturen sowie der Korrelation zwischen Widerstand,

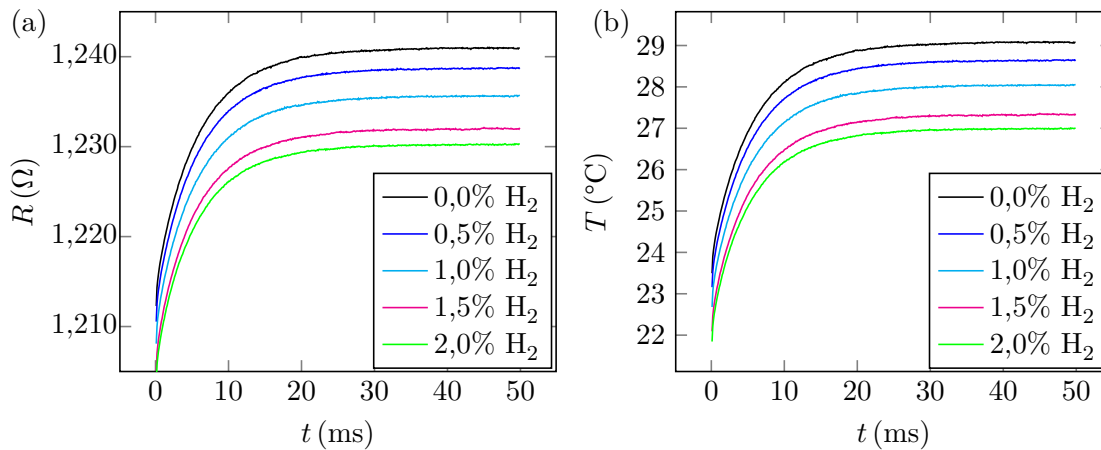


Abbildung 7.6.: Zeitlicher Verlauf des Widerstands (a) bzw. der mittleren Membrantemperatur (b) des MEMS-Sensors für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C.

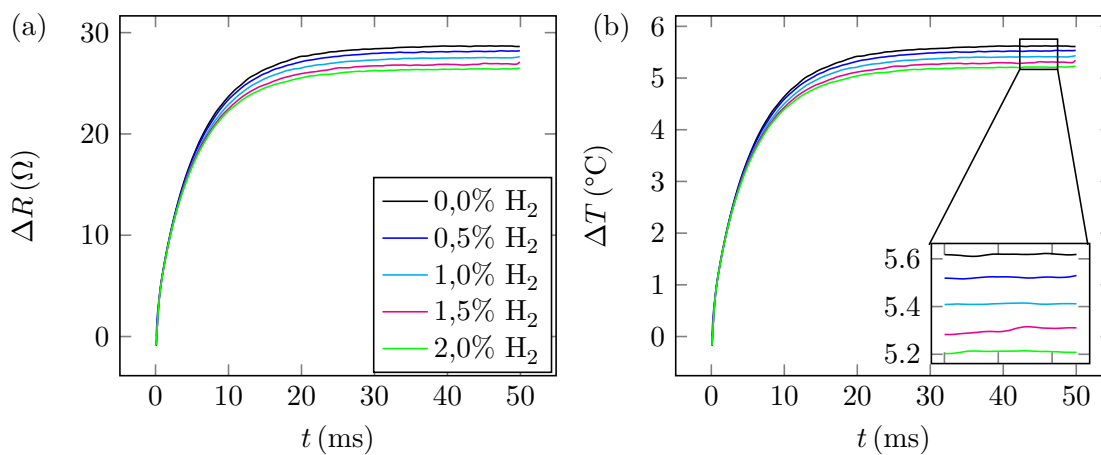


Abbildung 7.7.: Geglätteter zeitlicher Verlauf des Widerstandspulses ΔR (a) bzw. der mittleren Membrantemperatur ΔT (b) bezogen auf den Widerstandswert des MEMS-Sensors am Pulsanfang für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft bei einer Temperatur von 25 °C.

Strom und Temperatur. Mithilfe dieser Vorgehensweise kann zunächst der TCR des Mikrodrahtsensors über eine Widerstands-Temperatur-Rampe ermittelt werden, welche in Abb. 7.8 dargestellt ist. Mit linearer Approximation des Taylorpolynoms erhält man einen Wert von $\alpha_{\text{Wendel}} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert liegt deutlich näher am Literaturwert für Wolfram ($\alpha_{\text{Wolfram}} \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Da der Wendeldraht keine Dünnschicht darstellt, ist auch dieser Wert plausibel.

Um den Strom mit einer Temperaturerhöhung korrelieren zu können, muss wie beim MEMS-Sensor bei verschiedenen Konstantströmen der Widerstand gemessen werden (s. Abb. 7.8b). Daraus kann schließlich eine Temperatur-Strom Charakteristik erstellt werden, welche in Abb. 7.8c dargestellt ist. Daraus geht hervor, dass bei einem Strom von 2 mA nahezu keine Eigenerwärmung festgestellt werden kann. Dieser Strom wird also für den Mikrodrahtsensor als Konstantstrom zwischen den Pulsen verwendet, um die Temperatur am Sensorelement zu überwachen.

In Abb. 7.9 ist die Sprungantwort des Sensors bei verschiedenen Pulshöhen dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass erst nach ca. 600 bis 800 ms ein Sättigungswert des Widerstands erreicht wird. Es wird daher eine Pulsdauer von 1 s für die gepulsten Messungen am Mikrodrahtsensor gewählt. Zusammen mit einer Wartezeit von 9 s ergibt sich hier ein Tastgrad von 10 %. Auch auf das Regenerationsverhalten des Mikrodrahtsensors wird in Kap. 8 näher eingegangen. Die Pulse werden vom RTO2034 hier für eine Dauer von 5 Minuten aufgezeichnet und über die zweite Hälfte (2 min und 30 s) gemittelt. Dadurch ergibt sich eine Mittlung über 15 Pulse. Dies ist zwar nur ein Viertel der gemittelten Pulse des MEMS-Chips, jedoch müsste man für die selbe Anzahl der gemittelten Pulse eine Messdauer von 20 min veranschlagen. Trotz des hermetischen Aufbaus der Messschiene kann es über die Zeit zur Verflüchtigung des Wasserstoffs kommen und somit eine konstante Wasserstoffkonzentration nicht mehr gewährleistet werden.

Bei einer Temperaturerhöhung von 5°C , wie sie beim MEMS-Sensor angestrebt wurde, ist das SNR zu schlecht um vernünftige Messungen durchzuführen. Dies liegt einerseits an der geringeren Signalstärke des Mikrodrahtsensors bei vergleichbarem Rauschen und wird durch die geringere Anzahl von Pulsen, über die gemittelt werden soll, verstärkt. Daher wird die Zieltemperatur erhöht und auf $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ gesetzt. Nach Abb. 7.8c ist dies bei einem Strom von etwa 8 mA der Fall. Dieser Wert wird also als Pulsstrom I_{Puls} festgelegt. Als Konstantstrom wird $I_{\text{Konst}} = 2 \text{ mA}$ zwischen den Pulsen definiert. Auch hier wird somit das vorher angesprochene Verhältnis von 4:1 zwischen I_{Puls} und I_{Konst} eingehalten. Aus der größeren Trägheit des miniaturisierten Mikrodrahtsensors ist ebenfalls erkennbar, dass die Zeitkonstante im Vergleich zum MEMS-Chip deutlich größer ist und im Fall des Mikrodrahtsensors etwa 150 ms beträgt. Dieser Wert liegt um einen Faktor 20 über dem Wert des MEMS-Sensors.

In Abb. 7.10 sind die am Mikrodrahtsensor gemessenen Widerstands- und Temperaturpulse in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen aufgetragen. Im der eingebetteten Auftragung wird das trotz der Signalerhöhung verstärkte Rausch-

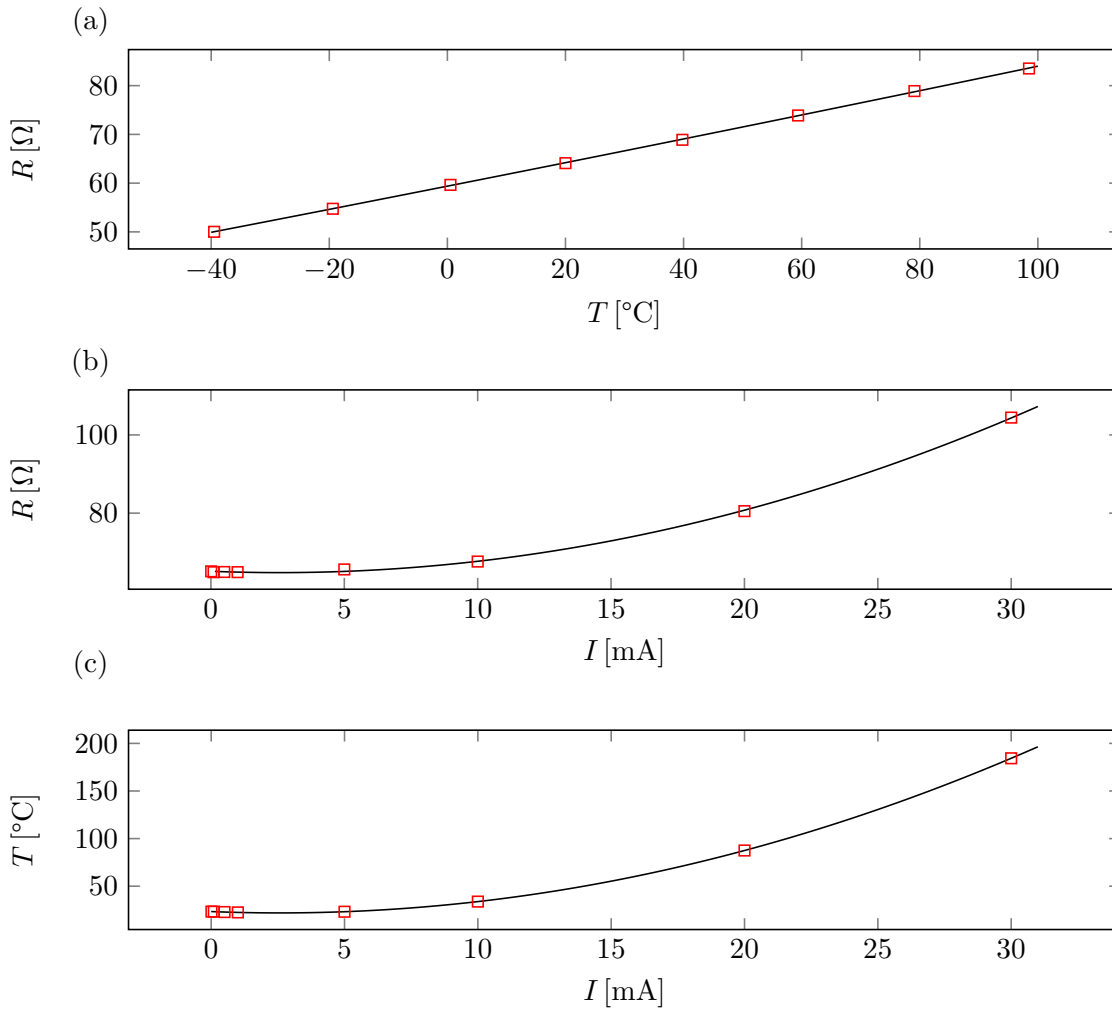


Abbildung 7.8.: Temperaturkalibrierung des Mikrodrahtsensors. Zunächst wird im Temperaturschrank bei sehr geringem Strom für verschiedene Temperaturen der Widerstand gemessen (a). Aus diesem Diagramm kann der TCR des Wolframdrahts ermittelt werden. Bei verschiedenen Strömen wird anschließend der Widerstand über dem Heizelement gemessen (b). Beide Messungen können miteinander korreliert werden, um herauszufinden, bei welchem Strom welche Temperatur am Sensorelement erreicht wird (c). Dies ist für den Abgleich der Simulationen und analytischen Berechnungen nötig.

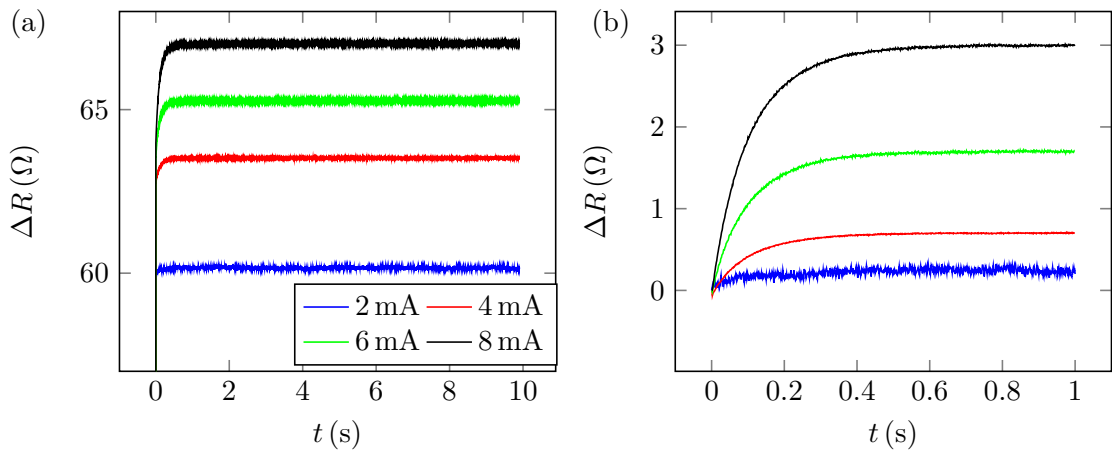


Abbildung 7.9.: Abschätzung der nötigen Pulsdauer bei verschiedenen Pulshöhen. Nach ca. 600 bis 800 ms ist der Widerstand des Pulses gesättigt, daher ist eine Pulsdauer von 1 s ausreichend. Es ist außerdem erkennbar, dass bei einem Strom von 2 mA nahezu keine Eigenerwärmung des Sensorelements auftritt; dieser Wert für den Konstantstrom I_{Konst} gewählt. Bei einem Strom von 8 mA ist eine Widerstandserhöhung von ca. $\Delta R = 3 \Omega$ erkennbar.

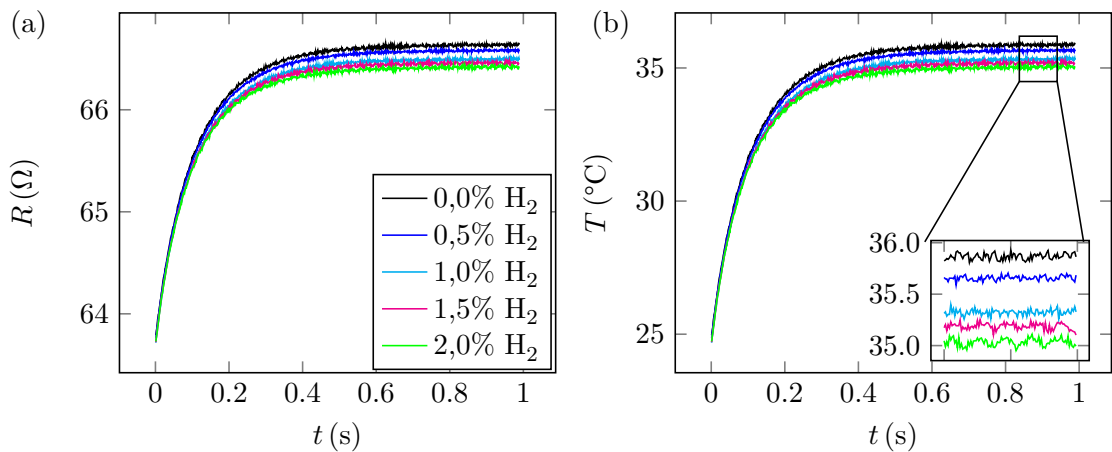


Abbildung 7.10.: Zeitlicher Verlauf des Widerstands (a) bzw. der mittleren Membrantemperatur (b) des Mikrodrahtsensors für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft bei einer Temperatur von 25 $^{\circ}\text{C}$. Im eingebetteten Plot wird das erhöhte Rauschen im Vergleich zum MEMS-Sensor deutlich.

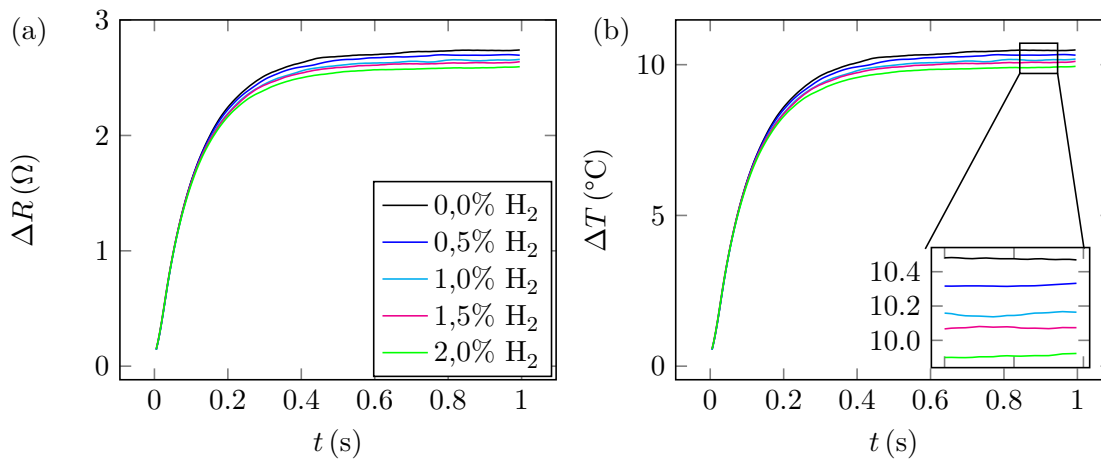


Abbildung 7.11.: Zeitlicher Verlauf des Widerstands (a) bzw. der mittleren Membrantemperatur (b) bezogen auf den Widerstandswert des Mikrodrahtsensors am Pulsanfang für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft bei einer Temperatur von 25 °C.

niveau deutlich.

Es müssen folglich auch hier die Messwerte prozessiert und auf den Widerstandswert zu Beginn differenziert werden, um ein verwertbares Sensorsignal zu erhalten. Dazu wird das Signal mithilfe des gleitenden Durchschnitts geglättet und in Abb. 7.11 für Widerstands- und Temperaturdifferenz aufgetragen. Im Vergleich zum MEMS-Sensor liegen die einzelnen Kurven näher beieinander. Die angestrebte Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10^{\circ}C$ wird auch hier erreicht. Das in 7.10 erkennbare verstärkte Rauschniveau äußert sich hier auch einer inhomogeneren Verteilung der einzelnen Kurven.

7.2.3. Vergleich der experimentellen Daten mit den analytischen und numerischen Betrachtungen

Um die Plausibilität der experimentellen Charakterisierung der Sensoren zu überprüfen, sollen die Messergebnisse zeitaufgelöst mit den Vorhersagen aus analytischen und numerischen Berechnungen verglichen werden. Durch die Übereinstimmung der Ergebnisse oder durch sinnvolle Begründungen von eventuell auftretenden Abweichungen können die experimentellen Resultate so untermauert werden. Für die gepulsten Messungen bietet sich als Vergleichsparameter der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Zeit im Vergleich zur Umgebungstemperatur an. Dieser Verlauf wird bei den analytischen Betrachtungen direkt bestimmt und dient auch bei den numerischen Studien als Ausgabegröße. In Abb. 7.12 ist der Temperaturverlauf des MEMS-Chips sowie des Mikrodrahtsensors über der Zeit dargestellt.

Betrachtet man zunächst den MEMS-Chip (s. Abb. 7.12a), ist zwischen der analytischen Studie und den experimentellen Ergebnisse besonders beim Ansprechverhalten zu Beginn des Pulses eine starke Abweichung erkennbar. Dies hat den Grund, dass in der analytischen Studie die Wärmekapazität des Sensorelements nicht betrachtet wurde. Dadurch

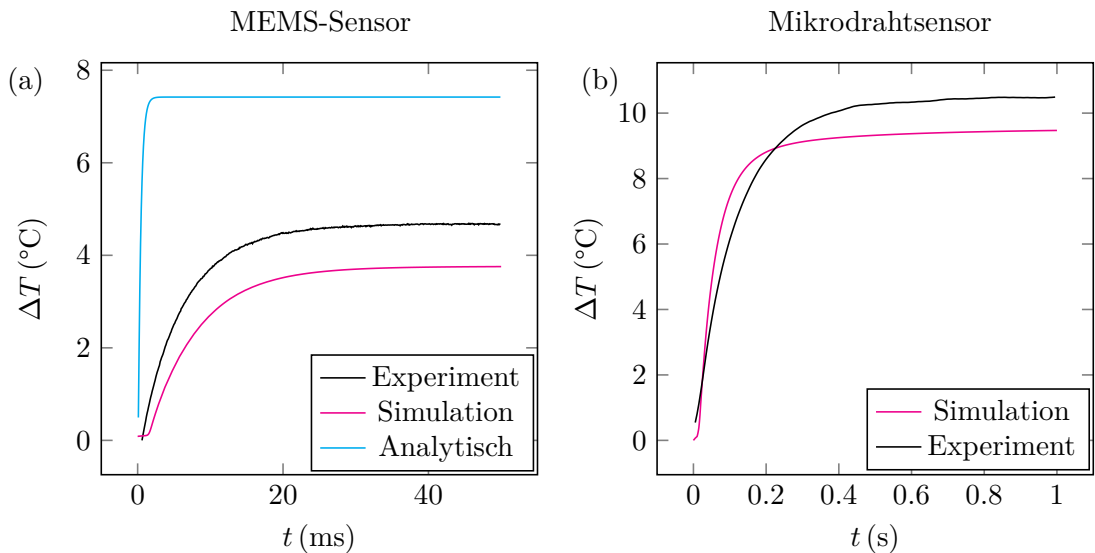


Abbildung 7.12.: Vergleich der gepulsten Messungen in experimentellen, analytischen und numerischen Betrachtungen an MEMS-Chip (a) und Mikrodrahtsensor (b). Beim MEMS-Chip ist eine deutliche Abweichung der analytischen Studie zur Simulation und den experimentellen Resultaten erkennbar. Dies liegt an der nicht miteinbezogenen Wärmekapazität des Sensorelements sowie den nicht berücksichtigten Wärmeverlusten durch Strahlung, Konvektion sowie über die Aufhängungen. Beim Mikrodrahtsensor ist vor allen Dingen in der Anfangsphase des Pulses eine Divergenz zu beobachten. Auch dies liegt an geometrischen Faktoren, da die in der Simulation verwendete Hohlzylindergeometrie eine schnellere Wärmeverteilung als die gewendelte Drahtstruktur ermöglicht.

fließt lediglich die Wärmekapazität des Gases in den Temperaturverlauf ein, welche aufgrund der geringen Masse des Gases im Vergleich zum Sensorelement einen deutlich geringeren Wert annimmt. Das Sättigungsniveau der Temperatur ist daher bereits nach kurzer Zeit erreicht. Dieses Sättigungsniveau der Temperatur kommt dem realen Wert der experimentellen Charakteristik näher. Allerdings ist auch hier eine Abweichung im Modell zu erkennen, da parasitäre Wärmeabflüsse über die Aufhängungen des Sensorelements bzw. über Wärmestrahlung nicht betrachtet werden und das Sensorelement somit auf höhere Temperatur aufgeheizt wird. Simulation und Experiment hingegen zeigen in Form und Amplitude der Kurven grundsätzlich eine bessere Übereinstimmung. Auch hier sind allerdings Abweichungen zu erkennen. Aufgrund der auftretenden Fertigungstoleranzen des MEMS-Chips, was in erster Linie die Dicke der Membran und die Dicke und Position des Heizelements betrifft, fließen geometrische Ungenauigkeiten über den volumetrischen Quellterm \dot{Q}_V in die Simulation ein und werden durch die Rückkopplung der einzelnen Module verstärkt. Dadurch ist der Offset der beiden Kurven zu erklären. Beim Mikrodrahtsensor (s. Abb. 7.12b) fällt auf, dass die Temperaturamplitude eine grundsätzlich gute Übereinstimmung zeigt. Der Offset ist auch hier mit geometrischen Abweichungen zu erklären, da für das Simulationsmodell eine vereinfachte Geometrie

in Form eines Hohlzylinders herangezogen werden musste. Dieser Offset wird durch die Spiralform des realen Sensorelements zusätzlich verstärkt, da die einzelnen Windungen auch Wärme untereinander austauschen können und somit der Wärmeabtransport durch das Gas verringert wird, was zu einer größeren Aufheizung des realen Sensorelements im Vergleich zur vereinfachten Simulationsgeometrie führt. Weiterhin fällt auf, dass das Ansprechverhalten zwischen Simulation und Experiment Unterschiede aufweist. Zur Begründung können ebenfalls geometrische Faktoren angeführt werden, da sich die Wärme in der vereinfachten Hohlzylindergeometrie schneller verteilt, als in der komplexen Spiralstruktur mit mehr als 1000 Windungen.

7.3. 3ω -Messungen

Wie zuvor erläutert liefert die Messung der Zeitkonstante eine Aussage darüber, wie schnell das Messsystem den anregenden Pulsen folgen kann. Die Zeitkonstante hängt dabei in erster Linie von den geometrischen Dimensionen des Sensors ab, was die stark unterschiedlichen Anstiegszeiten von MEMS-Sensor und Mikrodrahtsensor bestätigen. Nicht zuletzt hat auch das umgebende Gas einen Einfluss auf die Anstiegszeit, was die Messung der Zeitkonstante als Maß der Wasserstoffkonzentration ermöglicht. Geht man davon aus, dass die Anstiegszeit des Anregungspulses aus der Stromquelle um ein Vielfaches kürzer ist als die Zeitkonstante des Sensors – was selbst bei einfacher aufgebauten Stromquellen der Fall ist – hat die Schnelligkeit des Strompulses keinen Einfluss auf die Zeitkonstante des Systems.

Um dennoch den Einfluss verschiedener Anstiegszeiten bzw. Frequenzen auf den Sensor genauer zu betrachten, soll dieser statt mit gepulsten Strömen mit einem sinusförmigen Signal beaufschlagt werden. Die zugrundeliegende Auswertungsmethode ist die 3ω -Methode. Wie zuvor erläutert, basiert diese auf der Auswertung der dritten Harmonischen des Anregungssignals. Die Amplitude der dritten Harmonischen ist typischerweise um einen Faktor 1000 geringer als die Amplitude der Spannung der Grundfrequenz [110], daher muss das 3ω -Signal verarbeitet und verstärkt werden. Dies geschieht in der Regel über das Zusammenspiel einer Instrumentenverstärkerschaltung und eines Lock-In Verstärkers, wie es auch in der Literatur häufig berichtet wird [111, 162, 163].

7.3.1. Funktionsweise Lock-In Verstärker

Ein Lock-In Verstärker wird verwendet um Signale zu messen, welche im Rauschbereich oder sogar darunter liegen. Dieses Kriterium ist auch bei der 3ω -Methode erfüllt, da die zu messenden Spannungen im Millivolt-Bereich und damit nah an der Rauschgrenze liegen. Um die Messung und die hierfür wichtigen Parameter zu verstehen, muss der Aufbau und die Funktionsweise eines Lock-In Verstärkers betrachtet werden. Dies ist in Abb. 7.13 dargestellt.

Das Eingangssignal wird zunächst verstärkt, läuft zu Beginn optional durch einen Band-

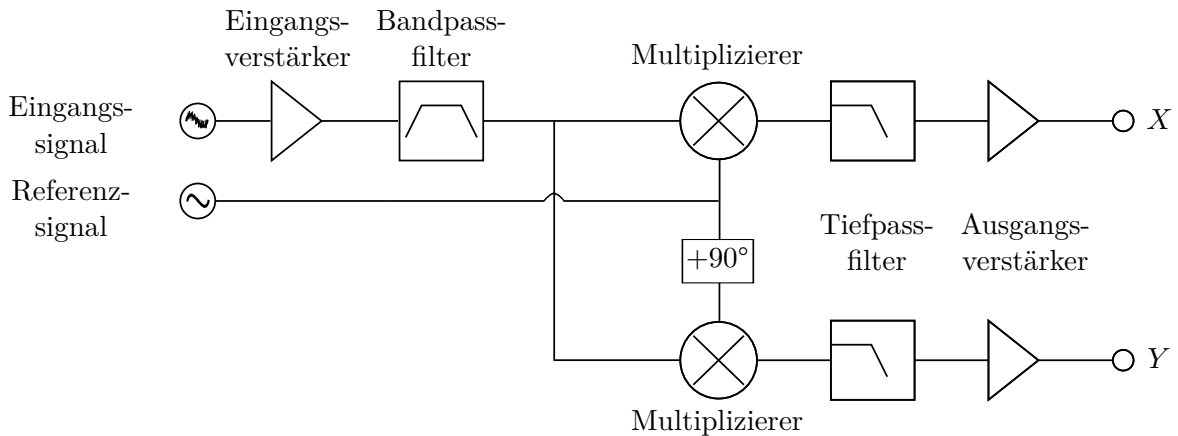


Abbildung 7.13.: Signalverarbeitung im Lock-In Verstärker: das Eingangssignal wird mit einem phasengleichen und einem phasenverschobenen Referenzsignal multipliziert und nach weiterer Filterung und Verstärkung als Real- X und Imaginärteil Y ausgegeben.

passfilter und wird danach in zwei Äste aufgeteilt. In einem dieser Äste wird das Signal mit einem Referenzsignal der gesuchten Frequenz multipliziert, im anderen Ast wird es mit einem um 90° verschobenen Referenzsignal multipliziert. Diese Multiplikationen haben zur Folge, dass – für den Fall, dass die Frequenz von Eingangssignal und Referenzsignal gleich sind – eine Komponente mit der doppelten Frequenz dieser Signale und eine sog. DC-Komponente, welche aus der Subtraktion der beiden gleichen Frequenzen hervorgeht, entstehen. Ziel ist es, den Anteil mit der doppelten Frequenz herauszufiltern, so dass nur noch die DC-Komponente übrig bleibt.

Um dies zu erreichen, werden beide Signale anschließend durch einen Tiefpassfilter geführt und vor dem Ausgang ein weiteres Mal verstärkt. Der gesamte Prozess der Multiplikation und Filterung wird als Demodulation bezeichnet. Durch die frequenzselektive Verstärkung kann der Lock-In Verstärker wie ein extrem schmalbandiges Bandpassfilter behandelt werden.

Der Ausgang des ersten Astes, in dem das Eingangssignal mit einem phasengleichen Referenzsignal multipliziert wurde, beschreibt den Realteil X des 3ω -Signals. Dieser wird daher auch als In-Phase-Komponente (engl. in-phase-component) bezeichnet. Der zweite Ast, in dem das Eingangssignal mit einem um 90° verschobenen Referenzsignal multipliziert wurde, stellt logischerweise den Imaginärteil oder die Quadratur-Komponente (engl. out-of-phase-component) des Signals dar.

Aus dem Real- und dem Imaginärteil kann schließlich der Betrag $R = V_{3\omega}$ und die Phasenverschiebung φ der beiden Komponenten über die folgenden Beziehungen bestimmt werden:

$$V_{3\omega} = \sqrt{X^2 + Y^2} \qquad \varphi = \arctan 2(Y, X) \qquad (7.2)$$

Das erläuterte Funktionsschema beschreibt exakt einen analogen Lock-In Verstärker.

In den vorliegenden Experimenten wurde ein digitaler Lock-In Verstärker (HF2LI, Firma Zurich Instruments) verwendet. Dieser ist im Wesentlichen gleich aufgebaut, jedoch wird das analoge Eingangssignal mithilfe eines Analog-Digital Konverters direkt in ein digitales Signal umgewandelt und alle weiteren Schritte mithilfe von FPGA-basierten Verfahren numerisch durchgeführt [164]. Abschließend kann das digitale Signal gespeichert werden oder durch einen Digital-Analog-Konverter als analoges Spannungssignal ausgegeben werden.

Die Einstellung der Tiefpassfilter kann ebenfalls digital in der Benutzeroberfläche bzw. im entwickelten Messskript (s. Anhang) vorgenommen werden. Die Wahl des Tiefpassfilters hat erheblichen Einfluss auf das Messsignal und ist von essentieller Bedeutung um ein brauchbares Signal zu erhalten. Hierfür ist zunächst die Ordnung des Tiefpasses ein entscheidendes Kriterium. Eine höhere Tiefpassordnung kann ganz einfach über eine Reihenschaltung einzelner entkoppelter RC-Glieder erreicht werden. Die Anzahl der Glieder entspricht dabei der Ordnung des Tiefpasses. Mit steigender Tiefpassordnung wird die Abschneidekurve der Frequenz steiler. Dies führt dazu, dass bereits Frequenzen die nur ein wenig größer als die zu messende Frequenz sind, fast vollständig herausgefiltert werden können. Dies resultiert in einer hohen Selektivität, geht jedoch zu Lasten der Dynamik.

Die Abschneidekurve kann zudem zu kleineren oder größeren Frequenzen verschoben werden. Dies geschieht, indem die Zeitkonstante t_c eingestellt wird. Diese ist wiederum indirekt proportional zur 3dB-Frequenz, welche die Frequenz beschreibt, bei welcher das Signal um 3dB abgeschwächt wird¹. Um den Tiefpassfilter beispielsweise weiter anzuschärfen kann die 3dB-Frequenz durch eine Erhöhung der Zeitkonstante verringert werden. Dies führt allerdings gleichzeitig zu einer steigenden Ausregelzeit, welche die Länge der gesamten Messung bestimmt. Diese Einflussfaktoren sind besonders bei geringen Frequenzen wichtig. Für eine möglichst effiziente, weil genaue und zeitsparende Messung ist daher ein Kompromiss zwischen einer hohen Tiefpassordnung und langen Zeitkonstante auf der einen Seite und einer möglichst großen Dynamik auf der anderen Seite zu wählen [164].

7.3.2. Ansteuer- und Auswerteelektronik

Die Frequenz des zu demodulierenden Signals wird vom HF2LI automatisch gesucht. Die Schnelligkeit dieses Prozesses hängt wiederum von der verwendeten Frequenz ab; hohe Frequenzen werden aufgrund der geringeren Schwingungsdauer schneller gefunden, wohingegen bei geringen Frequenzen < 10 Hz dieser Prozess langwierig sein kann. Es bietet sich daher an, statt einer rauscharmen Stromquelle mit integriertem Frequenzgenerator, wie es von vielen Arbeitsgruppen gehandhabt wird [90, 112, 163] den internen Ausgang des HF2LI zu nutzen. So kann die zu demodulierende Frequenz direkt vom Oszillator an den Demodulator übermittelt werden. Der interne Ausgang des HF2LI

¹Die Dämpfung eines Eingangssignals um 3dB entspricht einem Verhältnis der Leistungspegel der beiden Signale von 2:1

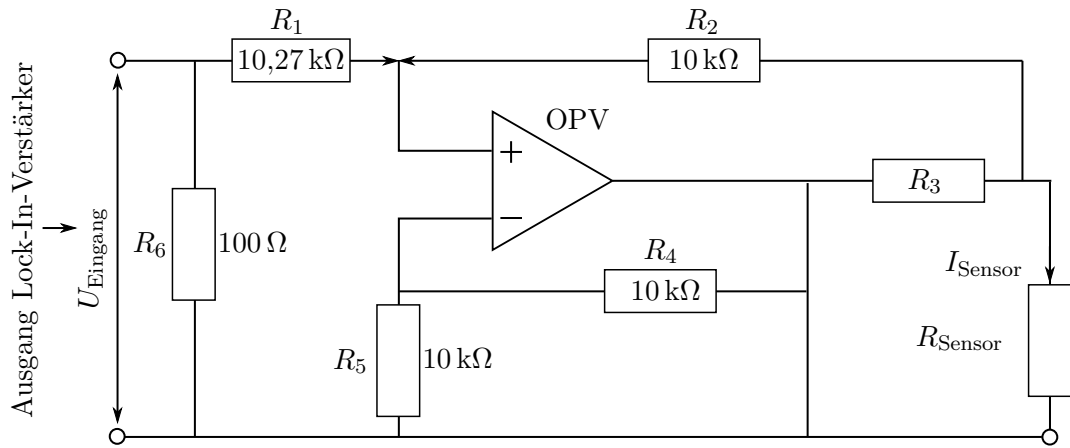


Abbildung 7.14.: Konvertierung des Spannungssignals am Lock-In Ausgang in ein sinusförmiges Stromsignal. Die Amplitude des Ausgangsstroms kann über den Widerstand R_3 eingestellt werden und ist abhängig von der Amplitude der Eingangsspannung sowie einem Pulldown-Widerstand R_6 .

kann Spannungen in einem Bereich von bis zu ± 10 V ausgeben. Da bei der 3ω -Methode generell ein Strom für die Versorgung des Sensorelements angelegt wird und der Spannungsausgang des HF2LI keine hohen Leistungen zulässt, muss die Spannung mithilfe eines Spannungs-Strom-Wandlers in einen Strom konvertiert werden. Diese Schaltung ist in Abb. 7.14 dargestellt.

Der Ausgabestrom am Sensor I_{Sensor} kann über die Eingangsspannung U_{Eingang} und den Widerstand R_3 eingestellt werden. Der Ausgangsstrom am Widerstand R_3 wird vom Operationsverstärker (OPV) dabei so geregelt, dass die Differenz der Spannungen an den beiden Eingängen des OPVs gleich Null ist. Damit der Lock-In Verstärker bei deaktiviertem Ausgang nicht potentialfrei ist, wird ein zusätzlicher Pulldown-Widerstand R_6 integriert. Dieser, sowie der Innenwiderstand des HF2LI von 50Ω müssen in die Berechnung des Ausgabestroms mit aufgenommen werden, so dass für diesen folgt:

$$I_L = \frac{U_{\text{Eingang}}}{R_3} \cdot \frac{R_6}{R_6 + 50 \Omega} \quad (7.3)$$

Der umgewandelte Strom wird anschließend zum Sensor und einem Referenzwiderstand geführt, welche in Reihe geschaltet sind. Der Referenzwiderstand kann ein SMD oder THT Bauteil sein, welches sich unter der Beaufschlagung des Stroms nicht oder nur sehr wenig erwärmt. Somit kann sichergestellt werden, dass die 3ω -Komponente nur beim Sensor selbst auftritt. Dies ist wichtig, da nur dieser Anteil Rückschlüsse auf die thermischen Eigenschaften des zu untersuchenden Fluids erlaubt. Anschließend werden die Spannungen über dem Sensor sowie über dem Referenzwiderstand über eine Schaltung ausgewertet, welche an [90] angelehnt ist. Diese besteht aus zwei Instrumentationsverstärkern des Typs LT1167, mit welchen die Spannungen über Sensorelement und Referenzwiderstand abgegriffen werden. Sind beide Widerstände exakt gleich, ist die differentielle Ausgangsspannung gleich Null. Ist dies nicht der Fall, können die Ausgangs-

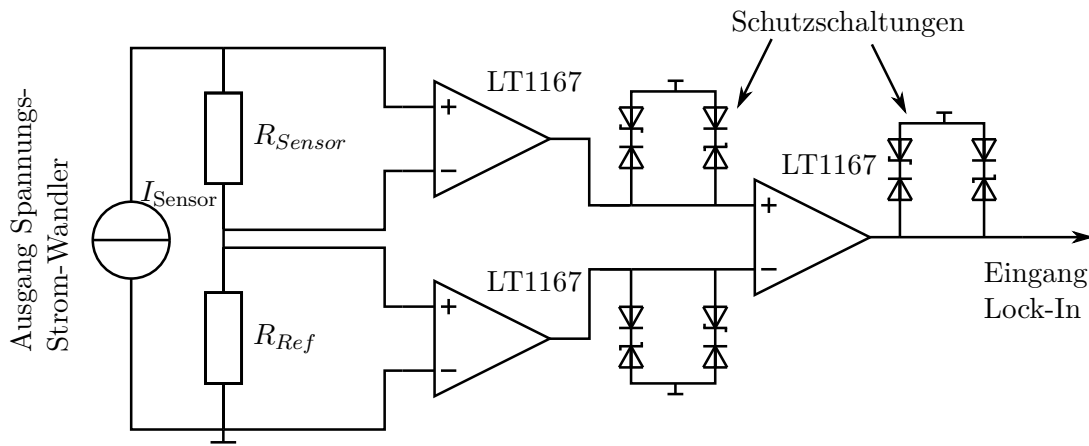


Abbildung 7.15.: Schaltplan mit Instrumentationsverstärker und Schutzschaltung: die Spannung über Sensor und Referenzwiderstand wird von zwei Instrumentationsverstärkern abgeglichen, von einem dritten Instrumentationsverstärker differenziert und schließlich in den HF2LI eingespeist. Alle Verstärkerbauteile sind mit Schutzschaltungen gesichert um eine Überspannung am Lock-In Verstärker zu vermeiden.

spannungen über den Verstärkungsfaktor G der Instrumentationsverstärker abgeglichen werden. Die LT1167 Bauteile können Verstärkungsfaktoren von 1 bis 10000 bereitstellen. Die erläuterte Schaltung ist nötig um den Eingang des HF2LI, welcher lediglich einen Messbereich von $\pm 3,3\text{V}$ zulässt, nicht zu übersteuern. Die beiden Ausgangsspannungen der Instrumentationsverstärker können anschließend in den differentiellen Eingang des HF2LI geleitet werden. Durch die Subtraktion der beiden Spannungen kann die 1ω -Komponente eliminiert werden und die 3ω -Komponente hinsichtlich Amplitude und Phase analysiert werden.

Mit dieser Vorgehensweise wurden zunächst fehlerbehaftete Messergebnisse erhalten. Dies liegt an der schlechten Gleichtaktunterdrückung des HF2LI, welche bei einer Eingangsfrequenz von 1 kHz mit 85 dB angegeben ist. Das Messgerät ist tendenziell für höhere Frequenzen ausgelegt und erzielt bei Frequenzen kleiner 1 kHz eine eher noch schlechtere Gleichtaktunterdrückung. Es wird daher statt des differentiellen Eingangs ein dritter Instrumentationsverstärker LT1167 verwendet, welcher als Differenzverstärker agiert. Beide Spannungen werden durch dieses Bauteil subtrahiert und anschließend in den Single-Eingang des HF2LI eingespeist. Der LT1167 besitzt laut Datenblatt eine Gleichtaktunterdrückung von 95 dB. Der Operationsverstärker des Spannungs-Strom Wandlers wird mit $\pm 15\text{V}$ betrieben. Die Schaltung ist in Abb. 7.15 dargestellt.

Wie zuvor erwähnt beträgt der Messbereich des HF2LI maximal $\pm 3,3\text{V}$; für die Eingänge sind Spannungen von bis zu $\pm 5\text{V}$ zugelassen. Bei Beschädigung bzw. Zerstörung des Sensors würde der OPV in Begrenzung gehen und $\pm 15\text{V}$ am Eingang des HF2LI anliegen. Um dieses Szenario zu vermeiden, werden die Instrumentationsverstärker mit Schutzschaltungen gesichert (s. Abb. 7.15). Diese Schutzschaltung sind aus bidirektionalen Suppressordioden aufgebaut. Bei einer sinusförmigen Spannung ist also immer eine der Dioden in Durchlassrichtung angeordnet. Liegt eine Spannung an, die höher

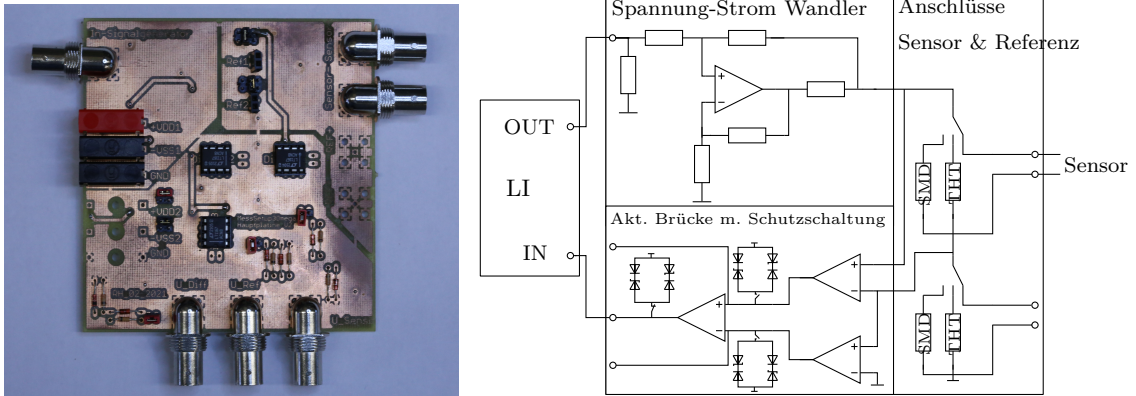


Abbildung 7.16.: Fotografie (links) und Ersatzschaltbild (rechts) der Messplatine für die 3ω -Messungen

als die Durchbruchsspannung der Suppressordioden ist, brechen diese durch und werden leitfähig. Als Folge entsteht ein Kurzschluss im Ausgangspfad und der Instrumentationsverstärker gelangt in die Strombegrenzung, wodurch die Spannung nicht weiter ansteigt. Ein Messsignal, welches kleiner als die Durchbruchsspannung der Suppressordioden ist, wird dadurch nicht beeinflusst.

Um einen störungsfreien Betrieb zu ermöglichen, ist die gesamte Elektronik auf einer Platine zusammengefasst, welche in Abb. 7.16 als Fotografie und Skizze dargestellt ist. Dies reduziert Kopplungsinterferenzen und minimiert die Pfadlängen der Signale. Darüber hinaus kann durch die ausschließliche Verwendung von Koaxialkabeln eine gewisse Abschirmung von Störsignalen erreicht werden. Anders als bei vergleichbaren Arbeiten, bei denen ein umfangreiches Setup bestehend aus Stromquelle oder Quellen- und Messeinheit und Lock-In-Verstärker zum Einsatz kommt [90, 163], ist es dank dieser kompakten Schaltung möglich, die Messungen lediglich mithilfe eines Lock-In Verstärkers und einer zusätzlichen Spannungsversorgung durchzuführen. Dieses Setup ist weiter integrierbar, indem die galvanisch getrennte Spannungsversorgung beispielsweise über DC-DC Koppler bereitgestellt wird.

Um die Dynamik des Sensorsignals genauer zu beleuchten, sollen verschiedene Frequenzen angefahren werden und bei jeder Frequenz die relevanten Messdaten gesammelt werden. Um einen möglichst großen Frequenzbereich graphisch abdecken zu können, muss die x-Achse daher logarithmisch skaliert werden. In einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 kHz werden daher 50 Frequenzpunkte erzeugt, die auf einer logarithmischen Skala äquidistant verteilt sind. Über diesem Frequenzbereich sind aufgrund der thermischen Trägheit des Sensorelements keine verwertbaren Messdaten mehr zu erwarten. Zusätzlich wird eine Anzahl von Perioden definiert, über welche noch keine Messung erfolgt, und eine Anzahl von Perioden, über welche bei der Messung gemittelt wird. So soll neben der Samplingrate auch die periodische Modulation des Eingangssignals abgebildet werden. Ein weiterer Einstellparameter zu Beginn des Skripts ist die Amplitude des Ausgangsstroms, welche mithilfe des Pulldown-Widerstands R_6 die Spannungsamplitude am

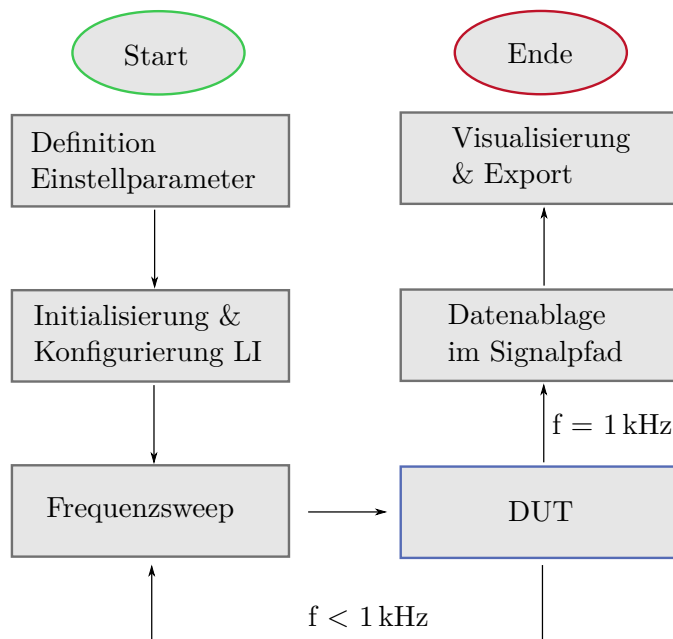


Abbildung 7.17.: Flussdiagramm des Messablaufes der 3ω -Messungen. Nach der Übergabe der Startparameter wird das Gerät konfiguriert und initialisiert, und anschließend der Frequenzsweep gestartet. Die Daten werden zunächst unter einem internen Pfad abgelegt und schließlich in eine Nullmatrix übertragen. Anschließend können die Daten visualisiert und weiter exportiert werden.

Ausgang des HF2LI festlegt. Außerdem müssen grundlegende Operationsparameter wie Ein- und Ausgangsbereich, Ordnung des Tiefpasses sowie Übertragungs- und Abtastrate definiert werden.

Zunächst wird der HF2LI initialisiert, anschließend werden die Signalpfade der Messgrößen gesetzt und der HF2LI mit den mitgegebenen Einstellparametern konfiguriert.

Danach werden die verschiedenen Frequenzen über eine Schleife abgefahren. Bei jeder dieser Frequenzen werden dabei zunächst 10 volle Oszillationen abgewartet. Dies wird mithilfe einer dynamischen Funktion realisiert, welche die aktuelle Frequenz als Eingangsparameter erhält. Auf diese Wartezeit wird zusätzlich eine Zeit von 1,5 Zeitkonstanten t_C addiert. So kann das thermisch-transiente Einschwingverhalten des Sensors berücksichtigt und die Messung im eingeschwungenen Zustand aufgezeichnet werden.

Über einen Zeitraum von 20 Oszillationen werden die Messdaten schließlich mit einer Abtastrate von 30 kS s^{-1} aufgezeichnet und gemittelt. Dies wird ebenfalls über eine dynamische Funktion geregelt. Messungen bei Frequenzen unter 1 Hz machen wenig Sinn, da die Warte- und Messzeiten den zeitlichen Rahmen, in welchem die Sensorantwort vorliegen sollte, deutlich überschreiten würden. Der Ablauf des Messprogramms ist in Abb. 7.17 illustriert.

Die Ausgabegrößen des HF2LI sind zum einen der Realteil X und der Imaginärteil Y , welche direkte Ausgabegrößen darstellen; daraus berechnet werden über Gl. 7.2 die Am-

plitude $V_{3\omega}$ und die Phase P . Diese werden im Anschluss in Abhängigkeit der Frequenz und bei verschiedenen Stromamplituden und H_2 -Konzentrationen dargestellt.

7.3.3. MEMS-Sensor

Die Eigenschaft, wie gut ein Sensor dieser Frequenz folgen kann, hängt nicht nur von den geometrischen Eigenschaften des Sensorelements ab, sondern auch von der Amplitude des Stroms. Um den Einfluss der Stromamplitude auf das Sensorsignal zu beleuchten, wird daher zunächst eine Messung in Luft bei verschiedenen Stromamplituden durchgeführt. Dies soll zunächst wieder am MEMS-Sensor untersucht werden.

Aus Abb. 7.18 geht dabei hervor, dass die Sensorantwort mit größerer Stromamplitude überproportional ansteigt. Dies liegt an der quadratischen Abhängigkeit des Stroms und der erzeugten (thermischen) Leistung und somit einer kubischen Abhängigkeit der Spannung vom Strom, wie sie auch Dames und Chen beschreiben [165]. Dieser Zusammenhang wird auch von Lu *u.a.* gezeigt [166]. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Phasenverschiebung unabhängig von der Stromamplitude und damit auch von der Leistung ist. Diese Beobachtung wurde bereits in früheren Untersuchungen von Kommandur *u.a.* gemacht [112]. Bislang sorgen Alterungserscheinungen am Sensorelement für eine Veränderung des Widerstands über die Betriebsdauer (z.B. durch Korrosion oder sonstige chemische Veränderungen des Heizelements) und würden somit eine Werkskalibrierung nach gewisser Betriebszeit notwendig machen. Wertet man als Messgröße die Phasenverschiebung aus, würde das einen kalibrationsfreien Betrieb ermöglichen.

Es wird dabei ein höherer Strom verwendet als bei den gepulsten Messungen, da nach Abb. 7.18 der Messeffekt bei Strömen von 0,5 bzw. 1,0 mA deutlich geringer ausgeprägt ist, als beispielsweise bei 2,0 mA. Um dennoch den Leistungsverbrauch des Sensors im überschaubaren Bereich zu belassen und keine Beschädigung des Sensorelements zu riskieren, wird die Stromamplitude im Vergleich zu den gepulsten Messungen um einen Faktor 2,5 erhöht. Somit ergibt sich für die Amplitude des Stroms beim MEMS-Sensor ein Wert von $\Delta I_{\text{Puls}} = 2 \text{ mA}$. Die mittlere Temperatur T_0 bzw. der mittlere Widerstand R_0 um den das Sensorelement bei sinusförmiger Bestromung oszilliert, kann in erster Näherung durch Applizieren des Effektivwerts des Stroms als Gleichstrom und einer simultanen Spannungsmessung ermittelt werden. Für den MEMS-Sensor ergibt sich ein mittlerer Widerstand von ca. 1300Ω und aus Abb. 7.4 eine mittlere Betriebstemperatur von ca. $34,2^\circ\text{C}$.

Um eine Stromamplitude von $\Delta I_{\text{Puls}} = 2 \text{ mA}$ am Sensorelement zu erreichen, muss am Spannungsausgang des HF2LI eine Spannung von 390 mV ausgegeben werden. Um das im niedrigen Frequenzbereich dominante $1/f$ -Rauschen effektiv zu eliminieren und ausschließlich die dritte Harmonische aus dem Eingangssignal zu extrahieren, muss ein möglichst scharfer Frequenzfilter angewandt werden. Es wird daher ein Tiefpass achter Ordnung gewählt. Die 3 dB Frequenz, bei welcher das Eingangssignal um 50 % gedämpft ist, wird über die Anregefrequenz eingestellt, indem die Anregefrequenz mit dem Faktor

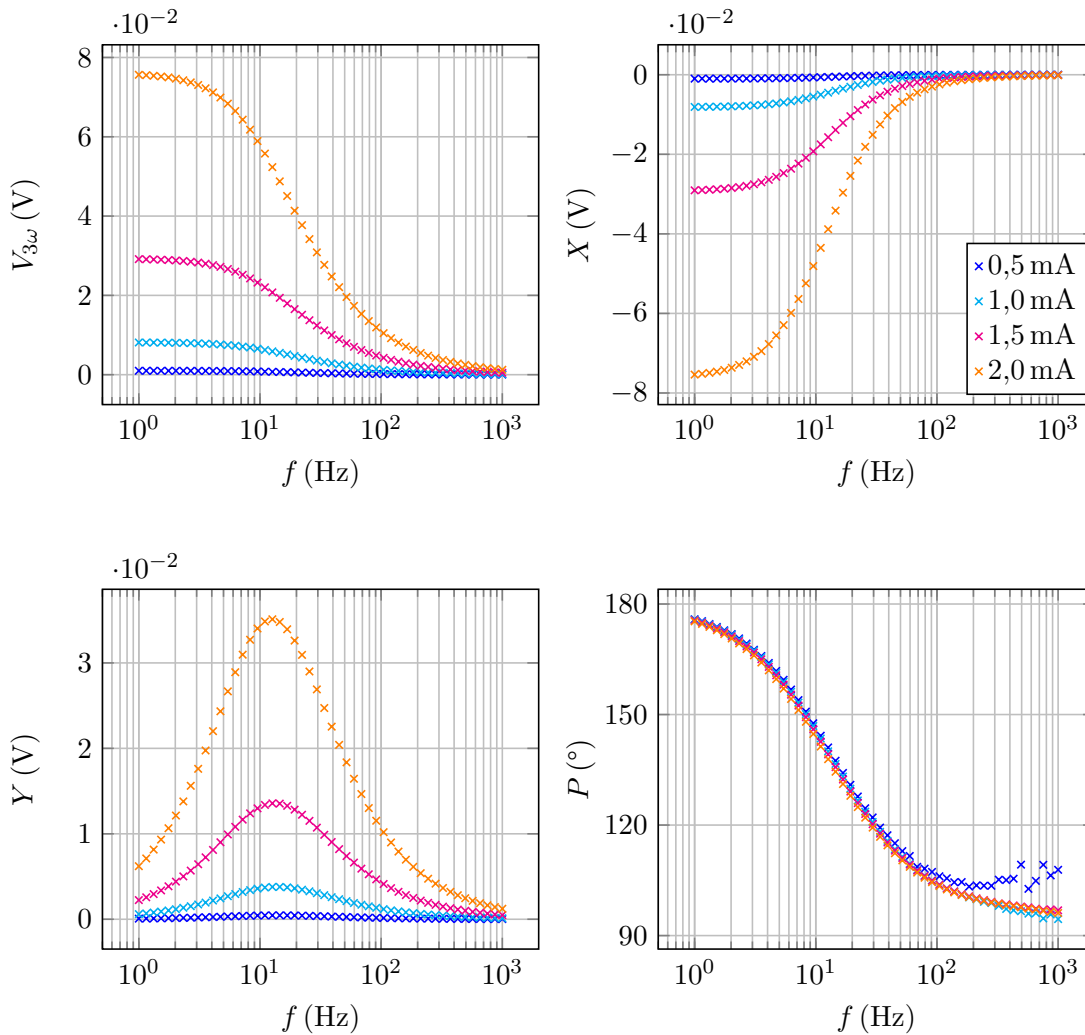


Abbildung 7.18.: Stromabhängigkeit des MEMS-Sensors: Die Ausgangsgrößen wurden für vier verschiedene Ströme aufgezeichnet. Die Phasenverschiebung ist unabhängig vom angelegten Strom. Diese Beobachtung wurde bereits in früheren Arbeiten gemacht und birgt das Potenzial eines Sensorbetriebs unabhängig von einer Strom- bzw. Leistungskalibrierung [112].

0,035 multipliziert wird. Daraus folgt eine exemplarische Zeitkonstante bei 1 Hz von 1,37 s [164].

In Abb. 7.18 ist weiterhin erkennbar, dass sowohl Phase als auch Imaginärteil durchweg positiv sind, während der Realteil lediglich negative Werte annimmt. Dies steht entgegen der Annahme, dass die Phase (Phasenverschiebung zwischen Strom und $V_{3\omega}$) negativ sein müsste, da die Erwärmung dem Stromsignal nachfolgt [89, 112, 114, 167]. Alle Signale, die aus dem HF2LI ausgehen, haben also eine Phasenverschiebung von 180° zum eigentlichen Messsignal. Diese Phasenverschiebung hat ihren Ursprung in der Schaltung. Die beiden Instrumentationsverstärker, welche die Spannungen über den beiden Widerständen (Sensor und Referenzwiderstand) abgreifen, subtrahieren die Spannungen voneinander. Um einen Nulldurchgang zu vermeiden, wurde der Referenzwiderstand immer etwas kleiner als der Sensorwiderstand gewählt. Diese Beziehung ist über die gesamte Messung gegeben, da sich lediglich der Sensorwiderstand erwärmt. Subtrahiert man nun den größeren Widerstand vom kleineren ergeben sich negative Spannungswerte. Betrachtet man mehrere Schwingungen, hat dies keine Auswirkung, bewirkt allerdings die angesprochene Phasenverschiebung um 180° . Die Messwerte müssen also um 180° phasenkorrigiert werden. Dazu wird aus Realteil X und Imaginärteil Y zunächst eine komplexe Zahl Z gebildet und anschließend der Betrag dieser komplexen Zahl Z mit der Eulerschen Formel entsprechend der Summe aus Phase und Phasenverschiebung multipliziert:

$$Z = X + iY \quad Z' = |Z| \cdot e^{i(\varphi + \Delta\varphi)} \quad (7.4)$$

Aus der so resultierenden komplexen Zahl Z' kann schließlich wieder Real- und Imaginärteil, sowie Phase extrahiert werden. Der Betrag $V_{3\omega}$ bleibt dabei unverändert. Die um eine Phase von $\Delta\varphi = 180^\circ$ verschobenen Messergebnisse für den MEMS-Chip sind in Abb. 7.19 dargestellt. Imaginärteil Y' und Phase sind nun wie erwartet negativ, während der Realteil X' positiv wird. Am Betrag ergeben sich keine Änderung. Diese Phasenverschiebung wird in allen folgenden Messungen so angewandt und nicht mehr explizit erwähnt.

Mit dem sinusförmigen Strom der Amplitude $\Delta I_{\text{Puls}} = 2 \text{ mA}$ werden Frequenzsweeps durchgeführt und das Sensorelement verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft ausgesetzt. Dabei werden die selben Abstufungen der Wasserstoffkonzentrationen von 0 % bis 2 % in 0,5 %-Schritten betrachtet. Die Signalauswertung ist in Abb. 7.20 dargestellt. Der Verlauf der Kurven gleicht zunächst der Stromcharakteristik in Abb. 7.18 und weist große Ähnlichkeit mit den Kurven auf, welche in der analytischen und numerischen Studie erhalten wurden (s. Abb. 5.11).

Obwohl die einzelnen Kurven sehr homogen verlaufen, was überhaupt erst eine Unterscheidung der einzelnen H_2 -Konzentrationen für kleine Frequenzen ermöglicht, sind die einzelnen Konzentrationen in der Auftragung über den gesamten Frequenzbereich

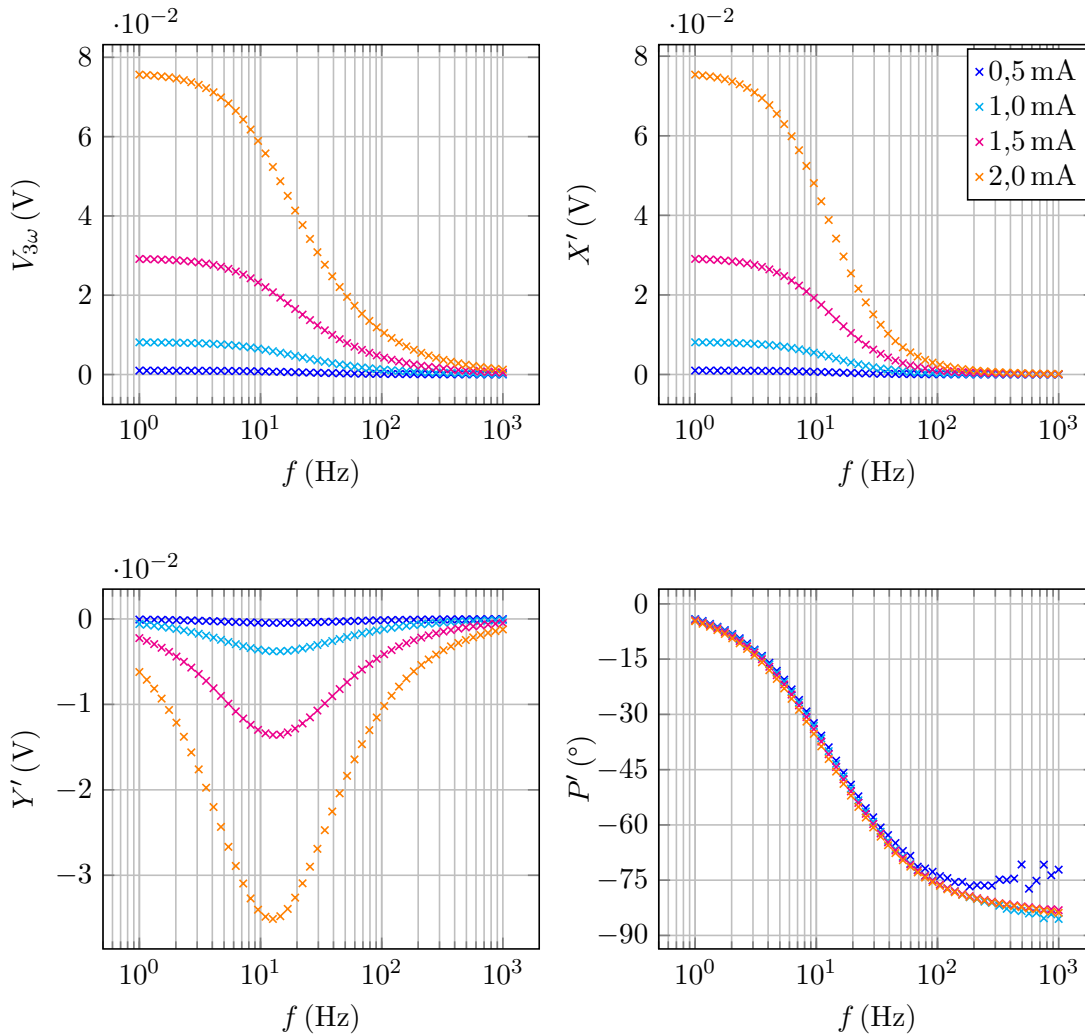


Abbildung 7.19.: Stromabhängigkeit des MEMS-Sensors korrigiert um eine Phase von 180° . Imaginärteil Y' sowie Phase P' sind nun in den negativen Bereich verschoben, während der Realteil X' durchweg positiv ist. Der Betrag $V_{3\omega}$ bleibt unverändert. Bei der Phase ist bei hohen Frequenzen ein verstärktes Rauschniveau zu beobachten. Dieser zeitliche Versatz ist auf die elektronischen Komponenten der Auswerteschaltung zurückzuführen [115] und tritt bei allen nachfolgenden Messungen auf.

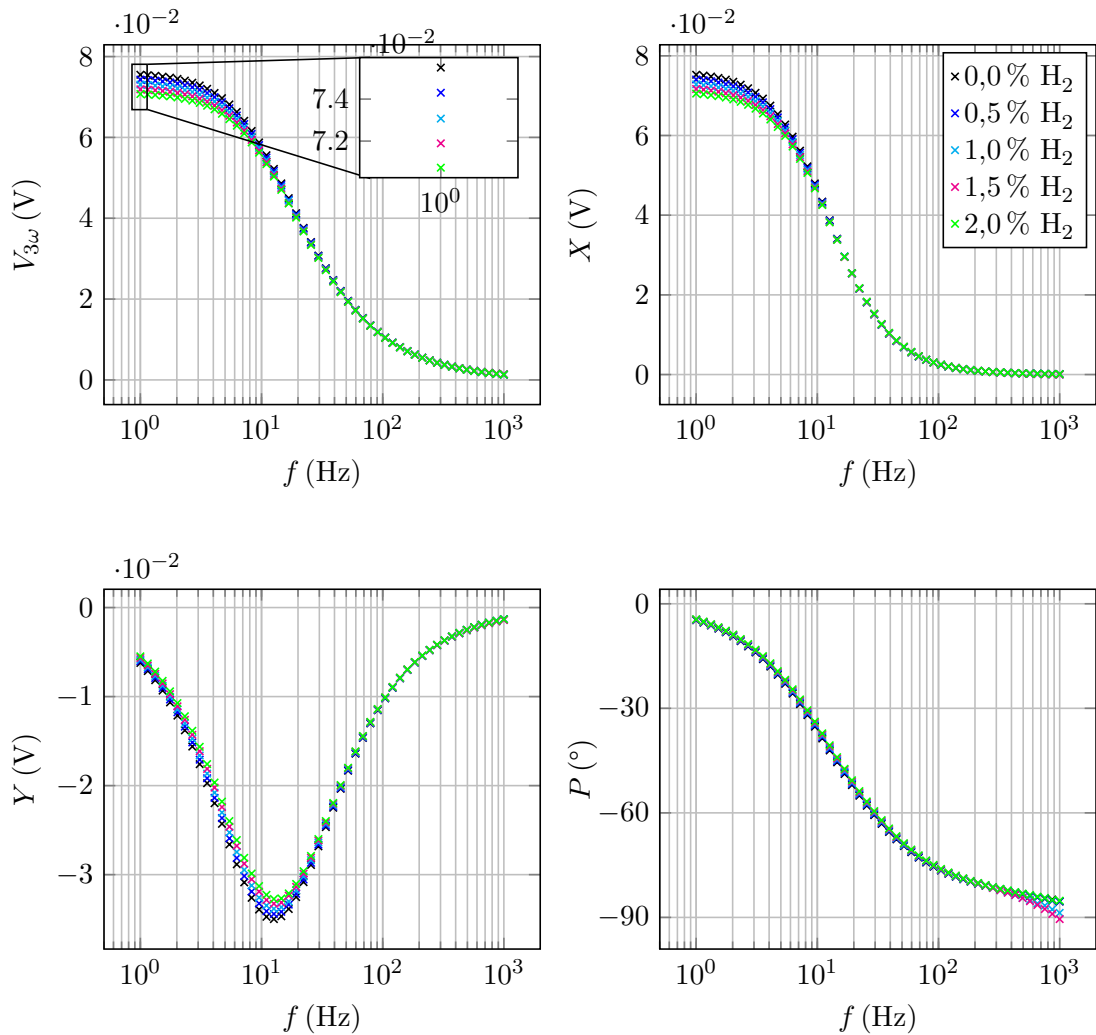


Abbildung 7.20.: Messsignale für Betrag ($V_{3\omega}$), In-Phase Komponente (X), Quadraturkomponente (Y) und Phasenverschiebung (P) für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft. Während $V_{3\omega}$ und X bei kleinen Frequenzen sättigen, ist das Maximum von Y bei mittleren Frequenzen zu finden. P wird mit zunehmender Frequenzen größer.

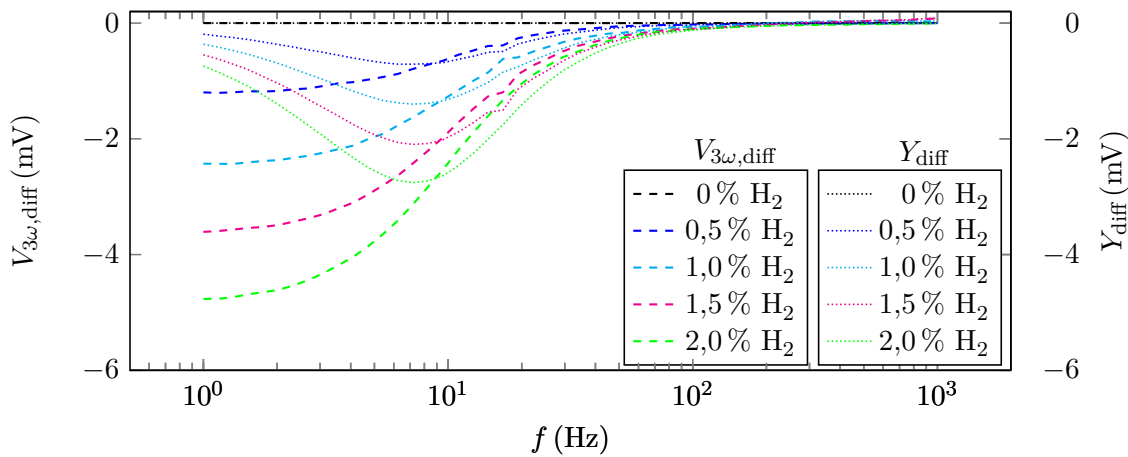


Abbildung 7.21.: MEMS-Sensor: Zur besseren Unterscheidbarkeit können wird der Betrag $V_{3\omega}$ (gestrichelt) und der Imaginärteil Y (gepunktet) differenziert auf 0 % H_2 aufgetragen.

nur schwer voneinander unterscheidbar. Um die einzelnen Messpunkte der jeweiligen Messkurven besser zu beleuchten ist in der graphischen Auftragung von $V_{3\omega}$ eine eingebettete Graphik mit den Datenpunkten bei einer Frequenz von 1 Hz eingefügt. Grundsätzlich befinden sich die größten Unterscheidbarkeiten der einzelnen Kurven beim Realteil sowie dem Betrag bei geringen Frequenzen. Dort ist die Temperaturamplitude am größten und daher auch der Einfluss von Wasserstoff als Wärmeableiter am stärksten. Beim Imaginärteil ist zu erkennen, dass die beste Unterscheidbarkeit der einzelnen Kurven bei mittlerer Frequenz (ca. 10 bis 15 Hz) auftritt. Verlauf und Unterscheidbarkeit von X sind im Wesentlichen identisch zu $V_{3\omega}$, für die Phase P ist die Unterscheidbarkeit der einzelnen H_2 -Konzentrationen über den gesamten Frequenzbereich hin eher schlecht.

Betrag $V_{3\omega}$ und Imaginärteil Y werden daher auch in differentieller Form in Abb. 7.21 dargestellt. Die gestrichelten Messkurven entsprechen dabei dem differenzierten Betrag $V_{3\omega}$, die gepunkteten Linien entsprechen dem Imaginärteil Y . Um eine direkte Vergleichbarkeit der beiden Kurven zu gewährleisten wurde der differentielle Imaginärteil mit dem Faktor -1 multipliziert. Für den Betrag $V_{3\omega}$ wird die Unterscheidbarkeit mit steigender Frequenz zunehmend schlechter und ist am größten bei kleinen Frequenzen. Sie erreicht jedoch eine Sättigung, so dass die Verwendung von noch kleineren Frequenzen keinen Einfluss auf die Sensitivität mehr hätte. Dies deckt sich mit den analytischen und numerischen Beobachtungen. Bei Y erreicht sie bei mittleren Frequenzen zwischen 10 und 15 Hz ein Maximum. Bei diesen Frequenzen ist das differentielle Signal sogar größer als bei $V_{3\omega}$. Weiterhin ist eine leichte Frequenzverschiebung des Imaginärteils bei steigender Wasserstoffkonzentration zu kleineren Frequenzen hin zu erahnen. Diese fällt im Gegensatz zu den analytischen Darstellungen deutlich geringer aus. Um diese Vermutung zu bestätigen müsste die Dichte der Datenpunkte jedoch stark erhöht werden.

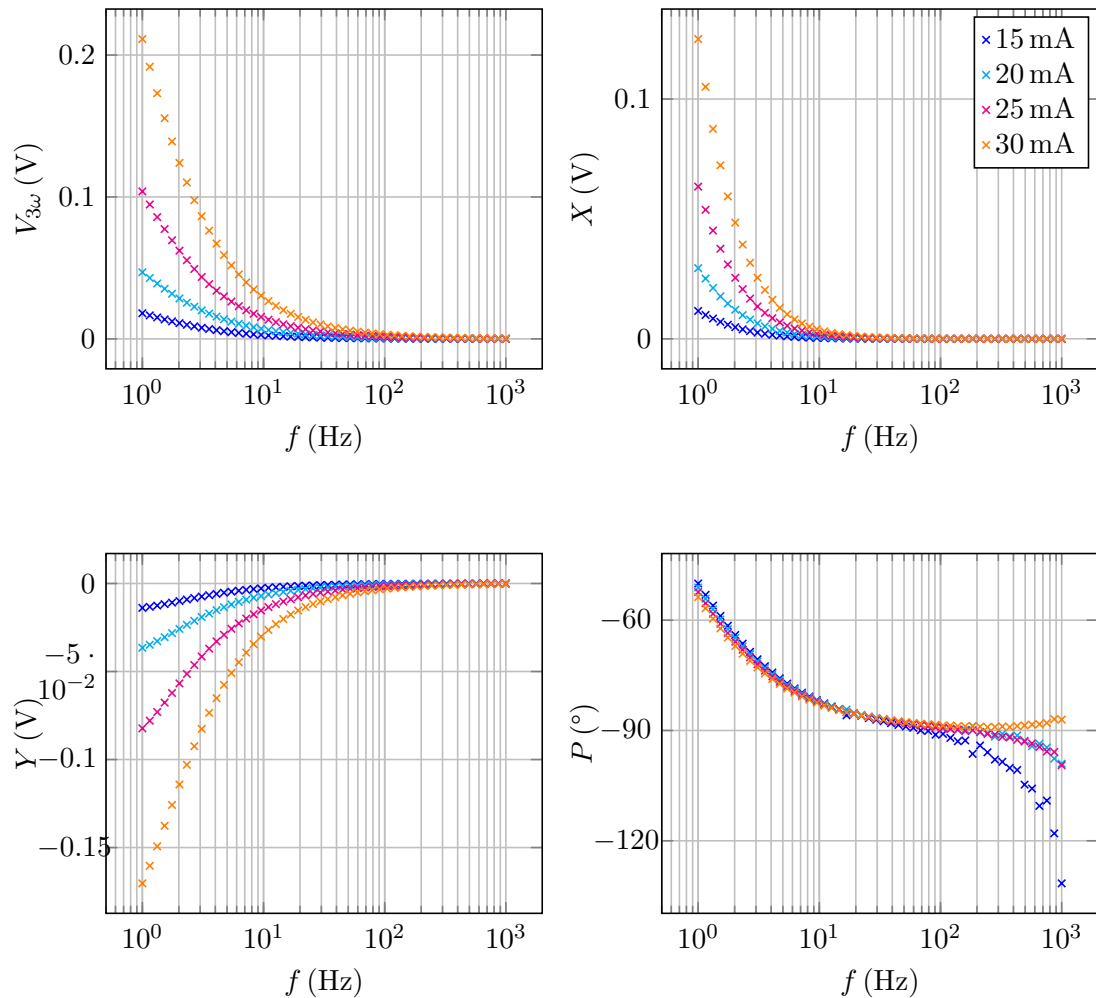


Abbildung 7.22.: Stromabhängigkeit des Mikrodrahtsensors: Die Ausgangsgrößen wurden für vier verschiedene Ströme aufgezeichnet. Die Phasenverschiebung ist unabhängig vom angelegten Strom.

7.3.4. Mikrodrahtsensor

Beim Mikrodrahtsensor wird im Vergleich zu den gepulsten Messungen auch hier der Faktor 2,5 zur Steigerung des Stroms gewählt. Somit ergibt sich eine Amplitude $\Delta I_{\text{Wendel}} = 20 \text{ mA}$. Mit dem Effektivwert dieses Stroms lässt sich wieder der mittlere Widerstand bzw. die mittlere Temperatur im Betrieb abschätzen. Aus der Gleichstrom-Spannungsmessung mit dem Effektivwert von ΔI_{Wendel} ergibt sich ein mittlerer Widerstand von $R_0 = 72,84 \Omega$, was einer mittleren Temperatur von $55,4 \text{ °C}$ entspricht.

In Abb. 7.22 ist die Stromabhängigkeit für den Mikrodrahtsensor dargestellt. Auch hier kann der quadratische Zusammenhang zwischen Anregungsstrom und Spannung bestätigt werden. Für die Phase ergibt sich bei höheren Frequenzen eine größere Aufsplitterung der einzelnen Stromkurven. Dies liegt in den verwendeten elektrischen Komponenten wie dem U-I-Konverter bzw. den Instrumentenverstärkern begründet, welche speziell bei hohen Frequenzen eine zeitliche Divergenz zwischen bereitgestelltem Signal und gemessenem Spannungssignal induzieren [115]. Für eine Stromamplitude von $\Delta I_{\text{Wendel}} = 20 \text{ mA}$

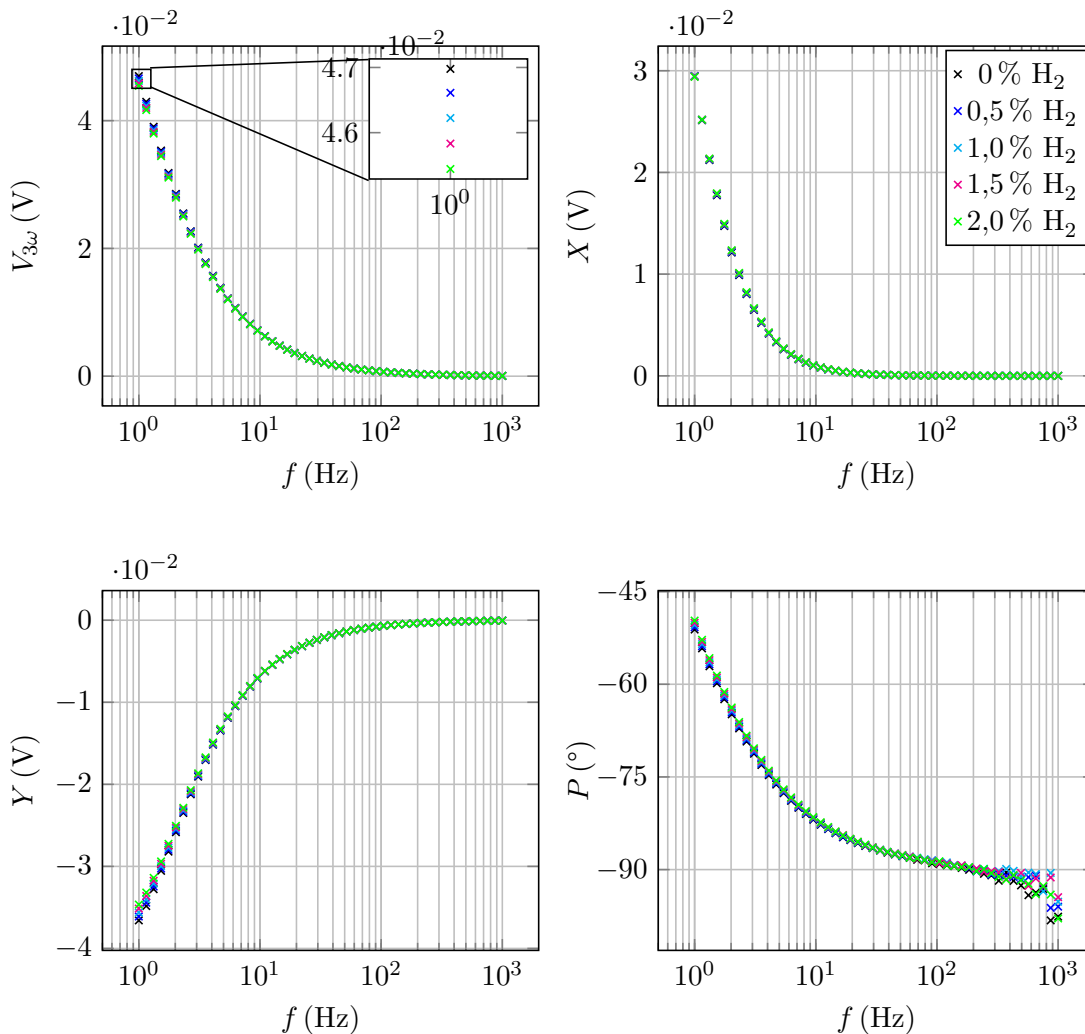


Abbildung 7.23.: Mikrodrahtsensor: Vom HF2LI ausgegebene Messsignale (Betrag ($V_{3\omega}$), In-Phase Komponente (X), Quadratur-Komponente (Y) und Phasenverschiebung (P)) für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in synthetischer Luft.

muss der Spannungsausgang des HF2LI auf 5,85 V gesetzt werden. Die weiteren Parameter (Tiefpassordnung, Eckfrequenz, etc.) bleiben unverändert.

Betrachtet man den Verlauf der Messsignale über der Frequenz für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen, stellt man eine ähnliche Kurvenform wie zuvor beim MEMS-Sensor fest. Alle Kurven sind allerdings zu geringeren Frequenzen verschoben. Dieser Umstand wurde bereits in den analytischen Studien angedeutet und hängt mit der Wärmekapazität des Sensors zusammen. Dieser Effekt kann besonders gut am charakteristischen Maximum des Imaginärteils betrachtet werden, welches in Abb. 7.23 in den Bereich kleiner 1 Hz und somit aus dem Messbereich verschwindet. Dies betrifft in gleichem Maß die zuvor beobachtete Sättigung von Betrag und Realteil. Grundsätzlich sind die einzelnen Kurven nur bei genauerem Hinsehen gut voneinander unterscheidbar (s. Inset-Plot in Abb. 7.23).

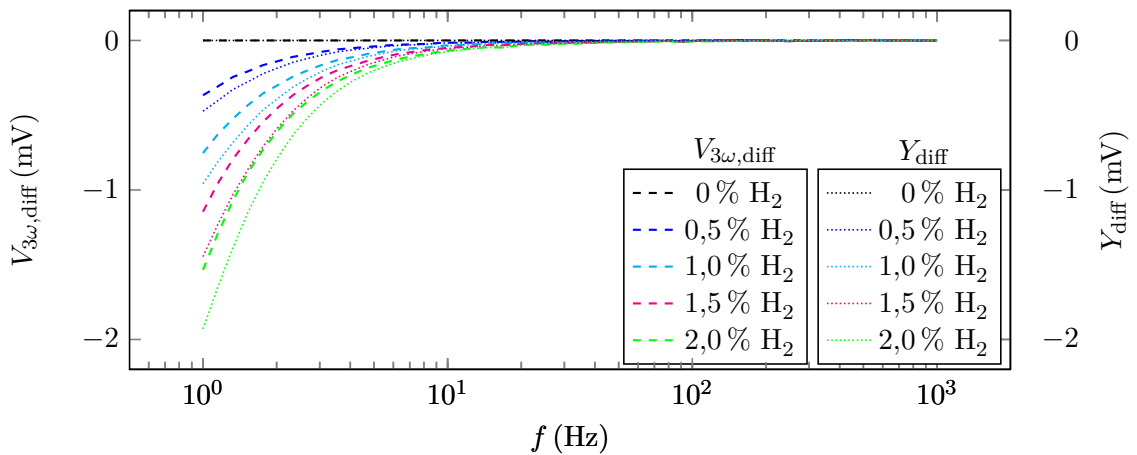


Abbildung 7.24.: Mikrodrahtsensor: Zur besseren Unterscheidbarkeit wird der Betrag $V_{3\omega}$ (gestrichelt) und der Imaginärteil Y (gepunktet) differenziert auf 0% H₂ aufgetragen. Für alle abgebildeten Frequenzen sind die einzelnen Konzentrationen anhand von Y besser zu unterscheiden als anhand von $V_{3\omega}$.

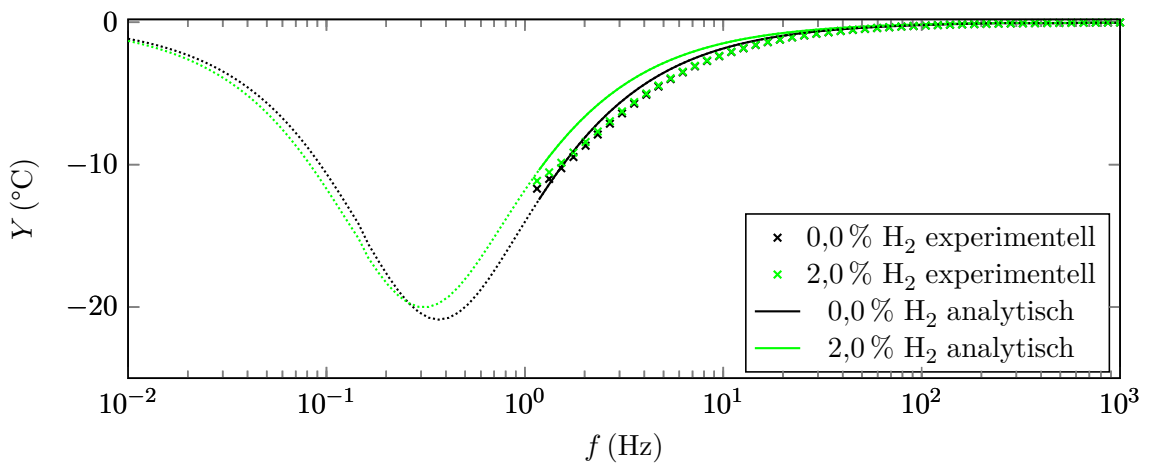


Abbildung 7.25.: Vergleich von experimentellen Messergebnissen und analytischer Studie im Hinblick auf den Imaginärteil. Das bei den Versuchen mit dem MEMS-Sensor erhaltene Maximum ist bei den Messdaten des Mikrodrahtsensors zu kleineren Frequenzen außerhalb des abgedeckten Messbereichs verschoben.

Um eine genauere Betrachtung der Messung zu ermöglichen, wird auch hier auf die differentielle Auftragung zurückgegriffen. In Abb. 7.24 ist zu sehen, dass das differentielle Signal von Y über dem gesamten Frequenzbereich größer ist als von $V_{3\omega}$. Wie zuvor angedeutet, ist in Abb. 7.24 aber nur ein Ausschnitt zu sehen, und bei deutlich kleineren Frequenzen würde der Verlauf so aussehen, wie in Abb. 7.21. Dies kann durch einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus Abb. 7.23 mit den analytischen Betrachtungen aus 5.11 bestätigt werden und ist exemplarisch für 0,0% und 2,0% H_2 in Abb. 7.25 dargestellt. Die Datenpunkte entsprechen dabei den Messergebnissen, die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie entspricht den aus Gl. 4.59 extrahierten Werten für den Imaginärteil. Der weitere Verlauf der Messdaten zu kleineren Frequenzen ist experimentell schwer nachzuprüfen, da die Anregung mit extrem kleinen Frequenzen sehr zeitintensiv ist² und die Wasserstoffkonzentration über diese lange Zeit nicht konstant aufrecht erhalten werden kann.

7.3.5. Vergleich der experimentellen Daten mit den analytischen und numerischen Betrachtungen

Durch die Komplexität der Datenverarbeitung von Signalbereitstellung bis zur Messung der relevanten Parameter ist eine Einordnung der experimentellen Charakteristik im Kontext der analytischen und numerischen Vorhersagen nicht trivial. Gerade bei den 3ω -Studien erfordert eine Vielzahl von elektrischen Bauteilen zur Signalverarbeitung und die internen Prozesse im Lock-In Verstärker eine differenzierte Betrachtung. In den analytischen und numerischen Studien wurden die Temperaturoszillationen in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen ermittelt. Um diese Kurven mit den experimentellen Werte vergleichen zu können, müssen die gemessenen Spannungswerte der 3ω -Spannung in Temperaturoszillationen umgerechnet werden. Hierzu kann folgende Beziehung herangezogen werden [168, 169, 170]:

$$\Delta T_{AC} = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha_{Wendel}R_0I_0} = \frac{2}{\alpha_{Wendel}} \frac{V_{3\omega}}{V_{1\omega}} \quad (7.5)$$

Der mittlere Widerstand R_0 um den das Sensorelement bei sinusförmiger Bestromung oszilliert, kann in erster Näherung durch Applizieren des Effektivwerts des Stroms als Gleichstrom ermittelt werden. Der Effektivwert eines sinusförmigen Stroms mit einer Amplitude von $\Delta I_{MEMS} = 2 \text{ mA}$ beträgt 1,41 mA für den MEMS-Chip. Mithilfe der Fitfunktion aus Abb. 7.4b erhält man für diesen Strom einen mittleren Widerstandswert im Betrieb von $R_{0,MEMS} = 1301 \Omega$. Mit diesem Widerstandswert ist eine mittlere Temperatur des Sensorelements von 34,2 °C verbunden. Beim Mikrodrahtsensor folgt aus einer Amplitude von $\Delta I_{Wendel} = 20 \text{ mA}$ entsprechend ein Effektivwert von 14,14 mA; daraus folgt wiederum ein mittlerer Widerstandswert im Betrieb von $R_{0,Wendel} = 72,84 \Omega$ was einer mittleren Temperatur von 55,4 °C entspricht. $V_{3\omega}$ stellt die eigentliche Messgröße dar, $V_{1\omega}$ kann bestimmt werden, indem die Spannungsozillation direkt über dem Sen-

²Die Messung nur bei $f = 100 \text{ mHz}$ würde mehr als 10 min dauern

sor abgegriffen wird und mit Hilfe des RTO2034 die Spitze-Spitze-Spannung bestimmt wird. Für den MEMS-Sensor kann daraus ein Wert von $V_{1\omega, \text{MEMS}, \text{rms}}$ von 2,16 V, für den Mikrodrahtsensor ein Wert von $V_{1\omega, \text{Wendel}, \text{rms}}$ von 1,14 V ermittelt werden. Beide Werte entsprechen ebenfalls Effektivwerten. Da in den numerischen Betrachtungen mit einer Vereinfachten Geometrie des Mikrodrahtsensors gearbeitet werden musste, wird die mittlere Temperatur im Betrieb ($55,4^\circ\text{C}$) als Eingangsparameter für die Simulationen verwendet. Der Strom $\Delta I_{\text{Wendel}, \text{sim}}$ wird dabei so angepasst, dass ebendiese Temperatur als mittleres Oszillationsniveau erreicht wird.

Gleichermaßen wird mit dem MEMS-Sensor verfahren und zusätzlich zu den oben gezeigten Ergebnissen auch Simulationen des MEMS-Sensors im 3ω Betrieb durchgeführt. Es wurde dabei dasselbe Modell des MEMS-Sensors wie für die gepulsten Simulationen verwendet. Die Ergebnisse aus analytischen, numerischen und experimentellen Studien sind in Abb. 7.26 gegenübergestellt.

Vergleicht man die Experimente am Mikrodrahtsensor mit den analytischen Betrachtungen fällt im experimentell untersuchten Frequenzbereich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse auf. Bei geringen Frequenzen driftet die analytische Studie zu höheren Temperaturdifferenzen ab. Dieses Problem wird bereits von Cahill am eindimensionalen Modell geschildert und hängt mit der Eindringtiefe der thermischen Welle zusammen [110]. Dort wird die Eindringtiefe κ folgendermaßen definiert:

$$\kappa = \sqrt{\frac{D_{\text{th}}}{2\omega}} \quad (7.6)$$

Dieser Zusammenhang wird auch von Yusibani *u.a.* aufgegriffen [142]. Nachdem in der analytischen Lösung die vereinfachende Annahme einer unendlich weit entfernten Wärmesenke getroffen wurde ($T(r \rightarrow \infty, z, t) = 0$), kann die minimale Frequenz abgeschätzt werden, für welche das Modell seine Gültigkeit behält und die thermische Welle die Wärmesenke nicht erreicht. Für einen Abstand zwischen Sensorelement und Boden des Transistorhalters von $l = 2,8\text{ mm}$ kann daher eine minimale Anregungsfrequenz von 1,34 Hz abgeleitet werden, für welche das Modell seine Gültigkeit behält. Bei geringeren Frequenzen divergieren analytisches Modell und experimentelle Werte langsam auseinander. Daraus folgt ebenfalls, dass im experimentell abgedeckten Frequenzbereich die Gültigkeit des Modells gegeben ist, auch wenn in Abb. 7.26a zu erahnen ist, dass sich bei den experimentellen Datenpunkten um 1 Hz bereits das Sättigungsniveau andeutet, wohingegen die Temperaturoszillationen bei der analytischen Studien noch weiter ansteigen. Vergleicht man die Messergebnisse mit den Ergebnissen der Simulation fällt im mittleren Frequenzbereich eine mäßige Abweichung auf. Dies könnte in Abweichungen des vereinfachten Simulationsmodells und der realen Sensorgeometrie begründet sein. Bei sehr geringen Frequenzen würden sich die experimentellen Ergebnisse erwartungsgemäß eher dem numerischen Modell annähern, da durch die Betrachtung des gesamten Sensoraufbaus die Wärmesenke berücksichtigt wird.

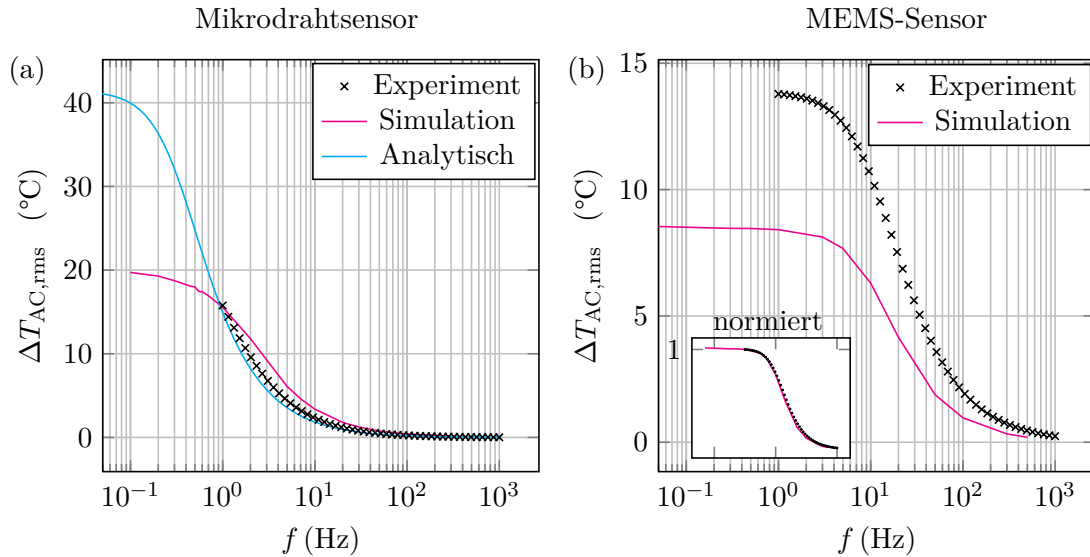


Abbildung 7.26.: Vergleich von analytischen, numerischen und experimentellen Ergebnissen am Beispiel beider Sensoren. Aufgrund der vereinfachten Geometrie des Mikrodrahtsensors (a) in den analytischen und numerischen Betrachtungen und den somit nicht exakt zutreffenden Werten für Strom und Widerstand, wurde die numerische Studie im Vergleich zu Kap. 6 auf den oben genannten mittleren Temperaturwert angepasst. Die Simulation zeigt bei mittleren Frequenzen eine geringe Abweichung vom Experiment. Die analytischen Studien driften bei sehr geringen Frequenzen stark zu hohen Werten ab. Dies wird bereits von Yusibani *u.a.* erwähnt, da speziell die Annahmen zur thermischen Eindringtiefe für geringe Frequenzen nicht zutreffen. Es ist davon auszugehen, dass sich die experimentellen Daten zu kleineren Frequenzen hin einem geringeren Sättigungsniveau zubewegen würden. Die numerischen und experimentellen Ergebnisse am MEMS-Sensor (b) weichen deutlicher voneinander ab. In der normierten Auftragung (s. Inset-Plot), bei der alle Werte auf die Temperaturamplitude bei 1 Hz normiert wurden, stimmen die beiden Kurven sehr gut überein. Es ist also davon auszugehen, dass die simulierte thermische Leistung aufgrund der Dünnschichtapproximation des Sensorelements von der real eingebrachten Leistung abweicht.

Für den MEMS-Sensor (s. Abb. 7.26b) ist die Abweichung zwischen Experiment und Simulation deutlicher, obwohl ein relativ detailgetreues Modell für den MEMS-Sensor verwendet wurde. Normiert man beide Kurven auf den ΔT -Wert bei 1 Hz (s. Inbox-Plot in Abb. 7.26b) ist allerdings eine sehr gute Übereinstimmung beider Kurven erkennbar. Ähnlich wie bei den gepulsten Messungen, liegt daher auch hier die Vermutung nahe, dass die in der Simulation eingebrachte thermische Leistung durch die angenäherte Dünnschichtbetrachtung des Sensorelements von der real eingebrachten thermischen Leistung abweicht.

Grundsätzlich werden die experimentellen Ergebnisse durch die analytischen und numerischen Betrachtungen gestützt. Die Abweichung resultieren in erster Linie an den vereinfachten bzw. nicht exakt realitätsgetreu nachgestellten Geometrien der Sensoren. Dennoch wurde gezeigt, dass die beiden untersuchten Operationsmodi (gepulste Ströme und 3ω -Methode) geeignet sind, um an beiden Sensoren (MEMS-Sensor und Mikrodrahtsensor) eine Messung der Wasserstoffkonzentration in synthetischer Luft vorzunehmen.

8. Diskussion zur Eignung von thermischen Wasserstoffsensoren im Automobilbereich

Nachdem die Sensoren im Messaufbau charakterisiert wurden, soll die Frage nach der Eignung dieser Sensoren für den Betrieb als Wasserstoffsensor im Automobilbereich vom Beginn der Arbeit wieder aufgegriffen werden. Von Boon-Brett *u.a.* ergänzt durch weitere Arbeiten wurden spezifische Kriterien zur Beantwortung dieser Fragestellung definiert, welche in der Einleitung dargestellt wurden (vgl. Tab. 1.1) [17, 20, 21, 22]. Diese Kriterien sollen im Folgenden mithilfe der in Kap. 7 durchgeführten und ergänzenden Experimenten beantwortet werden. Für die Hauptkriterien Auflösungsgrenze, Ansprechzeit und Regenerationszeit sowie Leistungsverbrauch sollen diese Fragestellungen für beide Sensoren und beide Operationsmodi beantwortet werden. Für weitere Kriterien, deren Überprüfung einen deutlich höheren Aufwand darstellt – wie etwa Mess-, Temperatur- und Druckbereich sowie Feuchtigkeitsabhängigkeit – soll dies exemplarisch nur an einem Sensor unter Verwendung eines Betriebsmodus dargestellt werden. Diese Kriterien sind eng mit dem physikalisch-chemischen Wirkprinzip verbunden und daher auf andere thermische Sensoren bzw. darauf basierenden Betriebsmodi skalierbar.

8.1. Auflösungsgrenze bzw. Sensitivität

Eine der wichtigsten Kenngrößen eines Sensors leitet sich aus der kleinsten Änderung des Werts der Eingangsgröße ab, welche noch zu einer erkennbaren Änderung des Ausgangssignals führt. Diese Eigenschaft des Sensors wird als Empfindlichkeit bezeichnet und basierend auf dem englischen Ausdruck *sensitivity* oft auch als Sensitivität bezeichnet. Diese Größe ist sehr leicht durch eine Kennlinie bestimmbar, in welcher das Ausgangssignal in Abhängigkeit der Eingangsgröße (in vorliegendem Fall die Prozentzahl von H_2 in sL) dargestellt wird. Bei einem linearen Zusammenhang, so wie es bei thermischen Sensoren im unteren Prozentbereich der Fall ist [107, 171], lässt sich die Sensitivität direkt aus der Steigung der Regressionsgeraden bestimmen. Differenziert man die Darstellung auf eine Referenz-Eingangsgröße (z.B. 0 % H_2) kann aus der Steigung dieser Geraden wiederum eine weitere essentielle Größe direkt abgeleitet werden. Unter Einbeziehung des Auflösungsvermögens des Messgerätes kann aus der Standardabweichung und der Steigung die minimale Auflösungsgrenze L_D (von engl: *resolution* oder *Limit of Detection*) bestimmt werden. Da diese Größe stark von der Auflösung des Messgeräts und der

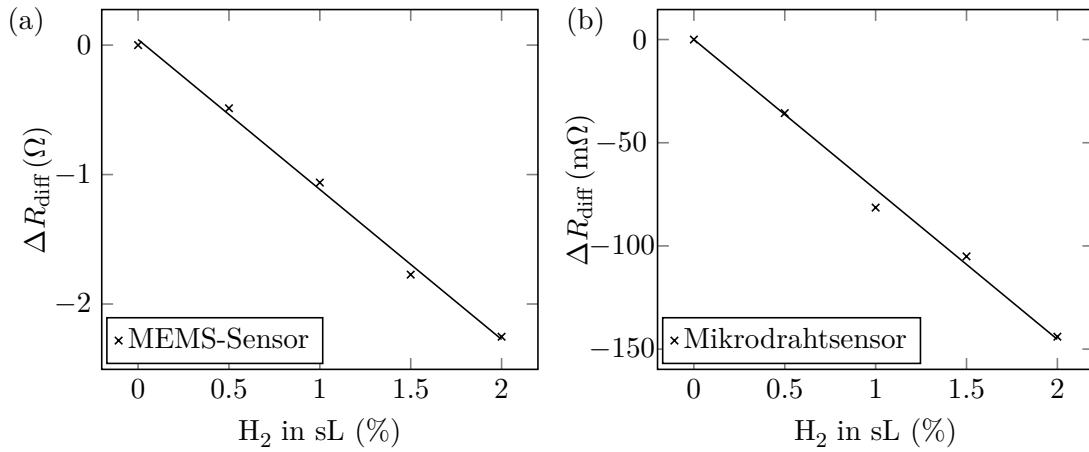


Abbildung 8.1.: Differenzielle Auftragung der Pulshöhe ΔR für MEMS-Sensor (a) und Mikrodrahtsensor (b). Alle Messpunkte sind auf den Wert bei einer Konzentration von 0 % H_2 differenziert.

gesamten Messumgebung abhängt ist diese Größe für eine besseren Vergleichbarkeit von einzelnen Sensoren bzw. Sensorsystemen sehr gut geeignet [172].

Gepulste Messungen

Für die gepulsten Messungen muss zunächst die Pulshöhe und die Zeitkonstante aus der zeitabhängigen Widerstands- bzw. Temperaturentwicklung (s. Abb. 7.7 bzw. 7.11) extrahiert werden. Hierfür wird das Signal zunächst mit dem gleitenden Durchschnitt geglättet. Anschließend wird das erste und das letzte Prozent des Datensatzes extrahiert um das Nullniveau \bar{R}_{low} bzw. das Plateau \bar{R}_{high} zu finden. Die Differenz dieser Niveaus bestimmt die Höhe des Widerstandspulses. Über einen linearen Suchalgorithmus kann die Zeitkonstante zwischen den beiden Leveln erlangt werden, in dem zwei Zeitpunkte t_1 und t_2 gesucht werden, für welche die folgenden Bedingungen zutreffen:

$$y(t_1) > \bar{R}_{\text{low}} + (\bar{R}_{\text{high}} - \bar{R}_{\text{low}}) \cdot \bar{R}_{\text{low}} \quad (8.1)$$

$$y(t_2) < \bar{R}_{\text{low}} + (\bar{R}_{\text{high}} - \bar{R}_{\text{low}}) \cdot \left(1 - \frac{1}{e}\right) \bar{R}_{\text{high}} \quad (8.2)$$

Dieser Algorithmus ist standardmäßig in vielen Analyse bzw. Darstellungsprogrammen wie z.B. Origin enthalten, kann für eine anwendungsnahe Applikation aber ohne großen Aufwand in einen Mikrocontroller implementiert werden.

In Abb. 8.1 bzw. 8.2 sind die über den obigen Algorithmus extrahierten Werte für Höhe des Widerstandspulses ΔR bzw. die Zeitkonstante τ , welche sich aus der Zeit ergibt, nach der 63,2% des Sättigungsniveaus erreicht werden, differenziert auf den Wert für 0 % H_2 für den MEMS- sowie den Mikrodrahtsensor dargestellt.

Beide Größen verhalten sich zunächst wie erwartet linear mit der Wasserstoffkonzentration. Bei der differenziellen Auftragung der Pulshöhe (s. Abb. 8.1) erkennt man einen

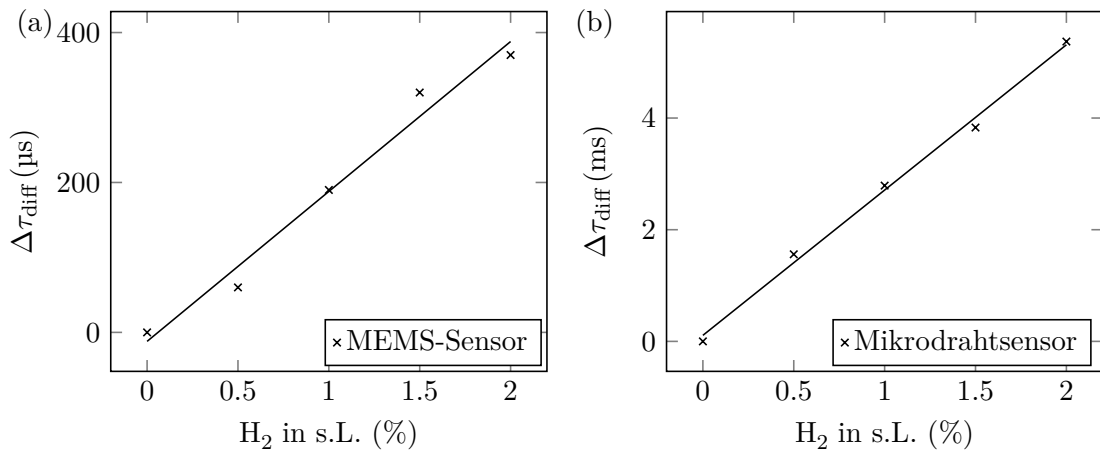


Abbildung 8.2.: Differenzielle Auftragung der Anstiegszeit τ für MEMS-Sensor (a) und Mikrodrahtsensor (b). Alle Messpunkte sind auf den Wert bei einer Konzentration von 0 % H_2 differenziert.

größeren Dynamikbereich des MEMS-Sensors im Vergleich zum Mikrodrahtsensor. Bei beiden Sensoren sind die einzelnen Messpunkte äquidistant verteilt. Bei der differenziellen Auftragung der Zeitkonstanten (s. Abb. 8.2) ist die Streuung der Messpunkte und die Abweichung von der Regressionsgeraden etwas größer. Aufgrund der größeren Wärmekapazität ist die Zeitkonstante des Mikrodrahtsensors deutlich größer.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden in Abb. 8.1 und 8.2 kann die Sensitivität der Sensoren hinsichtlich der Messgrößen ΔR und τ bestimmt werden. Die Werte sind in Tab. 8.1 dargestellt. Aufgrund eines unterschiedlichen Grundwiderstands und unterschiedlicher geometrischer Faktoren können die Werte nicht direkt miteinander verglichen werden. Als Vergleichsparameter wird daher die Auflösungsgrenze (L_D) herangezogen. Um die Auflösungsgrenze von thermischen Sensoren zu bestimmen, gibt es mehrere Wege. Mahdavi et al. beschreiben in ihren Arbeiten eine Vorgehensweise, nach welcher die Standardabweichung σ_S und der y-Achsenabschnitt \hat{y} addiert werden und anschließend durch die Sensitivität S geteilt werden [107, 112]. Hierfür wird die differenzielle Auftragung, wie sie in Abb. 8.1 bzw. 8.2 zu sehen ist, verwendet:

$$L_D (\%) = \frac{\sigma_S + |\hat{y}|}{S} \quad (8.3)$$

Eine ähnliche Definition der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) bezieht einen numerischen Faktor k in diese Rechnung mit ein, welcher mit der Standardabweichung multipliziert wird. Bei Residuenquadraten größer als 99 % wird dieser Faktor meist auf 3 gesetzt [172]. Für diese Rechnung wird nicht die differenzielle Auftragung, sondern die normale Auftragung des Sensorsignals über der Wasserstoffkonzentration verwendet:

Auswertegröße	MEMS-Sensor		Mikrodrahtsensor	
	ΔR	τ	ΔR	τ
Sensitivität	1,158 Ω $\%^{-1}$	200 μs $\%^{-1}$	72,64 $\text{m}\Omega$ $\%^{-1}$	2,60 ms $\%^{-1}$
Genauigkeit	0,90 %	2,83 %	1,41 %	4,36 %
Auflösungsgrenze	0,64 % H_2	2,33 % H_2	1,65 % H_2	4,70 % H_2

Tabelle 8.1.: Überblick über die Sensitivität und Auflösungsgrenze von MEMS-Sensor und Mikrodrahtsensor im gepulsten Betrieb. Die Auflösungsgrenzen sind bei beiden Sensoren für die Pulshöhe als Auswertegröße besser; jedoch erreicht keine der Betriebsarten die geforderte Auflösung von 0,1 % H_2 . Sensitivität und Auflösungsgrenze können jedoch durch eine Erhöhung der Stromamplitude verbessert werden.

$$L_D (\%) = \frac{y_0 + k \cdot \sigma_S + |\hat{y}|}{S} \quad (8.4)$$

Die Größe y_0 bezeichnet dabei den Messwert bei „trockenen“ Bedingungen, also bei einer Konzentration von 0 % H_2 . In den meisten Fällen ist der y-Achsenabschnitt gleichbedeutend mit dem Sensorsignal bei 0 %, daher reduziert sich der Zähler bei differentiellen Auftragungen oft auf $k \cdot \sigma_S$. Für den Fall eines differentiellen Plots, so wie es in Abb. 8.1 und 8.2 der Fall ist, wird $y_0 = 0$ und der y-Achsenabschnitt \hat{y} kann als die Abweichung von der idealen Ursprungshalbgerade betrachtet werden; die Formel gleicht dann bis auf den numerischen Faktor k der Formel aus Gl. 8.3. Für die Berechnung der Auflösungsgrenze wird die zweite Formel verwendet, da durch die Multiplikation der Standardabweichung mit k tendenziell höhere und somit schlechtere Werte erreicht werden. Aus der Standardabweichung σ_S kann normiert auf die jeweilige Messgröße ΔR sowie τ die Genauigkeit in Prozent berechnet werden. Die Auflösungsgrenzen für die Detektion von H_2 sowie die Genauigkeit sind für beide Sensoren und beide Auswertegrößen in Tab. 8.1 neben den Werten der Sensitivität dargestellt.

Trotz einer Erhöhung der angestrebten Temperaturdifferenz um den Faktor 2, sind die Auflösungsgrenzen für den Mikrodrahtsensor sowohl für ΔR als auch τ deutlich schlechter als diejenigen für den MEMS-Sensor und liegen in einem Bereich, der einen Einsatz als Wasserstoffsensoren nicht mehr als sinnvoll erscheinen lässt. Die Werte des MEMS-Sensor kommen jedoch auch nicht an die geforderte Auflösungsgrenze von 0,1 % heran. Sensitivität und Auflösungsgrenze können jedoch durch eine Erhöhung der Stromamplitude verbessert werden [91]. Die Genauigkeit, welche die Standardabweichung normiert auf das Messsignal angibt, liegt in allen Fällen unter dem geforderten Wert von 5 %.

Einfluss der Geometrie

Im Hinblick auf Sensitivität und Auflösungsgrenze wird deutlich, dass der Mikrodrahtsensor gegenüber dem MEMS-Sensor eindeutige Nachteile aufweist. Der naheliegendste Grund für dieses Verhalten ist eine deutlich erhöhte Wärmekapazität des gewendelten

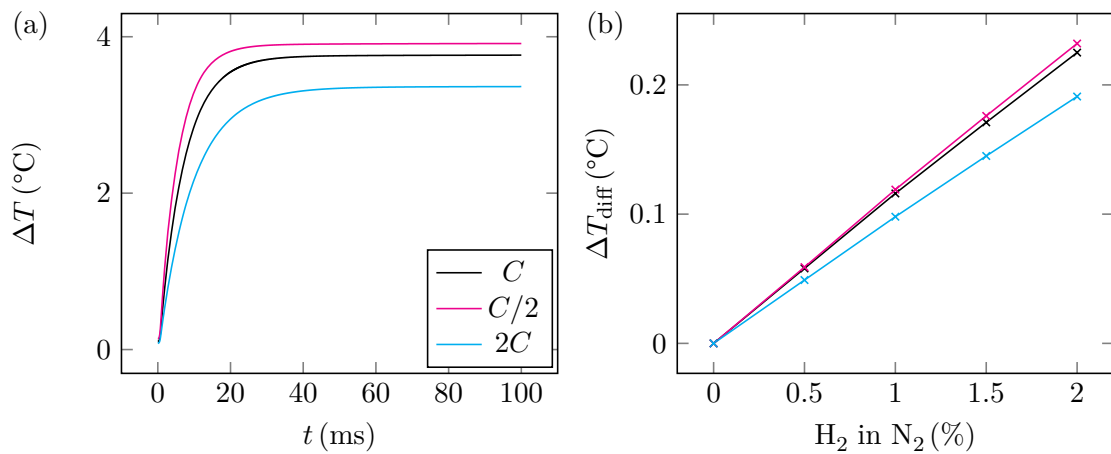


Abbildung 8.3.: Zeitlicher Verlauf der Temperatur der Sensormembran bei verschiedenen Dicken und somit verschiedenen Wärmekapazitäten C .

Sensorelements im Vergleich zur mikromechanischen Membran. Doch auch die Oberfläche des Sensorelements wie auch der Abstand zur Wärmesenke unterscheiden sich bei beiden Ausführungen. Diese Einflussfaktoren sollen daher in einer zusätzlichen Studie auf ihren Effekt bezogen auf Schnelligkeit und Genauigkeit des Sensors untersucht werden. Aufgrund des sehr aufwändigen experimentellen Herstellungsprozesses und der Ungenauigkeit der analytischen Studie ist es naheliegend, diese Untersuchungen durch weitere FEM-Simulationen durchzuführen und die jeweiligen Einflussfaktoren als Parameter in die Simulation einfließen zu lassen. Da die experimentellen und numerischen Betrachtungen beim MEMS-Sensor eine gute Übereinstimmung gezeigt haben, soll diese Untersuchung am Beispiel des MEMS-Sensors durchgeführt werden.

Wärmekapazität

Zunächst soll geklärt werden, inwiefern sich eine Änderung der Wärmekapazität auf das Sensorsignal auswirkt. Hierfür wurde die Dicke der SiN-Membran verändert. Da die metallische Heizstruktur als dünne Schicht angenähert wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich somit auch die Wärmekapazität direkt proportional zur Dicke ändert.

In Abb. 8.3a ist die Entwicklung der Temperatur bei verschiedenen Wärmekapazitäten C der Membran bei einer Konzentration von 0% H_2 dargestellt. Dort ist der vermutete Effekt von C zu erkennen. Mit zunehmender Wärmekapazität wird der Sensor träger, was sich in einer verlangsamten Ansprechzeit äußert. Zudem wird die maximale Temperaturamplitude geringer. Für eine Einordnung dieser Ergebnisse in den zuvor behandelten Kontext, ist vor allem auch die Sensitivität der einzelnen Ausführungen interessant. Daher ist in Abb. 8.3b der zeitliche Temperaturverlauf differenziert auf eine Konzentration von 0% H_2 dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird die Sensitivität mit geringerer Wärmekapazität größer.

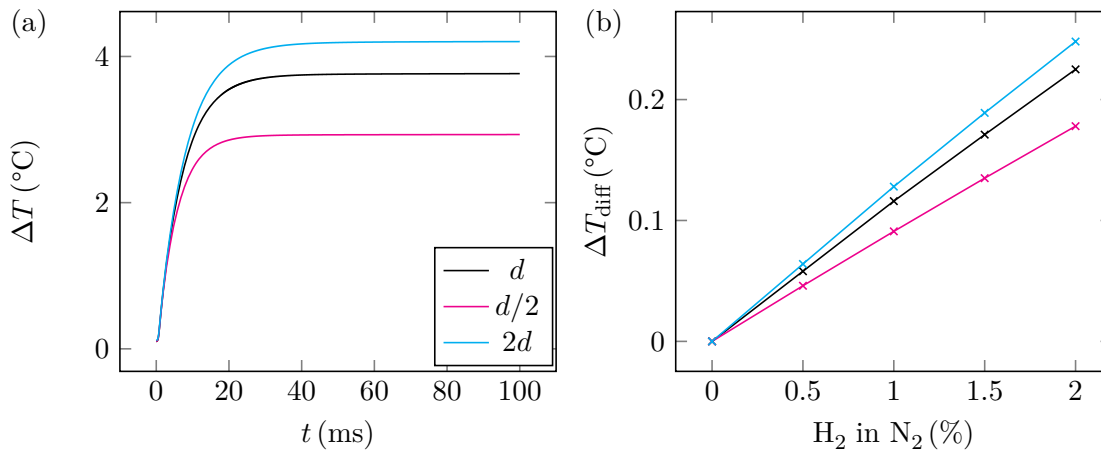


Abbildung 8.4.: Zeitlicher Verlauf der Temperatur der Sensormembran bei verschiedenen Abständen d zum Boden der Kavität.

Abstand zur Wärmesenke

Anders als die Wärmekapazität hat der Abstand d zur Wärmesenke keinen Einfluss auf die Schnelligkeit des Sensors. Die Temperaturamplitude am Ende des Pulses steigt aber mit zunehmender Distanz d an, was in Abb. 8.4a zu sehen ist. Durch einen erhöhten Abstand zwischen Wärmequelle und -senke wird weniger Wärme vom Sensorelement abtransportiert, was zu einer größeren Erwärmung führt. In Abb. 8.4b ist erkennbar, dass auch die Sensitivität mit größerem Abstand zunimmt, da so auch der Einfluss des Gases zwischen Wärmequelle und -senke größer ist.

Oberfläche des Sensorelements

Anders als bei einer Variation des Abstands führt die Änderung der Fläche A des Sensorelements wiederum zu einer Änderung der Wärmekapazität C desselben. Daher kann man beide Phänomene nicht isoliert von einander betrachten. Um weiterhin eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten muss mit der Fläche des Sensorelements auch die Form des Heizelements mit angepasst werden. Dies führt wiederum zu einem veränderten Grundwiderstand. Näherungsweise kann angenommen werden, dass mit Verdopplung bzw. Halbierung der Fläche auch der Grundwiderstand verdoppelt bzw. halbiert wird. In Abb. 8.5 sind drei Ausführungen des Sensorelements dargestellt – links ist das in dieser Arbeit verwendete Design zu sehen, das mit den Betrachtungen in Kap. 6 übereinstimmt. Danach folgen ein Sensorelement mit verdoppelter (Abb. 8.5b) und abschließend mit halbiert (Abb. 8.5c) Fläche.

Betrachtet man den Verlauf der Temperatur über der Zeit ist ein größeres Sensorelement mit einer höheren Temperatur verbunden. Grundsätzlich wird mit vergrößertem Sensorelement die Austauschfläche mit dem Gas vergrößert. Dadurch können mehr Gaspartikel die Wärme vom Sensorelement aufnehmen und zur Wärmesenke transportieren, wodurch der Einfluss der Wasserstoffmoleküle steigt. Dies würde dazu führen, dass die Temperaturamplitude bei vergrößerter Fläche kleiner wird. Die gegenteilige Beobach-

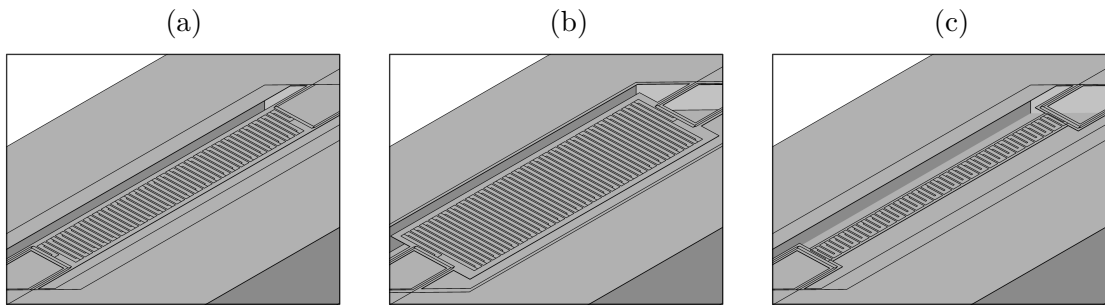


Abbildung 8.5.: Variation der Oberfläche des Sensorelements mit (a) Ausgangssituation, (b) doppelter Fläche und (c) halber Fläche.

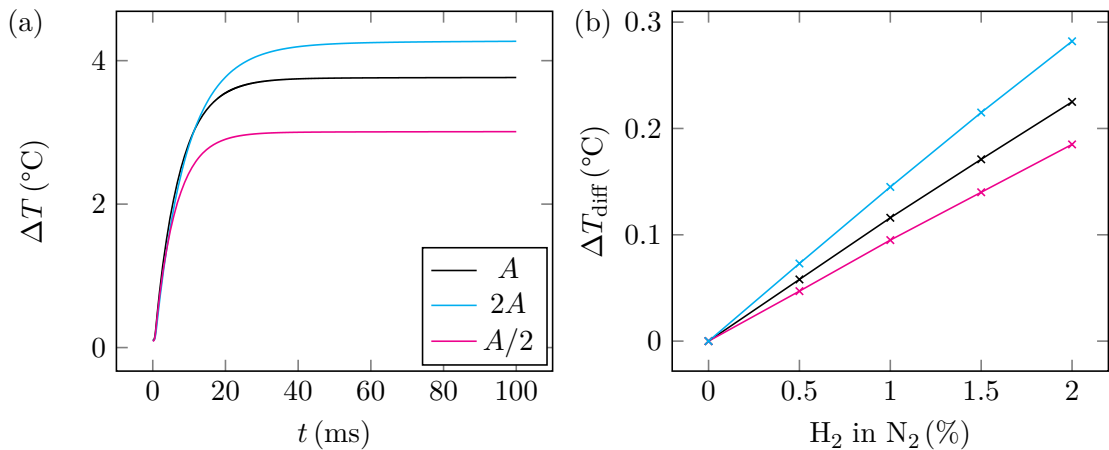


Abbildung 8.6.: Zeitlicher Verlauf der Temperatur der Sensormembran bei verschiedenen Oberflächen A des Sensorelements.

Die in Abb. 8.6a ist auf den veränderten Grundwiderstand durch die Anpassung der Heizstruktur zurückzuführen. Betrachtet man stattdessen wieder die Sensitivität, wie sie in Abb. 8.6b dargestellt ist, ist zu erkennen, dass eine Vergrößerung der Oberfläche A zu einer deutlichen Sensitivitätssteigerung führt, welche stärker zu Buche schlägt, als es bei einer Veränderung des Abstands oder der Wärmekapazität der Fall war. Geht man davon aus, dass mit einer Vergrößerung der Fläche die Wärmekapazität in gleichem Maße zunimmt, wird der Effekt zusätzlich verstärkt.

Die ideale Geometrie eines thermischen Gassensors für den gepulsten Betrieb vereint also eine möglichst große Fläche mit geringer Wärmekapazität und großem Abstand zur

Tabelle 8.2.: Geometrische Kenngrößen für Mikrodrahtsensor und MEMS-Sensor

	Mikrodrahtsensor	MEMS-Sensor
Oberfläche A	$8,04 \text{ mm}^2$	$0,375 \text{ mm}^2$
Abstand zur Wärmesenke d	$2,8 \text{ mm}$	$140 \text{ }\mu\text{m}$
Wärmekapazität C	$8,51 \cdot 10^{-5} \text{ J K}^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-7} \text{ J K}^{-1}$
Sensitivität (gepulst)	$72,64 \text{ m}\Omega \text{ \%}^{-1}$	$1,158 \text{ }\Omega \text{ \%}^{-1}$

Tabelle 8.3.: Überblick über die Sensitivität, Genauigkeiten und Auflösungsgrenze von MEMS-Sensor bei bestimmten exemplarischen Frequenzen, welche auch in Abb. 8.7 zu sehen sind.

MEMS-Sensor			
Frequenz	1 Hz	9,5 Hz	105 Hz
Sensitivität	2,39 mV % ⁻¹	1,28 mV % ⁻¹	53,2 μV % ⁻¹
Genauigkeit	0,001 %	0,006 %	0,02 %
Auflösungsgrenze	55 ppm H ₂	230 ppm H ₂	1900 ppm H ₂

Wärmesenke. Vergleicht man die geometrischen Eckdaten der beiden in dieser Arbeit verwendeten Sensoren, welche in Tab. 8.2 aufgeführt sind, mit den zuvor gemachten Beobachtungen, stellt man fest, dass der Mikrodrahtsensor trotz einer größeren Oberfläche und eines größeren Abstands zur Wärmesenke dem mikromechanischen Sensor unterlegen ist. Da eine größere Fläche A und ein größerer Abstand d grundsätzlich einen positiven Effekt auf die Sensitivität haben müssten, liegt der Nachteil des Mikrodrahtsensors in der deutlich größeren Wärmekapazität des Sensorelements. Das Optimierungspotenzial ist zudem begrenzt, da eine Verringerung der Wärmekapazität nur durch ein kürzeres Sensorelement oder einen dünneren Drahtdurchmesser realisierbar wäre. Beides reduziert gleichzeitig allerdings auch die Oberfläche. Da jedoch die Sensitivität mehr mit der Fläche als mit der Wärmekapazität skaliert, wäre z.B. ein längeres Sensorelement bzw. ein größerer Wicklungsradius denkbar. Beim MEMS-Sensor hingegen besteht weitere Verbesserungsmöglichkeiten durch eine Vergrößerung von d und A sowie einer Reduktion von C – alles natürlich im Hinblick auf eine weiterhin gegebene mechanische Stabilität.

3 ω -Messungen

Bei den 3 ω -Messungen wird der Wert der Amplitude direkt vom Lock-In Verstärker ausgegeben. Daher ist keine nachträgliche Datenverarbeitung und Signalaufbereitung nötig. Die Auftragung der Messgröße – auch hier die auf 0 % H₂ differenzierte Spannung $V_{3\omega, \text{diff}}$ kann direkt über der Wasserstoffkonzentration aufgetragen werden. Da ein Messdurchlauf aus 50 Frequenzen besteht, könnte dies für jede Frequenz durchgeführt werden. Aus Gründen der Übersicht sind in Abb. 8.7 lediglich drei Frequenzen exemplarisch ausgewählt und die Auftragung für 1 Hz, 9,5 Hz und 105 Hz dargestellt.

Der Dynamikbereich des MEMS-Sensors ist auch hier deutlich größer als derjenige des Mikrodrahtsensors. Bei der beispielhaften Frequenz von 9,5 Hz weist der MEMS-Sensor noch immer eine gute Sensitivität auf, während der Mikrodrahtsensor bereits deutlich an Sensitivität verloren hat. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird erneut die minimale Auflösungsgrenze betrachtet, welche mit Formel 8.4 bestimmt werden kann. In den Tab. 8.3 und 8.4 sind die Sensitivitäten, Genauigkeiten und Auflösungsgrenzen für beide Sensoren und die drei exemplarischen Frequenzen in Abb. 8.7 dargestellt.

Der MEMS-Sensor erreicht bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz eine untere Auflösungsgrenze von 55 ppm Wasserstoff in synthetischer Luft. Dies ist der niedrigste bislang in

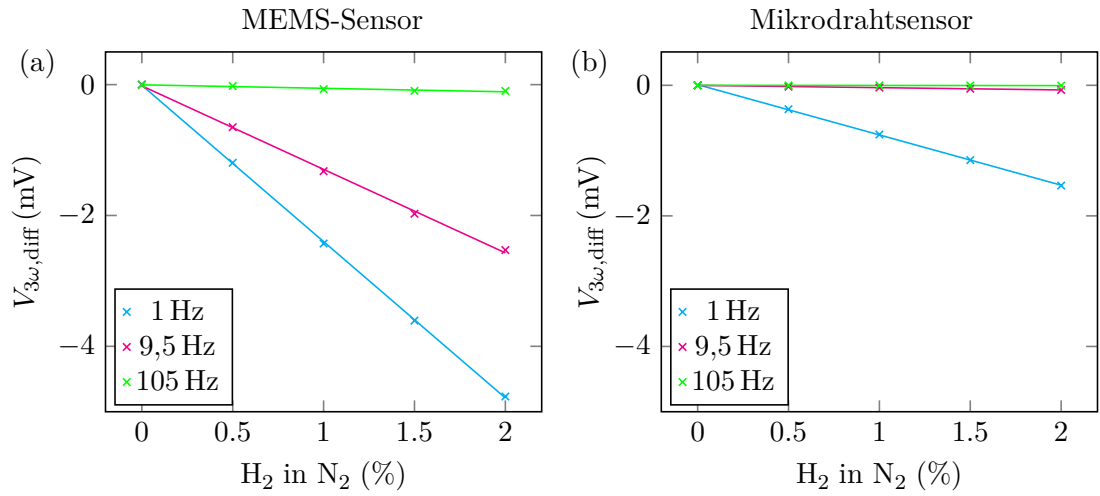


Abbildung 8.7.: Differenzielles Sensorsignal $V_{3\omega, \text{diff}}$ mit Bezug auf 0% H_2 exemplarisch für drei Frequenzen (1 Hz, 9,5 Hz und 105 Hz) für MEMS-Sensor (a) und Mikrodrahtsensor (b). Auch hier ist der Dynamikbereich des MEMS-Sensors größer als der des Mikrodrahtsensors. Es fällt außerdem auf, dass die Sensitivität, welche durch die Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt ist, für den Mikrodrahtsensor bereits bei geringeren Frequenzen abfällt als für den MEMS-Sensor.

Tabelle 8.4.: Überblick über die Sensitivität und Auflösungsgrenze von Mikrodrahtsensor bei bestimmten exemplarischen Frequenzen, welche auch in Abb. 8.7 zu sehen sind.

	Mikrodrahtsensor		
Frequenz	1 Hz	9,5 Hz	105 Hz
Sensitivität	$77,0 \mu\text{V} \%^{-1}$	$34,82 \mu\text{V} \%^{-1}$	$2,40 \mu\text{V} \%^{-1}$
Genauigkeit	0,002 %	0,03 %	0,13 %
Auflösungsgrenze	165 ppm H_2	2400 ppm H_2	12 200 ppm H_2

der Literatur berichtete Wert, der von einem Wasserstoffsensoren, welcher ausschließlich auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeit basiert, erreicht wurde. Auch bei einer Frequenz von 9,5 Hz liegt die erhaltene Auflösungsgrenze mit 230 ppm noch weit unter der geforderten Marke von 0,1 %. Der Mikrodrahtsensor schneidet auch bei den 3ω -Studien schlechter ab als der MEMS-Sensor; bei einer Frequenz von 1 Hz wird eine Auflösungsgrenze von 165 ppm erreicht. Trotz des vergleichsweise einfachen Aufbaus, lässt sich mit der 3ω -Methode aber auch für den Mikrodrahtsensor eine sehr geringe Auflösungsgrenze erzielen. Die Genauigkeiten sind bei beiden Sensoren sehr hoch, was an der Verwendung des extrem rauscharmen Lock-In Verstärkers und der somit sehr geringen Standardabweichung der Messwerte liegt.

Da die Abhängigkeit von Sensitivität und Auflösungsgrenze von der Frequenz sehr stark ist, muss diese als zusätzlicher Parameter mit einbezogen werden, um beide Größen vollumfänglich darzustellen. Die Sensitivität kann wie erwähnt aus der Steigung der Ausgleichsgerade bestimmt werden. Eine Auftragung aller Frequenzen ist sehr unübersichtlich. Extrahiert man die Steigungen der Regressionsgeraden für alle Frequenzen und stellt diese über der Frequenz dar, so lässt sich der Frequenzgang der Sensitivität darstellen, was in Abb. 8.8a zu sehen ist. Bei geringen Frequenzen im einstelligen Hertzbereich verliert der MEMS-Sensor nur wenig an Sensitivität, während die Sensitivität beim Mikrodrahtsensor nahezu exponentiell abnimmt. Bei höheren Frequenzen größer 100 Hz nähern sich beide Sensoren der Nulllinie an. Hier ist die Trägheit des Mikrodrahtsensors im Vergleich zum MEMS-Sensor besonders gut zu sehen.

Betrachtet man die Auflösungsgrenze (s. Abb. 8.8b), so fällt auf, dass sich diese bei MEMS-Sensor etwa eine halbe Größenordnung unter dem Mikrodrahtsensor bewegt. Beim MEMS-Sensor bleibt diese zudem bis zu einer Frequenz von etwa 50 Hz unter der geforderten Konzentration von 0,1 % H_2 . Es sind also deutlich schnellere Messungen möglich und eine Ansprechzeit von unter einer Sekunde kann mit dem MEMS-Sensor im 3ω -Betrieb erreicht werden. Auch beim Mikrodrahtsensor ist es möglich bis zu einer Frequenz von etwa 10 Hz unter dem geforderten Auflösungslimit von ca. 10 Hz zu bleiben.

Einfluss der Geometrie

Um das unterschiedliche Abschneiden beider Sensoren im Hinblick auf Sensitivität und Auflösungsgrenze zu erklären, lässt sich auch hier ein Zusammenhang mit der Geometrie des Sensorelements vermuten. Da besonders beim analytischen Modell des Mikrodrahtsensors die Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen sehr gut war, soll eine erweiterte Untersuchung des Einflusses der Geometrie am analytischen Modell durchgeführt werden. In Abb. 8.9 sind Betrag und Imaginärteil der Temperaturoszillationen dargestellt. Die durchgehenden Kurven entsprechen dabei exakt der analytischen Lösung aus Abb. 5.11. Um den Einfluss der Kapazität genauer zu betrachten, wurden die Berechnungen mit einer um den Faktor 10 verringerten Wärmekapazität des Sensorelements (entspricht einer Verringerung von $(\rho c_p)_W$ in Gl. 4.59) durchgeführt. Die Ergebnisse sind

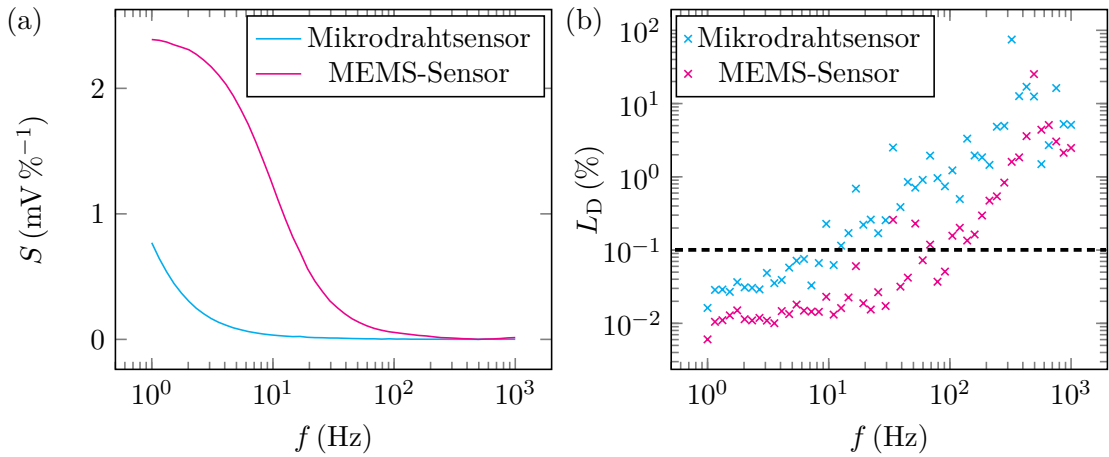


Abbildung 8.8.: Sensitivität S (a) und Auflösungsgrenze (b) L_D in Abhängigkeit der Frequenz für MEMS-Sensor und Mikrodrahtsensor. Während die Sensitivität beim MEMS-Sensor erst bei mittleren Frequenzen stark abnimmt, ist beim Mikrodrahtsensor bereits bei geringen Frequenzen eine starke Abnahme der Sensitivität zu beobachten. Dementsprechend wird beim Mikrodrahtsensor die geforderte Auflösungsgrenze von 0,1 % H_2 (gestrichelte Linie in (b)) bereits bei ca. 10 Hz erreicht, während der MEMS-Sensor auch bei größeren Frequenzen noch unter der Auflösungsgrenze bleibt.

in Abb. 8.9 als gestrichelte Linie dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird das Maximum des Imaginärteils (s. Abb.8.9b), bei welchem die einzelnen Wasserstoffkonzentrationen sehr gut unterscheidbar sind, zu höheren Frequenzen verschoben. Dies ermöglicht eine schnellere Messung bei höheren Frequenzen, allerdings wird die Höhe des Maximums leicht reduziert. Gleiches ist für den Betrag (s. Abb.8.9a) der Fall. Hier ist allerdings keine Verringerung des Sättigungsniveaus festzustellen. Es ist daher möglich mit höheren Frequenzen zu messen, ohne dabei einen Nachteil in Sensitivität bzw. Auflösungsgrenze zu erhalten.

Es besteht die Vermutung, dass das Sättigungsniveau lediglich mit dem Wärmeeintrag, also der aus dem Quellterm hervorgehenden Leistung pro Volumen skaliert. Dies lässt sich durch eine Variation der Fläche, wie es in Abb. 8.10 dargestellt ist, bekräftigen. Dort wurde die Fläche um einen Faktor 10 erhöht, indem der Radius r_0 aus Gl. 4.59 um denselben Faktor erhöht wurde. Dadurch ergibt sich unter Vernachlässigung der Grundfläche des Zylinders eine 10-fach größere Mantelfläche. Da mit der Vergrößerung gleichzeitig auch das Volumen des Zylinders ansteigt, ist der Wärmeeintrag durch die unveränderte elektrische Leistung geringer. Dies führt dazu, dass das Sättigungsniveau und mit diesem die Unterscheidbarkeit der Kurven deutlich reduziert wird (s. Abb. 8.10a). Zusätzlich ist beim Imaginärteil (s. Abb. 8.10b) die Erhöhung der Wärmekapazität durch die vergrößerte Fläche in einer Verschiebung des Maximums zu kleineren Frequenzen beobachtbar (vgl. Abb. 8.9). Eine Vergrößerung der Fläche müsste also mit einer deutlichen Erhöhung der eingespeisten Leistung kompensiert werden. Diese Maßnahme ändert wiederum nichts an der Unterscheidbarkeit der Kurven bzw. der Position des Sättigungs-

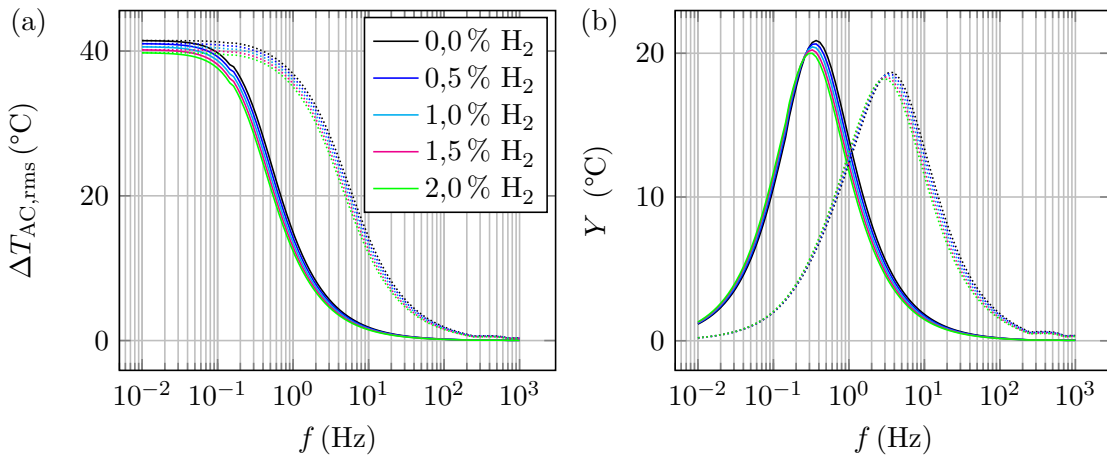


Abbildung 8.9.: Vergleich verschiedener Wärmekapazitäten des Sensorelements basierend auf Gl. 4.59. Bei Verringerung der Kapazität um einen Faktor 10 (gestrichelte Kurven) wird der Betrag (a) und das Maximum des Imaginärteils (b) zu höheren Frequenzen verschoben. Gleichzeitig ist beim Imaginärteil allerdings auch eine Verringerung des Maximums zu beobachten.

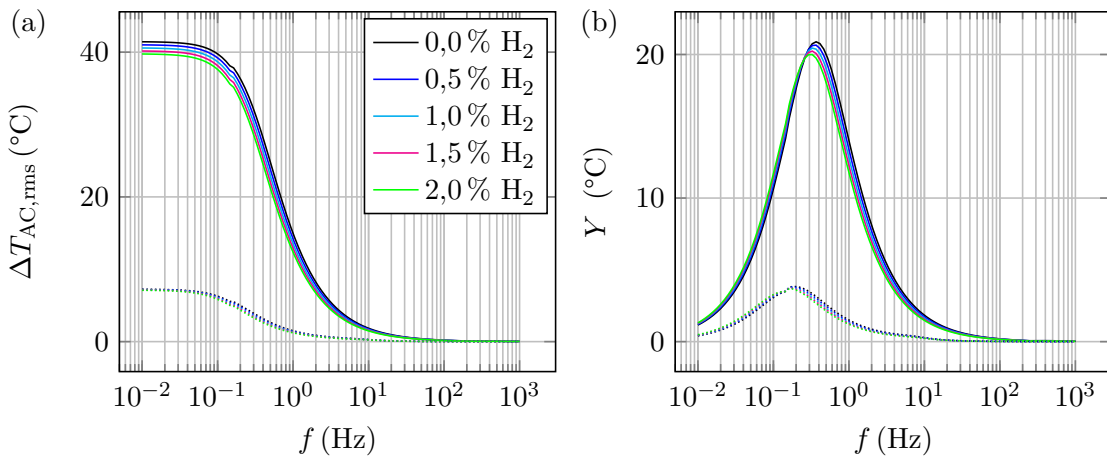


Abbildung 8.10.: Vergleich verschiedener Oberflächen A des Sensorelements basierend auf Gl. 4.59. Bei Vergrößerung der Fläche um einen Faktor 10 (gestrichelte Kurven) wird das Sättigungsniveau des Betrags deutlich reduziert. Dies liegt am geringeren Wärmeeintrag, da dieselbe Leistung auf ein deutlich größeres Volumen normiert wird. Dieser Effekt ist auch beim Imaginärteil (b) zu beobachten.

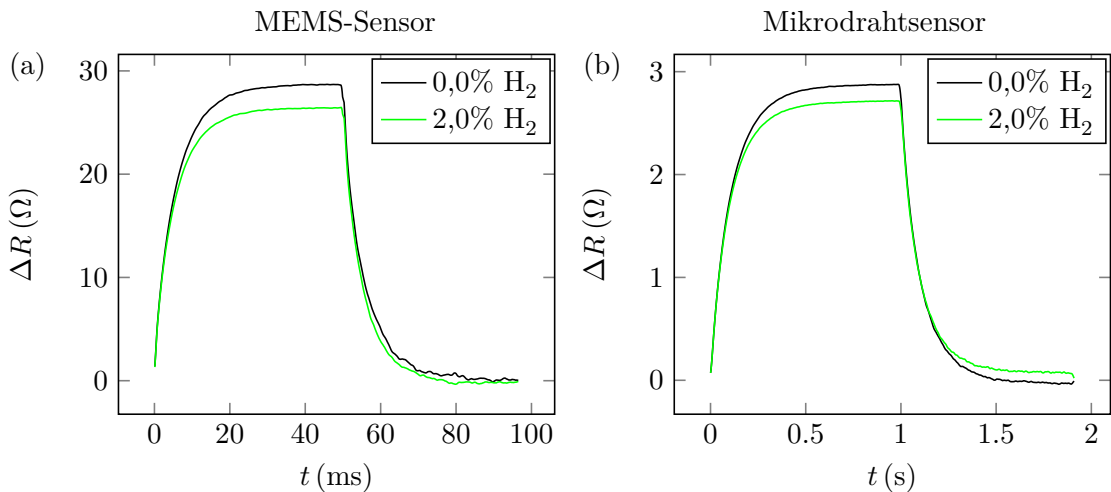


Abbildung 8.11.: Zeitlicher Verlauf des Widerstandspulses für MEMS-Sensor (a) und Mikrodrahtsensor (b). Aus der Anstiegs bzw. Abfallzeit kann die Ansprech- bzw. Regenerationszeit bestimmt werden. Beide Sensoren zeigen Ansprech- bzw. Regenerationszeiten von deutlich weniger als einer Sekunde.

niveaus bzw. Maximums. Daher ist dieser Ansatz – im Gegensatz zu einer Verringerung der Kapazität – nicht zielführend.

8.2. Ansprechzeit bzw. Regenerationszeit

Neben der Sensitivität bzw. der minimalen Auflösung ist die Ansprech- bzw. Regenerationszeit des Sensors ein sehr wichtiges Kriterium für den Einsatz im Automobilbereich. Beim Prinzip der Wärmeleitfähigkeit ist die physische Präsenz des Wasserstoffs das Kriterium wann und ob der Sensor anspricht. Dies ist nicht sofort nach der Einstellung am Gasprüfstand verfügbar, da die Gase eine gewisse Zeit benötigen um von den Flaschen über das Zuleitungssystem und die MFCs zur Messchiene zu gelangen. Diese Zeit hängt in erster Linie stark mit der Durchflussrate zusammen [173]. Eine Vorhersage der zeitlichen Dilatation durch die Bereitstellung der Gase wäre möglich, jedoch ist auch dann die korrekte Zeit nicht genau bestimmbar, bis wann eine konstante Wasserstoffkonzentration vorliegt.

Bei den gepulsten Messungen wird daher die Anstiegs- (Zeit von 10 bis 90 % des Maximalsignals) bzw. Fallzeit (Zeit von 90 bis 10 % des Maximalsignals) für den Widerstandspuls als Ansprech- bzw. Regenerationszeit herangezogen. Diese ist – wie auch die Zeitkonstante – geringfügig von der Wasserstoffkonzentration abhängig. Der Signalverlauf sowie die Anstiegs- und Fallzeit für die Wasserstoffkonzentrationen 0 % und 2 % sind in Abb. 8.11 für den MEMS-Sensor sowie den Mikrodrahtsensor dargestellt. Dennoch ist die Ansprechzeit des MEMS-Sensors etwa um einen Faktor von 20 kürzer als die des Mikrodrahtsensors. Durch die höhere Masse des Sensorelements besitzt der Mi-

	MEMS-Sensor		Mikrodrahtsensor	
H ₂ Konzentration	0 %	2 %	0 %	2 %
Ansprechzeit (ms)	13,4	12,7	258,35	246,17
Regenerationszeit (ms)	12,53	12,05	246,56	245,79

Tabelle 8.5.: Ansprech- und Regenerationszeiten für MEMS- und Mikrodrahtsensor für H₂-Konzentrationen von 0 % und 2 %.

drahtsensor eine deutlich höhere Wärmekapazität was sich in einer erhöhten Trägheit bemerkbar macht. Beide Sensoren zeigen unabhängig von der H₂-Konzentration allerdings Ansprech- bzw. Regenerationszeiten von deutlich unter einer Sekunde. Diese Zeiten sind exemplarisch für 0 % H₂ und 2 % H₂ in Tab. 8.5 dargestellt. Aus dieser Auftragung wird ebenfalls ersichtlich, dass ein Tastgrad von 5 % (MEMS-Sensor) bzw. 10 % (Mikrodrahtsensor) in jedem Fall ausreicht, um eine Regeneration der Sensoren zu gewährleisten.

Bei den 3ω -Messungen gestaltet sich die Bestimmung der Ansprech- bzw. Regenerationszeit etwas schwieriger, da im Fall einer Messung von verschiedenen Frequenzen über mehrere Schwingungsdauern gemittelt wird. Weiterhin ist aufgrund der internen Datenverarbeitungsstruktur des Lock-in Verstärkers ein Mittelweg zwischen scharfer Tiefpassfilterung und kurzer Integrations- bzw. Einschwingzeit zu wählen. Bei den Messungen über verschiedene Frequenzen (s. Kap. 7) ist der Fokus auf eine hohe Genauigkeit und damit eine hohe Tiefpassordnung gelegt. Es wird bei jeder Frequenz über zehn Schwingungsdauern gemittelt, wodurch die Messung bei 1 Hz inklusive der Einschwingdauer etwa 30 s beansprucht.

Für eine Bestimmung der Ansprech- und Abfallzeit muss daher die Messroutine im Vergleich zu vorher angepasst werden, um eine dynamische Messung von verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen bei einer fixen Frequenz ermöglichen. Die größte Problematik liegt hier in der Verwendung eines Tiefpassfilters achter Ordnung. Wie in Kap. 7 erläutert, geht aus den Einstellungen des Lock-Ins eine Zeitkonstante von 1,37 s hervor. Diese Zeit muss mit einem Faktor multipliziert werden, welcher im Benutzermanual des Verstärkers zu finden ist, um auf die Einschwingzeit schließen zu können. Die Einschwingzeit um 99 % der Amplitude zu erreichen beträgt demnach ca. 22 s. Um die zeitlichen Probleme, welche sich durch das Abwarten einer bestimmten Anzahl von Schwingungen und die Einschwingzeit ergeben zu adressieren, soll das System bei einer festen Frequenz vor dem Start der Messung eingeschwingen sein, statt wie zuvor 20 Schwingungen abzuwarten und über 10 Schwingungen zu mitteln. Dafür wird eine Logik in das Messprogramm implementiert, welche überprüft, ob die größte Abweichung vom Mittelwert unter 5 % liegt. Ist dies für die zuletzt aufgenommenen zehn Messwerte der Fall, wird die Messung gestartet.

Innerhalb eines Zeitstempels von einer Sekunde werden anschließend 20 Messwerte über eine Dauer von 100 ms aufgenommen und gemittelt. Dieser Prozess wird erst initiali-

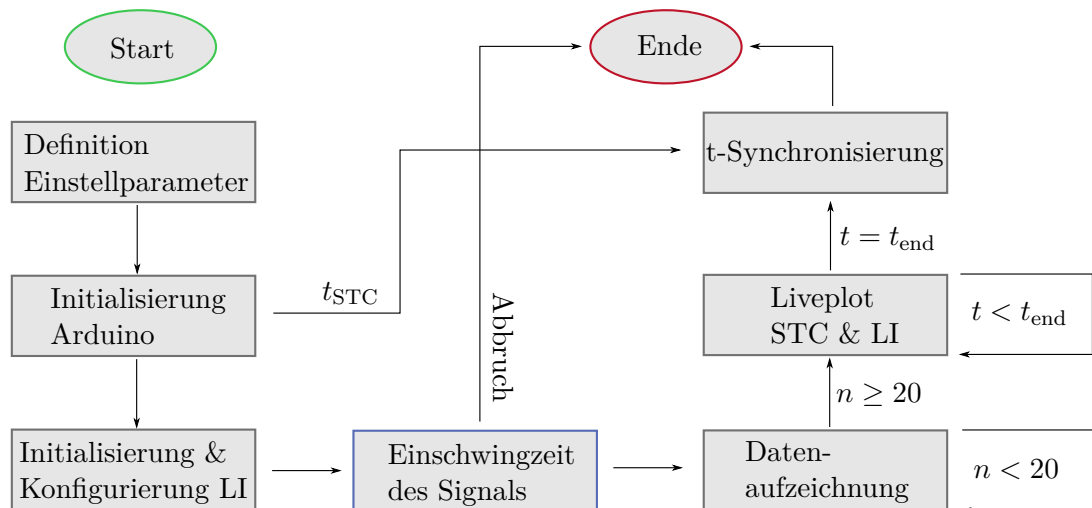


Abbildung 8.12.: Flussdiagramm der 3ω -Messungen für eine feste Frequenz. Nach der Übergabe der Startparameter werden Gerät und Arduino initialisiert, der HF2LI wird mit den Einstellparametern konfiguriert. Danach öffnet sich ein Fenster, welches in einem Subplot den zeitlichen Verlauf des Signals darstellt. Hat dieses Signal eine Sättigung erreicht, kann die Messung unter Betätigung eines Buttons gestartet werden. Sollte kein eingeschwungener Zustand erreicht werden, kann die Messung auch abgebrochen werden. Die Daten werden anschließend über 20 Messpunkte gemittelt, solange bis die eingestellte Zeit erreicht wird. Zuletzt wird die Zeit mit dem Zeitstempel des Arduinos synchronisiert, um die Werte des STC31 Referenzsensors mit den Messwerten des Lock-In Verstärkers vergleichen zu können.

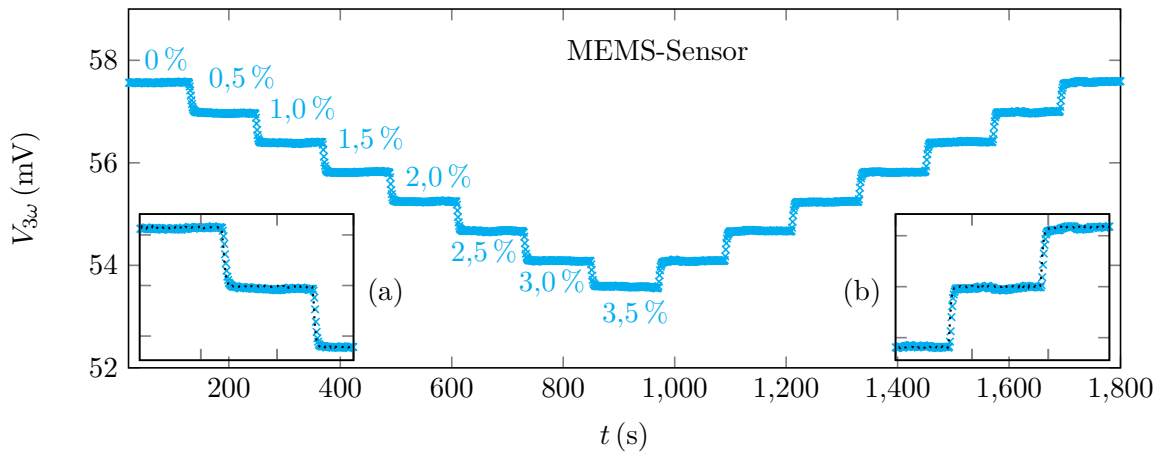


Abbildung 8.13.: Zeitabhängige H_2 -Messung für den MEMS-Sensor. Die Stufen sind äquidistant verteilt und für Konzentrationen von 0,5% gut unterscheidbar. Die Ansprechzeit (a) ist im Vergleich zum STC31 Referenzsensor (gepunktete Linie) nahezu identisch, wodurch man von einer Ansprechzeit unter einer Sekunde ausgehen kann, für die Regenerationszeit (b) verhält es sich ähnlich.

siert, nachdem 20 Messwerte vorliegen. Über die Verwendung eines Sinc-Filters können unerwünschte Harmonische, z.B. bei 1ω oder 2ω zusätzlich unterdrückt werden. Der MEMS-Sensor wird dabei mit einer Frequenz von 10 Hz betrieben. Bei dieser Frequenz ist gemäß Abb. 8.8 noch eine ausreichend hohe Sensitivität zu erwarten, während diese beim Mikrodrahtsensor bereits deutlich abgefallen ist. Daher wird der Mikrodrahtsensor mit einer Frequenz von 1 Hz betrieben, um eine annähernd gleiche Grundempfindlichkeit zu gewährleisten. Mit diesen Einstellungen wurde anschließend eine Rampe von 0% bis 3,5% und retour gefahren. Dabei wurde der Sensor jeder dieser Wasserstoffkonzentrationen für 2 min bei einer Durchflussrate von 500 sccm ausgesetzt. Die Ergebnisse sind den Abb. 8.13 und 8.14 zu entnehmen.

Die einzelnen Wasserstoffkonzentrationen werden sehr gut durch die einzelnen Treppenstufen visualisiert. Sowohl beim MEMS-Sensor als auch beim Mikrodrahtsensor sind diese Treppenstufen äquidistant verteilt. Die Amplitude verhält sich über den gesamten Bereich linear, eine Hysterese bei rückläufiger H_2 -Konzentration ist nicht zu erkennen.

Wie bereits erwähnt ist die Zeit, welche das Gas durch das Rohrleitungssystem benötigt um zum Sensorelement zu gelangen schwer abschätzbar. Durch die komplexe Signalverarbeitung ist die Anstiegszeit nicht einfach der Zeitkonstante oder ähnlichen Werten zu entnehmen. Daher wurde ein zusätzlicher Wärmeleitfähigkeitssensor (STC31 der Firma Sensirion) in die Messschiene implementiert, welcher laut Datenblatt eine Ansprechzeit von unter einer Sekunde aufweist. Dieser Sensor soll als Benchmark dienen, um die Ansprechzeit der beiden Sensoren im 3ω -Betrieb zu beleuchten. Die Daten des STC31 Sensors sind als gepunktete Kurve in den Inbox-Plots der Abb. 8.13 und 8.14 zu finden. Während der MEMS-Sensor einen sehr geringen zeitlichen Versatz der Ansprechzeit ($<$

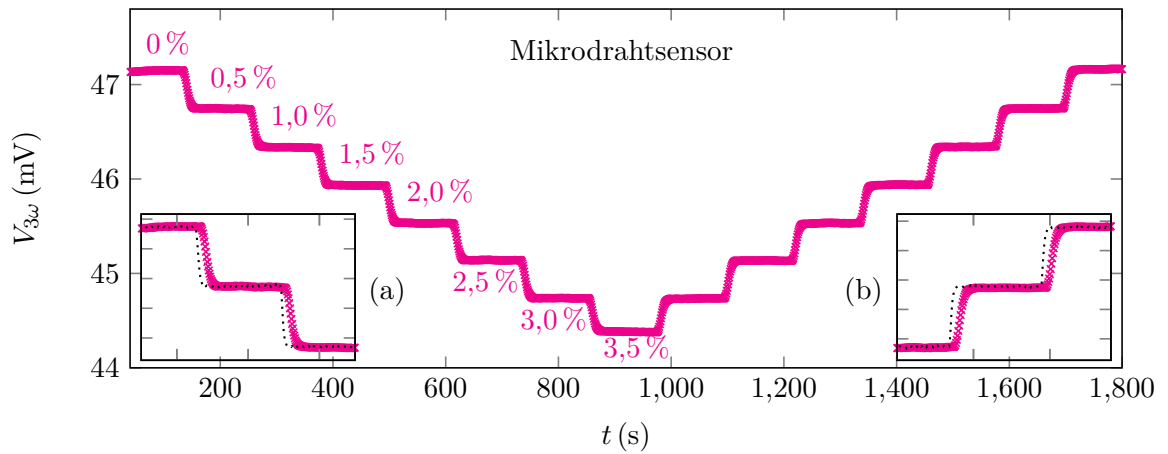


Abbildung 8.14.: Zeitabhängige H_2 -Messung für den Mikrodrahtsensor. Die Stufen sind wieder sehr gleichmäßig verteilt und für Konzentrationen von 0,5% gut unterscheidbar. Die Ansprechzeit (a) ist im Vergleich zum MEMS-Sensor und dem STC31 Referenzsensor (gepunktete Linie) deutlich erhöht. Gleiches gilt für die Regenerationszeit (b). Beide Zeiten sind etwa 10s verglichen mit der Antwort des MEMS-Sensors sowie derjenigen des STC31 Sensors verzögert.

1s) zum Referenzsensor zeigt, ist das Signal des Mikrodrahtsensors deutlich verzögert und beträgt etwa 10s. Dies verhält sich bei beiden Sensoren entsprechend auch mit der Regenerationszeit. Der Unterschied der Ansprech- und Regenerationszeit zwischen MEMS- und Mikrodrahtsensor liegt dabei in erster Linie in der höheren Anregungsfrequenz begründet. Während bei 1 Hz die 3 dB-Frequenz durch den Skalierungsfaktor von 0,035 sehr nah an der DC-Komponente gesetzt wird, ist dieses bei einer Anregungsfrequenz von 10 Hz um den Faktor 10 höher. Dadurch wird auch die Zeitkonstante um einen Faktor 10 verringert.

8.3. Leistungsverbrauch

Ein geringer Leistungsverbrauch ist in erster Linie wichtig für portable Systeme, welche nicht an eine ständige Energieversorgung angeschlossen sind [174]. Im Kontext von Nachhaltigkeit und Energieeffizienz ist allerdings auch bei statischen Systemen ein geringer Leistungsbedarf wünschenswert. Bei Sensoren lässt sich dieser recht einfach über die eingebrachte elektrische Leistung bestimmen.

Bei sinusförmigen Strömen lässt sich die Leistung einfach über den Effektivwert des Stromes berechnen. Bei pulsdauermodulierten Strömen ergibt sich der Effektivwert des Stroms aus dem zeitlichen Verhältnis zwischen eingeschaltetem und ausgeschaltetem Zustand. Daraus ergeben sich folgenden formelmäßige Zusammenhänge aus Strom und Leistung:

	MEMS-Sensor		Mikrodrahtsensor	
Modus	3ω	gepulst	3ω	gepulst
Leistungsverbrauch	2,60 mW	90 μ W	2,30 mW	465 μ W

Tabelle 8.6.: Leistungsaufnahme der beiden Sensoren für die beiden Operationsmodi. Im gepulsten Betrieb sind die Sensoren tendenziell verbrauchsärmer, was in erster Linie daran liegt, dass sie nur einen Bruchteil (Tastgrad) der Zeit betrieben werden, wohingegen beim 3ω -Modus ein kontinuierlicher Betrieb angestrebt wird.

$$P = \frac{1}{\bar{t}} \int_{t_0}^{t_0+\bar{t}} U_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} dt = \frac{1}{\bar{t}} \int_{t_0}^{t_0+\bar{t}} I_{\text{eff}}^2 \cdot R dt \quad (8.5)$$

Dabei bezeichnet \bar{t} die Periodendauer der Schwingung. Die Effektivwerte des Stroms bei einer Amplitude I_0 ergeben sich beim gepulsten Betrieb zu

$$I_{\text{eff,Puls}} = I_0 \cdot \sqrt{\frac{t_{\text{Puls}}}{\bar{t}}} \quad (8.6)$$

wobei die Wurzel des Bruchs aus Pulslänge und Periodendauer den Tastgrad bezeichnet. Dieser entspricht beim MEMS-Sensor einem Wert von 5 %, beim Mikrodrahtsensor einem Wert von 10 %. Für den Betrieb mit einem sinusförmigen Strom folgt für den Effektivwert:

$$I_{\text{eff},3\omega} = I_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (8.7)$$

Für den Betrieb der beiden Sensoren mit den oben aufgeführten Stromamplituden ergeben sich also die entsprechenden Werte für den Leistungsverbrauch, welche in Tab. 8.6 aufgeführt sind.

Für eine leicht vereinfachte Betrachtung wurde der Widerstand nicht zeitabhängig, wie z.B. in den Abb. 7.7 und 7.11 zu sehen ist, als Wert herangezogen, sondern der Widerstandswert im Betrieb verwendet. Für die Berechnung der Leistung wurde außerdem der Widerstandswert bei 0 % H_2 verwendet. Dadurch ergibt sich eine minimal schlechtere Leistungsbilanz als im realen Fall.

Während der Leistungsverbrauch bei den gepulsten Messungen bei beiden Sensoren im Mikrowatt-Bereich liegt, ist für den 3ω -Betrieb mehr Leistung nötig. Trotz der geringeren Sensitivität des Mikrodrahtsensors benötigen beide Sensoren im 3ω -Betrieb etwa die gleiche Leistung. Obwohl der Mikrodrahtsensor im gepulsten Betrieb dem MEMS-Sensor im Hinblick auf Ansprechzeit und Auflösungsgrenze deutlich unterlegen ist, besitzt der Mikrodrahtsensor eine erhöhte Leistungsaufnahme, was zum Teil auch an der längeren Pulsdauer liegt. Bei allen dargestellten Kombinationen besteht im Hinblick auf die

geforderte maximale Leistungsaufnahme jedoch noch Spielraum nach oben, wodurch die Sensoren bei höheren Strömen betrieben werden könnten, um so die Auflösungsgrenze weiter zu verbessern.

Die betrachteten Parameter Sensitivität bzw. Auflösungslimit, Ansprech- bzw. Rege-
nerationszeit sowie Leistungsaufnahme stellen Hauptkriterien dar, welche in erster Linie
von der Geometrie und dem Operationsmodus abhängen. Bei all diesen Kriterien konn-
te aufgrund der Miniaturisierung und der somit deutlich kleineren Wärmekapazität der
MEMS-Sensor deutlich besser abschneiden.

In den weiteren Punkten sollen Nebenkriterien untersucht werden, welche in erster Linie
Einfluss auf das grundlegende Messprinzip der Wärmeleitfähigkeit nehmen. Ein Einfluss
des Betriebsmodus bzw. der Sensorgeometrie ist hier nicht zu erwarten. Aufgrund der
großen Datenmengen (Temperaturen von -15 bis -85 °C, relative Feuchten von 0 bis
80 % sowie ein Druckbereich von 62 bis 107 kPa) sowie der Anregungsfrequenz als zu-
sätzlichen Einflussparameter bei den 3ω -Messungen, werden die folgenden Betrachtungen
lediglich im gepulsten Betrieb untersucht – und zwar lediglich für den MEMS-Sensor, da
dieser dem Mikrodrahtsensor im Hinblick auf die Hauptkriterien Sensitivität, Ansprech-
zeit, etc. deutlich überlegen ist.

8.4. Temperaturabhängigkeit und Messbereich

Da nicht die gesamte Dauer der Widerstandsentwicklung, sondern nur der nach 50 ms
erreichte Widerstandswert im Vergleich zum Anfangswiderstand sowie die sich daraus
ergebende Zeitkonstante von Interesse sind, werden die Widerstandspulse ΔR und Zeit-
konstanten τ für verschiedene Umgebungstemperaturen extrahiert. Für beide Größen er-
gibt sich je nach betrachteten Temperaturen und Wasserstoffkonzentrationen eine große
Menge an Daten. Eine manuelle Extraktion der Pulshöhe ΔR sowie der Anstiegszeit τ
wie zuvor ist nicht möglich.

Der Sensor wird daher über einen Mikrocontroller (μC) betrieben und ausgelesen. Der
 μC ist über ein CAN-Netzwerk mit einem Computer verbunden und kann über die Soft-
ware CAN.ICE ausgelesen werden. Der μC wird so programmiert, dass die gewünsch-
ten Strompulse am Ausgang ausgegeben werden. Die zurücklaufenden Widerstandspulse
werden mithilfe des zuvor angesprochenen, implementierten linearen Suchalgorithmus
(s. Gl. 8.2) vom μC ausgelesen und über die CAN-Verbindung an der PC weitergelei-
tet. Diese Vorgehensweise wird von Vitesco Technologies standardmäßig genutzt, um
die eigenen Sensoren zu charakterisieren und kalibrieren. Über das CAN-Netzwerk kann
mit einer Baudrate von 500 kBaud eine deutlich höhere Transferrate realisiert werden,
welche auf bis zu 1 MBaud erhöht werden kann. Je nach Baudrate können so gleich meh-
rere Sensoren simultan betrieben werden. Die übertragende Datei mit den Sensordaten
muss zuletzt noch vom Programm decodiert werden und kann dann im Tabellenformat
abgespeichert werden. Die Pulse werden beim Start des Programms für 2 min vom μC
angelegt. Bei einem Duty-Cycle von 5 % wird pro Sekunde also ein Puls angelegt, daraus

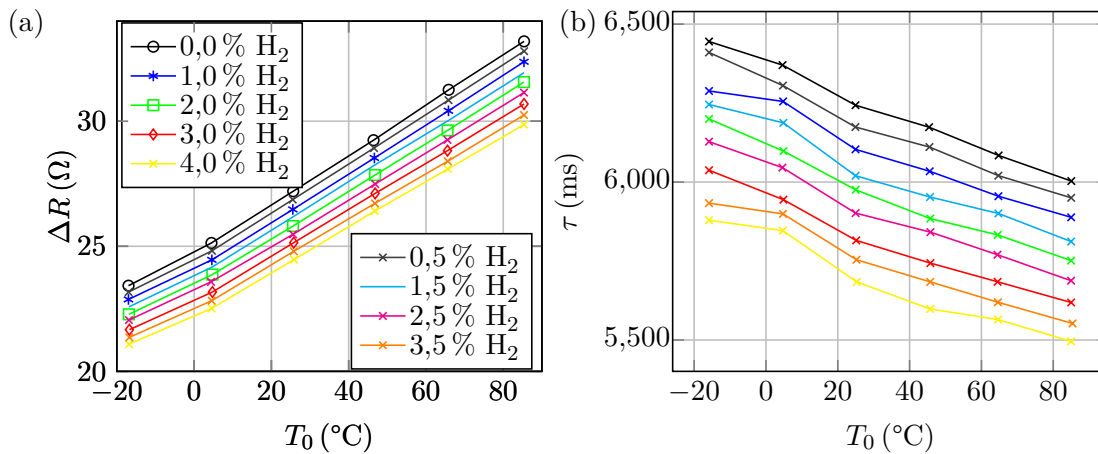


Abbildung 8.15.: Höhe des Widerstandspulses ΔR (a) und Zeitkonstante τ (b) für verschiedene Umgebungstemperaturen T_0 . Die Messpunkte sind für Wasserstoffkonzentrationen im einstelligen Prozentbereich bis 4 % sehr gleichmäßig verteilt.

folgen 120 Pulse für die Dauer von zwei Minuten.

Für die Evaluation wird nur die zweite Hälfte dieser 120 Pulse herangezogen. Für diese werden anschließend die Pulshöhen ΔR sowie der Anstiegszeiten τ gemittelt und für verschiedene Temperaturen in Abb. 8.15 dargestellt. Beide Auswertegrößen sind für Wasserstoffkonzentrationen von 0 bis 4 % dargestellt. So kann gleichzeitig ein Messbereich von 0 bis 4 % H_2 in synthetischer Luft nachgewiesen werden. Um eine Kontrolle über die Daten zu haben bzw. einzelne starke Ausreißer erkennen zu können, erfolgt die restliche Datenverarbeitung dann wieder manuell.

Der Verlauf der Widerstandspulse über der Umgebungstemperatur ist für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen sehr gleichmäßig verteilt und die einzelnen Kurven sind bei jeder Umgebungstemperatur gut voneinander unterscheidbar. Ähnlich verhält es sich bei der Auswertung der Zeitkonstanten, obgleich einzelne Messpunkte geringfügig von der virtuellen Trendlinie abweichen. Gleichzeitig ist der starke Einfluss der Umgebungstemperatur erkennbar. Bereits eine Temperaturänderung im Bereich von etwa 5°C entspricht einer Wasserstoffänderung von ca. 0,5 %. Durch diesen Umstand wird die Betriebsweise des Sensors, bei welcher die Temperatur des Fluids zwischen den einzelnen Pulsen durch den geringen Konstantstrom abgefragt wird, wichtig. Alternativ kann dieser Vorgang auch durch einen Temperaturreferenzsensor wie etwa ein Pt100-Element erledigt werden. Der generelle Trend von ΔR und τ in Abhängigkeit der Temperatur wird auch durch die Ergebnisse der Simulation am MEMS-Sensor (vgl. Abb. 6.7) bestätigt. Des weiteren kann auch die Aufweitung der ΔR -Messpunkte im hohen Temperaturbereich bestätigt werden.

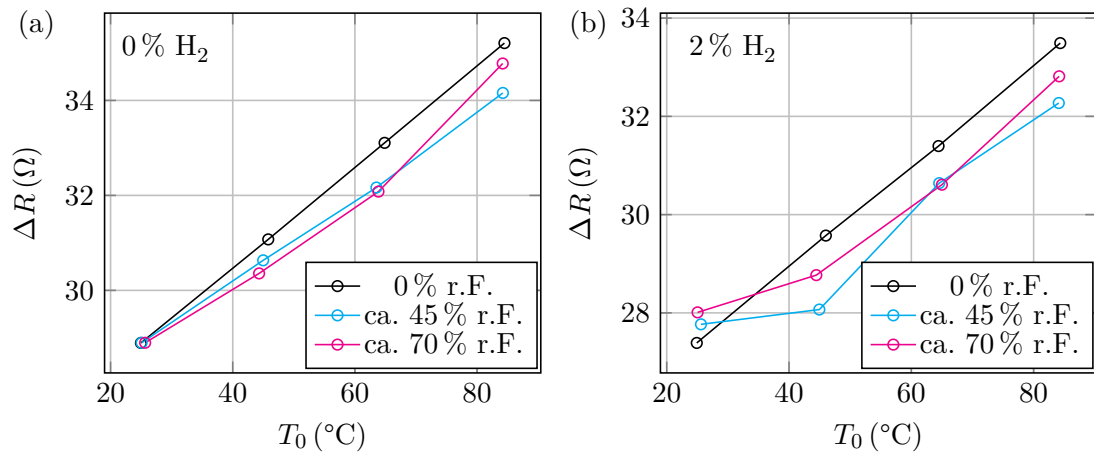


Abbildung 8.16.: Höhe des Widerstandspulses ΔR in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur T_0 für verschiedene relative Feuchtigkeiten bei 0 % H_2 (a) und 2 % H_2 (b). Bei höheren Temperaturen größer 40 °C ist der steigende Einfluss der relativen Feuchtigkeit deutlich zu sehen. Die Ergebnisse verhalten sich allerdings genau komplementär zum erwarteten Verlauf.

8.5. Feuchtigkeitsabhängigkeit

Bei allen bisher durchgeführten Experimenten wurden stets Gasgemische aus Reingasen betrachtet. Synthetische Luft wurde aus dem Anteil von 79 % N_2 und 21 % O_2 hergestellt. Die synthetische Luft wurde anschließend mit verschiedenen Anteilen H_2 von bis zu 4 % versetzt. Dieses Gasgemisch soll nun zusätzlich mit bestimmten Anteilen relativer Feuchtigkeit versehen werden. Dazu wird die in Abb. 7.2 dargestellte Verdampfungseinheit verwendet, welche auf ein bestimmtes Feuchtigkeitsniveau geregelt werden kann.

Für das Verständnis des Einflusses der relativen Feuchte ist die exponentielle Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruck, welche durch das Magnus-Gesetz beschrieben wird (s. Gl. 3.23), entscheidend. Bei hohen Temperaturen kann demnach ein deutlich größerer Sättigungsdampfdruck p_S erreicht werden, als bei geringen Temperaturen. Damit geht einher, dass die Masse bzw. der absolute Anteil an Wasserdampf im Gasgemisch – bei gleichbleibender relativer Feuchtigkeit – deutlich erhöht wird. Dies ist wichtig, da Wasserdampf eine Wärmeleitfähigkeit aufweist, welche etwas geringer als die Wärmeleitfähigkeiten von Stickstoff und Sauerstoff ist. Effektiv wird also bei steigender relativer Feuchtigkeit und steigender Temperatur die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs überproportional geringer. Majewski beschreibt in diesem Zusammenhang eine Kompensation von 0,25 % H_2 durch eine relative Feuchtigkeit von 100 %. Eine konkrete Umgebungstemperatur wird in diesem Kontext nicht erwähnt [175].

Der Einfluss der relativen Feuchtigkeit ist besonders im Temperaturbereich > 25 °C nicht vernachlässigbar [93]. Daher soll speziell bei Temperaturen zwischen 25 und 85 °C der Einfluss der relativen Feuchtigkeit auf das Sensorsignal genauer untersucht werden.

Abb. 8.16 zeigt die Pulshöhe ΔR in Abhängigkeit der Temperatur, ähnlich wie es im vorherigen Kapitel dargestellt war. Erwartungsgemäß sollte nach dem theoretischen Zu-

sammenhang, welcher gemäß Gl. 3.23 gerade bei hohen Temperaturen einen größeren Einfluss der relativen Feuchte voraussagt, die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur und zunehmender relativer Feuchte sinken [93]. Dies würde eine Erhöhung der Pulsantwort ΔR bedeuten, da die Wärme durch die geringere Wärmeleitfähigkeit des feuchten Gases schlechter abtransportiert wird [176]. Diese Vermutung kann durch die Ergebnisse in Abb. 8.16 nicht bestätigt werden; die Messergebnisse verhalten sich indes entgegen der Vermutung, da mit steigender Temperatur unter Einfluss von relativer Feuchtigkeit die Sensorantwort ΔR kleiner wird. Diese Beobachtung wurde auch von Lotfi *u.a.* gemacht [177]. Boon-Brett *u.a.* wiederum berichten beim Test von zwei Wärmeleitfähigkeitssensoren von einer leichten Erhöhung des Signals bei steigender relativer Feuchtigkeit [171], so wie es im Hinblick auf die sinkende Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches auch hier zu erwarten gewesen wäre. Betrachtet man Gl. 3.14 könnte die geringere Dichte von feuchter Luft die Änderung der Wärmeleitfähigkeit kompensieren und zu diesem Effekt führen. Es gibt nur wenige Studien, die sich mit der Wärmeleitfähigkeit von feuchter Luft bzw. feuchten Gasgemischen auseinandersetzen und ebenfalls auf die Komplexität dieser Fragestellung hinweisen [178]. Solange eine Stabilität des Messsignals gegeben ist, kann dem Einfluss der relativen Feuchte mit einem Referenzsensor, der auch für die Temperatur nötig ist, begegnet werden. Auf diesen Umstand wurde auch in [93] hingewiesen. Da eine weitere Auseinandersetzung mit diesem Thema den Kontext der Arbeit verzerren würden, wird an dieser Stelle nicht weiter auf den Einfluss der relativen Feuchte eingegangen.

8.6. Druckabhängigkeit

Wie in Kap. 3 gezeigt, besitzt die Wärmeleitfähigkeit im oberen Druckbereich eine geringe bis keine Druckabhängigkeit. Um diese Annahme experimentell zu bestätigen, wird die Messchiene evakuiert und die gepulsten Messungen in einem Druckbereich von 62 bis 98 kPa durchgeführt. Der Druck wird dabei über einen Membransensor Baratron 626 für den Grobvakuumbereich bis 1000 mbar von MKS Instruments detektiert und über eine Steuereinheit VSC42MA4 von Thyracont digitalisiert und ausgegeben. Der Sensor wird dabei durchgehend betrieben und nacheinander sechs verschiedene Drücke angefahren. Bei diesen Druckwerten wird der Druck über mindestens 60 s konstant gehalten und die Pulse über diese 60 s (entspricht wieder einer Mittlung über 60 Pulse) aufgezeichnet. Die resultierenden Ladekurven sind in Abb. 8.17a dargestellt.

Die einzelnen Kurven sind kaum voneinander zu unterscheiden, daher werden in Abb. 8.17 die extrahierten Werte für ΔR sowie τ dargestellt. Wie zu erkennen ist, verhalten sich die Höhen der Widerstandspulse ΔR über den gesamten betrachteten Druckbereich konstant. Bei den Werten von τ hingegen ist eine Erhöhung der Zeitkonstante bei steigendem Druck bemerkbar. Dieser Effekt wurde bereits von Jitschin und Ludwig am Beispiel eines gepulst betriebenen Piranisenors beobachtet und wird mit dem steigenden Einfluss der Wärmekapazität des Gases in diesem Druckbereich assoziiert [179].

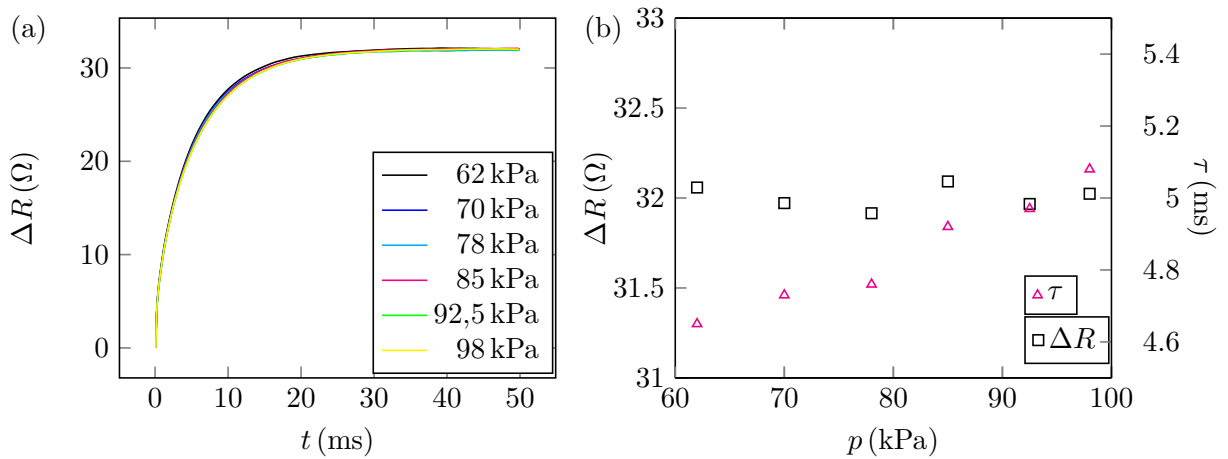


Abbildung 8.17.: (a) Widerstandspulse in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks von 62 bis 98 kPa. (b) Die extrahierten Werte für ΔR zeigen keine Abhängigkeit vom Druck, bei τ gibt es allerdings eine leichte Tendenz zu höheren Zeitkonstanten mit steigendem Druck.

8.7. Weitere Kriterien

Zusätzlich zu den zuvor benannten „harten“ Kriterien gibt es noch einige wenige „weiche“ Anforderungen an den Sensor, mit welchen keine konkreten Zielwerte assoziiert werden (können) bzw. welche in einer zeitlich begrenzten Arbeit schlichtweg nicht untersuchbar sind. Dazu gehört einerseits die Selektivität zu anderen Gasen. Betrachtet man zum Einen das Wirkprinzip der Wärmeleitfähigkeit können Querempfindlichkeiten mit Gasen auftreten, welche eine ähnlich hohe Wärmeleitfähigkeit wie Wasserstoff besitzen. Hier ist zunächst Helium zu nennen. Dieses Edelgas besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von $0,157 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Dieser Wert ist lediglich um 16 % geringer als der entsprechende Wert von H_2 bei Raumtemperatur. Betrachtet man das geforderte Auflösungslimit von 0,1 % H_2 in Luft, ist dies nach Gl. 3.17 gleichbedeutend mit einem Wert von 0,143 % He in Luft. Da der Anteil von Helium in der Atmosphäre unter normalen Bedingungen 5 ppm beträgt, ist der Einfluss von Helium vernachlässigbar [93, 180].

Zusätzlich zu Gasen mit hoher Wärmeleitfähigkeit müssen auch Gase mit geringerer Wärmeleitfähigkeit als synthetische Luft betrachtet werden, da durch diese Gase die Wärmeleitfähigkeit des gesamten Gasgemischs reduziert wird und beispielsweise eine kritische Konzentration von 4 % H_2 nicht oder zu spät registriert wird. Nach Abb. 2.1 gehören u.a. Argon bzw. Kohlendioxid zu diesen Gasen. Argon besitzt in der Atmosphäre eine Konzentration von knapp 1 %. Diese Konzentration verringert zwar den Wert der Wärmeleitfähigkeit von Luft im Vergleich zu synthetischer Luft, bezieht man diesen Wert allerdings in die Kalibrierung mit ein, gibt es keinen naheliegenden Prozess im Automobil, welcher die Konzentration von Argon schlagartig erhöhen würde. Anders verhält es sich bei CO_2 . Eine gesunde Person atmet durchschnittlich eine Konzentration von etwa 6 % CO_2 aus [181]. Über eine bestimmte Zeit und unter Berücksichtigung der Per-

sonenanzahl kann die CO₂-Konzentration im Fahrzeuginnenraum also stark ansteigen. Gladyszewska-Fiedoruk hat in ihrer Studie allerdings herausgefunden, dass die CO₂-Konzentration in Automobilen auch nach einem längeren Zeitraum nicht über 5000 ppm ansteigt. Um einen Wert von 0,1 % H₂ zu kompensieren, wäre allerdings eine Konzentration von 10 000 ppm nötig, daher kann auch der Einfluss von CO₂ vernachlässigt werden.

Die Betrachtung der Lebensdauer ist eng mit dem verwendeten Sensor und somit mit der mechanischen und chemischen Beständigkeit verknüpft. Die Vorteile des Mikrodrahtsensor wurden in diesem Zusammenhang bereits in Kap. 5 ausführlich erläutert. Das Sensorelement steht hier durch seine helixförmige Struktur nicht unter mechanischer Spannung und ist somit robust gegenüber mechanischen Einflüssen. Wolfram als Material des Sensorelements besitzt eine sehr hohen Schmelzpunkt und eine geringe Reaktivität und Oxidationsrate. Beim MEMS-Sensor wurde Chrom/Nickel als Sensorelement verwendet. Um die chemische Beständigkeit dieser Materialkomposition zu überprüfen wurde ein Langzeiterosionstest an Cr/Ni Dünnschichten durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die chemische Beständigkeit dieser Schicht unter Einfluss von Sauerstoffplasma deutlich besser ist, als bei vergleichbaren Dünnschichten, beispielsweise aus Wolfram [182]. Die chemische und mechanische Stabilität von SiN ist schwieriger zu untersuchen. Untersuchungen von Tommasi *u.a.* an sehr ähnlichen Sensoren bescheinigen diesem Material jedoch eine hohe Bruchfestigkeit und gute thermische Schockfestigkeit [183]. Pranti *u.a.* attestieren zudem eine gute chemische Stabilität [184].

Eine Lebensdauer von mindestens 5000 h bzw. 6000 h, wie sie von Hübert *u.a.* bzw. Boon-Brett *u.a.* gefordert wird, ist schwer überprüfbar. Hierfür müsste ein durchgehender Betrieb über 200 Tagen stattfinden, was aufgrund von Mehrfachbelegungen von Messplätzen und Laborequipment im universitären Umfeld nicht umsetzbar ist. Abschließend bleibt jedoch anzumerken, dass der verwendete MEMS-Chip im Februar 2018 zum ersten Mal getestet wurde und mit Abgabe dieser Arbeit noch immer funktionsfähig war.

9. Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

In jüngster Zeit werden Brennstoffzellenfahrzeuge wieder verstärkt als Ergänzung zu elektrischen Antriebskonzepten diskutiert. Aufgrund der Farb- und Geruchlosigkeit sowie der hohen Flüchtigkeit des leichtentzündlichen Wasserstoffs sind Sicherheitskonzepte für den gefahrlosen Betrieb dieser Fahrzeuge nötig. Um die Konzentration von Wasserstoff im Fahrzeuginnenraum zu überwachen und sicherzustellen, dass diese nicht über den kritischen Wert von 4% steigt, werden Sensoren eingesetzt. Keiner der kommerziell erhältlichen Sensoren kann die hierfür nötigen Anforderungen erfüllen. Thermische Verfahren erscheinen besonders durch die Miniaturisierung des Sensorprinzips hierfür geeignet, stellen allerdings lediglich einen kleinen Prozentsatz der Sensoren in Industrie und Forschung dar.

Um sich zunächst einen Überblick über verschiedene Wirkmechanismen zu verschaffen, wurden in Kap. 2 alle gängigen Verfahren vorgestellt. Dabei wurde die grundlegende Funktionsweise jedes Prinzips erklärt und kurz auf Vor- und Nachteile des jeweiligen Verfahrens eingegangen. Spezieller Fokus wurde dabei auf bestimmte stationäre und dynamische Operationsmodi von Wärmeleitfähigkeitssensoren gelegt. Auch hier wurde auf verschiedene Vor- und Nachteile eingegangen.

Für die Untersuchung von Sensoren, welche auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeit von Gasen basieren, ist zunächst ein Grundverständnis über Wärmeübertragungsprozesse nötig, welche in Kap. 3 vorgestellt wurden. Der Detektionsmechanismus eines Wärmeleitfähigkeitssensors basiert auf der Wärmeleitung durch ein Fluid aufgrund eines Temperaturgradienten. Befindet sich dieses Fluid vollständig in Ruhe, können die Wärmeleitungsprozesse am Beispiel eines Festkörpers betrachtet werden. In der Realität ist dies allerdings nicht der Fall, weshalb auch die weiteren Wärmeübertragungsprozesse durch freie sowie erzwungene Konvektion und Wärmestrahlung kurz beleuchtet wurden. Im weiteren Verlauf der theoretischen Untersuchungen wurden diese Prozesse jedoch vernachlässigt. Durch die Verwendung eines möglichst kleinen Kontrollvolumens sowie die Abdeckung der Sensoren durch gasdurchlässige Membranen bzw. Gitter kann die Konvektion stark reduziert werden. Der Einfluss von Wärmestrahlung wird durch die Verwendung von kleinen Temperaturdifferenzen vermindert. Im weiteren Verlauf des Abschnitts wurden thermische Kenngrößen wie die Wärmeleitfähigkeit oder die Dichte von Gasen im Hinblick auf ihre Temperaturabhängigkeit beleuchtet. Außerdem wurden weitere thermodynamische Parameter wie der Druck oder die relative Feuchtigkeit diskutiert.

Am Beispiel zweier vergleichsweise einfacher Geometrien wurden im Anschluss analyti-

sche Berechnungen durchgeführt, um die zu erwartenden Effekte vorherzusagen und Einflussfaktoren definieren zu können. Dafür wurde zum einen der Fall eines eindimensionalen Wärmetransports betrachtet, wie er zum Beispiel bei mikromechanischen Membransensoren auftritt; zum anderen wurde ein zylindersymmetrisches Modell eines Heizdrahtes untersucht, um die Wärmeübertragungsprozesse eines Mikrodrahtsensors zu veranschaulichen.

Für den mikromechanischen Sensor wurde aufgrund seiner Geometrie ein vereinfachtes eindimensionales Modell entwickelt, bei dem eine Randbedingung durch eine zeitabhängige Wärmeflussdichte dargestellt wird. Die Wärmekapazität des Sensorelements selbst, sowie der Einfluss von Konvektion und Strahlung wurden hier vernachlässigt. Um den gepulsten Betrieb zu beschreiben, wurde die Lösung der Wärmeleitungsgleichung als Temperatur in Abhängigkeit von Zeit und Ort dargestellt. Beim konventionellen Drahtsensor wurde die Wärmeleitungsgleichung in Zylinderkoordinaten als Basis für die Berechnungen herangezogen. Hier wurden als Weiterentwicklung der ersten Studie sowohl der Wärmeverlust über die Aufhängungen als auch die Kapazität des Sensorelements selbst betrachtet. Konvektion und Wärmestrahlung wurde auch hier außer Acht gelassen. Um den 3ω -Betrieb zu veranschaulichen wurde bei diesem Modell eine periodisch modulierte thermische Leistung eingebracht. Die über das Sensorelement integrierte Temperatur konnte anschließend für verschiedene Frequenzen in Abhängigkeit der Temperatur illustriert werden. Mit höherer Frequenz nimmt die Dämpfung der Temperaturoszillationen zu.

Aufbauend auf den vielversprechenden analytischen Vorhersagen wurde ein mikromechanischer Sensor im Reinraum der OTH Regensburg mithilfe von gängigen Prozessen der Halbleiterfertigung auf Waferlevel realisiert, vereinzelt und elektrisch kontaktiert. Das Sensorelement liegt als dünne Membran vor, in welche eine metallische Heizstruktur eingebettet ist. Die Membran ist unterätzt, der Chipboden fungiert als Wärmesenke. Das anschließende Packaging fand beim Projektpartner Vitesco Technologies GmbH in Regensburg statt. Der Mikrodrahtsensor wurde vom Projektpartner Thyracont Vacuum Instruments GmbH zur Verfügung gestellt und an der OTH Regensburg in ein Gehäuse integriert. Das Sensorelement stellt hier ein gewendeltes Heizelement dar, als Wärmesenke wird der Boden des Transistorhalters betrachtet. Die geometrischen Eckdaten der Sensoren sowie die thermischen Eigenschaften verschiedener mit Wasserstoff versetzter Gasgemische wurden anschließend in die Lösung der analytischen Studien eingesetzt, um das Verhalten der beiden Sensoren unter Anwesenheit von Wasserstoff zu charakterisieren. Beim gepulsten Betrieb ergibt sich eine homogene Verteilung der Messsignale unter Einfluss geringer Wasserstoffkonzentrationen. Dabei sind sowohl die Anstiegszeit als auch die Pulshöhe mit der Wasserstoffkonzentration korrelierbar. Beim 3ω -Modus stimmt der grundlegende Verlauf der Temperaturoszillationen über den verwendeten Frequenzen mit den erwarteten Kurven, welche bisher aus der Literatur bekannt sind, überein. Im verwendeten Modell wurde eine unendlich weit entfernt liegende Wärmesenke

angenommen, daher sind besonders bei sehr geringen Frequenzen größere Abweichungen zu erwarten. In allen diesbezüglich dargestellten Kurven wurden für synthetische Luft sowie für verschiedene darin versetzte Wasserstoffkonzentrationen berechnet. Eine erhöhte Unterscheidbarkeit der einzelnen Kurven bei einer charakteristischen Frequenz kommt durch eine Frequenzverschiebung des Imaginärteils infolge der unterschiedlichen Wärmekapazität von Wasserstoff zustande.

Aufgrund der zum Teil sehr stark vereinfachten Annahmen bei den analytischen Studien wurden im Anschluss numerische FEM-Simulationen durchgeführt. Hierfür wurden in COMSOL Multiphysics ein detailliertes Modell des MEMS-Chips sowie ein Modell des Mikrodrahtsensors, in welchem die Wärmesenke berücksichtigt wurde, entworfen. Weiterhin wurde hier auch die Strahlung mitberücksichtigt. Für die Berechnung der Temperaturentwicklung bzw. der Temperaturoszillationen wurde die Wechselwirkung von zeitabhängigen Strömen und darauffolgender Joule'scher Erwärmung in dem Multiphysik-Modul *Elektromagnetische Erwärmung* betrachtet. Beide Berechnungsgrößen wurden dabei wieder in synthetischer Luft sowie unter dem Einfluss von verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen ermittelt. Bei den Simulationen am MEMS-Chip mit gepulsten Strömen wurde zusätzlich die Umgebungstemperatur als Variable mitaufgenommen und eine gegenläufige Abhängigkeit von Pulshöhe und Zeitkonstante von der Temperatur veranschaulicht. Bei den Studien zum Mikrodrahtsensor zeigte sich eine sehr ähnliche Charakteristik wie bei den analytischen Studien desselben. Höhere Frequenzen wurden auch hier stärker gedämpft, als geringe Frequenzen. Insgesamt ergibt sich ein recht ähnlicher frequenzabhängiger Verlauf. Die erhöhte Unterscheidbarkeit der einzelnen Wasserstoffkonzentrationen bei einer Frequenz von ca. 450 mHz konnte ebenfalls bestätigt werden, auch wenn dieser Effekt deutlich schwächer ausgeprägt war als in den analytischen Betrachtungen.

Die experimentelle Charakterisierung der Sensoren fand am Gasmessplatz bei Vitesco Technologies statt. Für eine temperaturabhängige Strom-Widerstands-Kennlinie wurden die Sensoren bei verschiedenen Strömen und Temperaturen im Klimaschrank des Gasmessplatzes kalibriert. So konnte für beide Sensoren der Temperaturkoeffizient ermittelt werden. Die Kenntnis über den TCR ist wichtig, um die Temperatur des Sensorelements im Betrieb abschätzen zu können und ferner, um die experimentellen Daten mit den analytischen und numerischen Modell zu vergleichen. Die experimentelle Charakterisierung der Sensoren im Pulsbetrieb wurde mit einem modularen Aufbau aus hochpräziser Stromquelle und Digitaloszilloskop umgesetzt, für die Experimente im 3ω -Betrieb wurde eine kompakte hochintegrierte Messumgebung mit Lock-In Verstärker und dazugehöriger automatisierter Datenauswertung entwickelt. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den analytischen und numerischen Studien liefert in großen Teilen eine gute Übereinstimmung. Bei den gepulsten Messungen treten stärkere Abweichungen bei der analytische Lösung aufgrund der vereinfachten Geometrie und der vernachlässigten Wär-

mekapazität des Sensorelements auf. Im Kontext der 3ω -Studien konnte die Gültigkeit des analytischen Modells im Bereich der experimentell betrachteten Frequenzen gezeigt werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurde das Abschneiden beider Sensoren bei beiden Betriebsmodi hinsichtlich der in der Einleitung definierten Hauptanforderungen an einen Wasserstoffsensoren im Automobilbereich diskutiert. Hinsichtlich der Sensitivität bzw. Auflösungsgrenze ist der 3ω -Betrieb dem gepulsten Betrieb deutlich überlegen. Dies liegt unter anderem an der hochintegrierten und somit rauscharmen Messumgebung. Für den MEMS-Sensor wurde in diesem Kontext bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz mit 55 ppm die geringste bislang gemessene Auflösungsgrenze für einen thermischen Wasserstoffsensoren erreicht. Beim gepulsten Betrieb geht die Auswertung der Pulshöhe statt der Zeitkonstante mit einer verbesserten Genauigkeit einher. Zusätzliche analytische bzw. numerische Studien zeigen einen starken Einfluss der Wärmekapazität und der Oberfläche des Sensorelements sowie des Abstands zwischen Sensorelement und Wärmesenke. Der Leistungsverbrauch ist beim gepulsten Betrieb im Vergleich zum 3ω -Betrieb entsprechend des jeweiligen Tastgrads geringer, die Ansprechzeit wird bei beiden Operationsmodi ebenfalls maßgeblich durch die Sensorgeometrie beeinflusst. Es besteht ferner eine starke Temperatur- und Feuchtigkeitsabhängigkeit des Sensorsignals, welches bei beiden Operationsmodi indirekt proportional zur Wärmeleitfähigkeit des betrachteten Gasgemischs ist. Die Abhängigkeit vom definierten Umgebungsdruck ist lediglich für die Zeitkonstante relevant, bei der Pulshöhe besteht keine Druckabhängigkeit.

Hinsichtlich der in Tab. 1.1 definierten Anforderungen an einen Wasserstoffsensoren im Automobilbereich lässt sich festhalten, dass dieses Sensorprinzip grundsätzlich für den Einsatz im Brennstoffzellenfahrzeug geeignet ist. Hierbei muss allerdings stark nach Art des Sensors und Operationsmodus differenziert werden. Der Mikrodrahtsensor ist dem mikromechanisch hergestellten Sensor in allen Parametern unterlegen. Lediglich bei Nebenkriterien wie der chemischen bzw. mechanischen Stabilität, der daraus hervorgehenden längeren Lebensdauer sowie dem simplen Herstellungsprozess hat dieser Sensor Vorteile gegenüber mikromechanischen Ausführungen. Mit dem 3ω -Verfahren sind bei beiden Sensoren sehr genaue Messungen möglich. Die hohe Genauigkeit bzw. geringe Auflösungsgrenze bringt allerdings den Nachteil einer schlechteren Ansprechzeit im Vergleich zu gepulsten Messungen mit sich. Der Betrieb bei mittleren Frequenzen stellt in diesem Zusammenhang einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Dynamik dar. Für diesen Zweck kann außerdem der Imaginärteil Y des Messsignals herangezogen werden, welcher im mittleren Frequenzbereich eine bessere Sensitivität bietet. In weiterführenden Arbeiten sollte außerdem die Möglichkeit untersucht werden, die Frequenz, bei der die jeweiligen Imaginärteilkurven ihr Maximum erreichen, als Auswertungsgröße heranzuziehen. Der Leistungsverbrauch ist aufgrund der geringeren Taktrate im gepulsten Betrieb grundsätzlich geringer als im kontinuierlichen 3ω -Betrieb.

Tabelle 9.1.: Überblick über die in Tab. 1.1 definierten Kriterien und das Abschneiden von MEMS-Chip und Mikrodrahtsensor im Hinblick auf diese Kriterien. Die farbige Hinterlegung der jeweiligen Ergebnisse deutet auf die Erfüllung (grün,gelb) bzw. auf die Nicht-Erfüllung (rot) des jeweiligen Kriteriums hin.

Parameter	Anforderung	Gepulster Betrieb		3 ω -Betrieb	
		MEMS	Mikrodraht	MEMS	Mikrodraht
Auflösungsgrenze	0,1 bis 0,2 %	0,64 %	1,65 %	55 ppm	165 ppm
Genauigkeit	5 bis 10 %	0,90 %	1,41 %	0,001 %	0,002 %
Ansprechzeit	weniger als 1 s	ca. 13 ms	ca. 250 ms	ca. 1 s	ca. 10 s
Regenerationszeit	weniger als 1 s	ca. 12,5 ms	ca. 245 ms	ca. 1 s	ca. 10 s
Leistungsverbrauch	mW-Bereich	90 μ W	465 μ W	2,60 mW	2,30 mW
Messbereich	0 bis 4 % in Luft	✓			
Temperaturbereich	-40 bis 85 °C	-15 bis 85 °C ¹			
Feuchtigkeitsbereich	0 bis 95 % r.F.	0 bis 70 % ²			
Druckbereich	62 bis 107 kPa	✓			

All diese Größen sind jedoch stark von der Stromamplitude abhängig, mit welcher der Sensor in beiden Operationsmodi betrieben wird. Ein höherer Strom resultiert in einer höheren Sensitivität bzw. einer geringeren Auflösungsgrenze, erhöht allerdings den Leistungsverbrauch des Sensors [89, 94]. Auch hier muss also ein Mittelweg gefunden werden. Dabei muss auch auf den damit verbundenen Einfluss parasitärer Größen wie z.B. der Strahlung geachtet werden. Einflüsse von Umgebungsbedingungen wie der Temperatur, Feuchtigkeit oder des Drucks sollten durch einen Referenzsensor kompensiert werden und sind dadurch kontrollierbar. Das Verhalten des Sensors unter dem Einfluss von Feuchtigkeit bedarf weiterer Untersuchungen. Eine Zusammenfassung der Anforderungen sowie der entsprechenden Ergebnisse der beiden Sensoren mit den jeweiligen Operationsmodi ist in Tab. 9.1 dargestellt. Eine grüne Hinterlegung bedeutet dabei, dass die Anforderung erfüllt werden konnte. Gelb bezeichnet ebenfalls eine erfüllte Anforderung, jedoch sind hier weitere Untersuchungen nötig. Ein rot hinterlegtes Feld lässt darauf schließen, dass das jeweilige Kriterium nicht erfüllt werden konnte.

Bezogen auf die fettgedruckten Hauptkriterien ist der MEMS-Sensor im 3 ω -Betrieb die einzige Variante, welche alle Hauptanforderungen erfüllen kann. Durch den kontinuierlichen Betrieb ist die Ansprechzeit nur mit der Referenz des Sensirion Sensors bestimmbar und liegt bei ca. 1 s. Durch die Verwendung von höheren Frequenzen im Betrieb kann die Ansprech- bzw. Regenerationszeit aber weiter reduziert werden ohne dass die Auflösungsgrenze stark ansteigt. Die Problematik des gepulsten Betriebs liegt in erster Linie in einer zu hohen Auflösungsgrenze. Diese kann durch die Verwendung von höheren Strömen allerdings reduziert werden, insofern beim Leistungsverbrauch noch Spielraum nach

¹Temperaturen kleiner als -15 °C konnten aufgrund von Kühlmittelproblemen nicht angefahren werden

²Die Bereitstellung eines Gasgemischs mit mehr als 70 % relativer Feuchte ist aufgrund von Kondensation extrem schwierig

oben besteht. Die Nebenkriterien wurden ausschließlich am MEMS-Sensor im gepulsten Betrieb überprüft. Bezüglich des Einflusses von Feuchtigkeit, Temperatur und Druck ergeben sich dieselben Effekte für den Mikrodrahtsensor und den 3ω -Betrieb.

Grundlegend besteht weiteres Potenzial zur Verbesserung. Neben der bereits angesprochenen Optimierung der Betriebsparameter Stromamplitude vs. Leistung vs. Auflösungsgrenze (gepulst) sowie Betriebsfrequenz vs. Ansprechzeit vs. Auflösungsgrenze (3ω) kann die Geometrie des Sensors weiterentwickelt werden. Speziell beim mikromechanisch hergestellten Chip kann durch eine Vergrößerung der Fläche A und des Abstands d bei ansonsten gleichbleibenden Eckdaten bzw. sogar einer Verringerung der Membrandicke und dadurch einer Verringerung der Wärmekapazität C eine Verbesserung der Sensitivität bzw. Auflösungsgrenze erzielt werden.

Hinsichtlich der in Tab. 9.1 erreichten Kennzahlen ist der 3ω -Betrieb sicherlich der vielversprechendste Ansatz für einen thermischen Wasserstoffsensoren. Die hierfür nötige Messumgebung wurde in dieser Arbeit zwar sehr kompakt gehalten, jedoch ist mit dem Lock-In Verstärker ein sehr großes und teures Messgerät für den Betrieb nötig. In diesem Kontext wäre eine weitere Komprimierung der Messumgebung mithilfe von Software- bzw. CMOS-basierten Lock-In Verstärkern vorstellbar [185, 186]. Ferner beschreiben De Graaf und Wolffenbuttel in ihrer Arbeit einen auf einer Platine aufgebauten Lock-In Verstärker speziell für Sensoranwendungen im niedrigen Frequenzbereich [109].

Weiterhin besteht das Potenzial die Sensoren auch für Messungen anderer Gase, welche eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit zu Luft aufweisen, einzusetzen. Dies wurde in [115] bereits erfolgreich für CO_2 und He demonstriert.

A. Symbolverzeichnis

α	Widerstands-Temperatur-Koeffizient
α_T	Thermischer Akkomodationskoeffizient
A	Fläche des Sensorelements
c	Vakuumllichtgeschwindigkeit
C	Wärmekapazität
c_p	Spezifische Wärmekapazität
d	Abstand Wärmequelle/Sensorelement zu Wärmesenke
d_S	Schichtdicke
D	Elektrische Flussdichte
D_{th}	Temperaturleitfähigkeit
δ	Durchmesser eines umströmten Objekts
E	Elektrische Feldstärke
E_S	Gespeicherte Energie
ϵ	Emissionskoeffizient
f	Frequenz
f_{rel}	Relative Feuchtigkeit
G_{ik}	Korrekturfaktor
γ	Euler-Mascheroni-Konstante
h	Plancksches Wirkungsquantum
\tilde{h}	Wärmeübergangskoeffizient
i	Imaginäre Einheit
I	Stromstärke
I_{eff}	Effektivwert der Stromstärke
j_{th}	Wärmestromdichte
J_S	Stromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante
K_n	Kernelfunktion
K_0, K_1	Besselfunktionen
κ	Eindringtiefe der thermischen Welle
l	Länge des Sensorelements
$2L$	Länge des Drahtes
L_D	Auflösungsgrenze
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_G	Wärmeleitfähigkeit des Gases
λ_W	Wärmeleitfähigkeit des Drahtes
Λ	Mittlere freie Weglänge
m	Masse
M	Molare Masse
n	Teilchendichte
Nu	Nusselt-Zahl

ν	Strahlungsfrequenz
p	Druck
p_S	Sättigungsdampfdruck
P	Phase der 3ω -Spannung
P_0	Leistung
Φ	Gasketischer Stoßdurchmesser
Q	Wärmemenge
\dot{Q}	Wärmestrom durch Leitung
\dot{K}	Wärmestrom durch Konvektion
\dot{S}	Wärmestrom durch Strahlung
\dot{Q}_V	Volumetrischer Quellterm
r_0	Radius des Drahtes
R	Widerstand
R_0	Grundwiderstand
R_G	Universelle Gaskonstante
R_S	Spezielle Gaskonstante
ρ	Dichte
S	Sensitivität
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
σ_R	Spezifischer Widerstand
σ_S	Standardabweichung
t	Zeit
T	Temperatur
$\tilde{T}, \bar{T}, \bar{u}$	Hilfsfunktionen der Temperatur
τ	Zeitkonstante
U	Spannung
U_{eff}	Effektivwert der Spannung
\bar{v}	Mittlere molekulare Geschwindigkeit
$V_{3\omega}$	3ω -Spannung
X	Realteil der 3ω -Spannung
Y	Imaginärteil der 3ω -Spannung
ω	Kreisfrequenz

B. Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesamt für Materialforschung - und prüfung
BOE	Gepuffertes Oxidätzen
CMOS	Komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter
FEM	Finite-Elemente-Methode
MEMS	Mikroelektromechanisches System
MFC	Massendurchflussregler
μ C	Mikrocontroller
MOS	Metall-Oxid-Halbleiter
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
LI	Lock-In Verstärker
OPV	Operationsverstärker
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
RIE	Reaktives Ionenätzen
rms	Quadratisches Mittel
SAW	Akustische Oberflächenwellen
sL	Synthetische Luft
TCR	Widerstands-Temperatur-Koeffizient
Au	Gold
Cr	Chrom
CO ₂	Kohlendioxid
H ₂	Wasserstoff
He	Helium
HF	Flusssäure
N ₂	Stickstoff
Ni	Nickel
O ₂	Sauerstoff
Si	Silizium
SiN	Siliziumnitrid
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid

C. Herleitung der 3ω -Spannung

Bei der 3ω -Methode wird das Heizelement mit dem Widerstand R mit einem periodischen Strom beaufschlagt:

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{C.1})$$

Die eingespeiste thermische Leistung ergibt sich zu:

$$P(t) = I^2 \cdot R = \frac{I_0^2 R}{2} \cdot (1 + \cos(2\omega t)) \quad (\text{C.2})$$

Die Temperatur T am Heizelement folgt der Leistung mit einer Phasenverschiebung φ :

$$T(t) = T_0(t) + \Delta T \cdot \cos(2\omega t + \varphi) \quad (\text{C.3})$$

T_0 bezeichnet das Temperaturniveau, um welches die zeitabhängige Temperatur $T(t)$ oszilliert. Die daraus folgende Widerstandsoszillation $R(t)$ um ein erhöhtes Widerstandsniveau R_0 mit der Amplitude ΔR lässt sich über den Temperaturkoeffizienten α bestimmen:

$$R(t) = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot (T(t) - T_0)) = R_0 + \Delta R(\cos(2\omega t + \varphi)) \quad (\text{C.4})$$

Über das Ohm'sche Gesetz ergibt sich die Spannung zu:

$$U(t) = R(t)I(t) = (R_0 + \Delta R(\cos(2\omega t + \varphi))) \cdot I_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{C.5})$$

$$= R_0 I_0 \cos(\omega t) + \Delta R I_0 \cos(2\omega t + \varphi) \cos(\omega t) \quad (\text{C.6})$$

Mithilfe der Eulerschen Formel kann der Kosinus als Realteil einer komplexen Exponentialfunktion folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$U(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta R I_0}{4} \cdot \left((e^{2i\omega t + i\varphi} e^{-2i\omega t - i\varphi}) \cdot (e^{i\omega t} e^{-i\omega t}) \right) \quad (\text{C.7})$$

$$= R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta R I_0}{4} \cdot \left((e^{3i\omega t + i\varphi} + e^{-3i\omega t - i\varphi} + e^{i\omega t + i\varphi} + e^{-i\omega t - i\varphi}) \right) \quad (\text{C.8})$$

Umgekehrt ergibt sich aus der Exponentialfunktion wieder ein Kosinus:

$$U(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta R I_0}{2} (\cos(3\omega t + \varphi) + \cos(\omega t + \varphi)) \quad (\text{C.9})$$

Der Anteil der Spannung mit der dreifachen Frequenz 3ω ist abhängig von der Temperaturamplitude (s. Gleichung 7.5). Über die Temperaturamplitude kann gemäß Gleichung 5.10 ein Zusammenhang zu den thermischen Kenngrößen des Fluids (z.B. Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit) hergestellt werden.

D. Prozessparameter MEMS-Chip

D.1. Abscheidung von SiN

Ausgangssubstrat: 4-Zoll Siliziumwafer (100)

Anlage: PECVD Oxford Plasmalab 80 Plus

Rezept: High Quality SiN

Abscheiderate: $11,5 \text{ nm min}^{-1}$ bis 12 nm min^{-1}

Temperatur: $350 \text{ }^\circ\text{C}$

Nr.	Prozess	Dauer	Gas	Flussrate (sccm)	Druck (mTorr)	Leistung (W)
1	Abpumpen	2 min				
2	Spülen	2 min	N ₂	1000	1000	
3	Abpumpen	2 min				
4	Gasleitung spülen	2 min	NH ₃ ,N ₂	40, 100	200	
5	Pre-Clean	2 min	NH ₃ ,N ₂	40, 100	200	20
6	Abpumpen	2 min				
7	Gasleitung spülen	2 min	SiH ₄ ,NH ₃ ,N ₂	20, 20, 980	650	
8	Abscheidung SiN	<i>t</i>	SiH ₄ ,NH ₃ ,N ₂	20, 20, 980	650	20
9	Abpumpen	2 min				
10	Spülen	2 min	N ₂	1000	1000	
11	Abpumpen	2 min				

D.2. Lithographie negativ

Nr.	Prozess	Anlage	Parameter
1	Dehydration	Hotplate	200 °C für 5 min
2	Haftvermittler	Exsikkator	HMDS bei 200 mbar für 5 min
3	Belackung	Lackschleuder	Lack: AZ5214E bei 400 rpm für 5 s und 5000 rpm für 30 s Resultierende Dicke: $\approx 1,3 \mu\text{m}$
4	Softbake	Hotplate	100 °C für 60 s
5	Rehydration		60 s
6	Belichtung	Süss MA6 Maskaligner	Dosis 5 mJ cm^{-2} bei Lichtintensität 11 mW cm^{-2} Hartkontakt
7	Reversalbake	Hotplate	124 °C für 2 min
8	Rehydration		60 s
9	Flutbelichtung	Süss MA6 Maskaligner	Dosis 350 mJ cm^{-2} bei Lichtintensität 11 mW cm^{-2}
10	Entwicklung	Chemieabzug	Entwickler: AZ726MIF für 60 s
11	Spülen	Spülbecken	DI-Wasser für 5 min
12	Trocknen	Trockenschleuder	60 s
13	Optische Kontrolle	Lichtmikroskop	

D.3. Lithographie positiv

Nr.	Prozess	Anlage	Parameter
1	Dehydration	Hotplate	200 °C für 5 min
2	Haftvermittler	Exsikkator	HMDS bei 200 mbar für 10 min
3	Belackung	Lackschleuder	Lack: AZ5214E bei 400 rpm für 5 s und 5000 rpm für 30 s Resultierende Dicke: $\approx 1,3 \mu\text{m}$
4	Softbake	Hotplate	100 °C für 60 s
5	Rehydration		120 s
6	Belichtung	Süss MA6 Maskaligner	Dosis 35 mJ cm^{-2} bei Lichtintensität 11 mW cm^{-2} Hartkontakt
10	Entwicklung	Chemieabzug	Entwickler: AZ726MIF für 60 s
11	Spülen	Spülbecken	DI-Wasser für 5 min
12	Trocknen	Trockenschleuder	60 s
13	Optische Kontrolle	Lichtmikroskop	

D.4. Metallisierung

Anlage: Univex450 mit FerroTec EV M-8 eGun

Metall	Rezept	Druck	Rotation	Rate	Zieldicke
Chrom	META08CR	$< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar	16 rpm	1 \AA s^{-1}	10 nm
Nickel	META08NI	$< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar	16 rpm	$0,7 \text{ \AA s}^{-1}$	100 nm
Gold	META08Au	$< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar	keine	$0,7 \text{ \AA s}^{-1}$	150 nm

D.5. Trockenchemischer Ätzprozess SiN

Anlage: RIE Oxford Plasmalab 80 Plus

Rezept: FEA Oxid/Nitrid CHF_3 , O_2

Ätzrate: 81 nm min^{-1} (gemessen am Waferrand)

Nr.	Prozess	Zeit	Gase	Durchfluss	Druck	Leistung
1	Abpumpen	2 min				
2	Gasleitung spülen	2 min	CHF_3 , O_2	50 sccm, 10 sccm	50 mTorr	
3	Ätzung	13 min 30 s	CHF_3 , O_2	50 sccm, 10 sccm	50 mTorr	150 W
4	Abpumpen	2 min				

D.6. Nasschemischer Ätzprozess Si

Anlage: Nassätzbank – Becherglas auf Hotplate

Base: Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 20 % in H_2O

Ätzrate: ca. $44 \mu\text{m h}^{-1}$ in (100), ca. $40 \mu\text{m h}^{-1}$ in (110)

Ätzdauer bis Unterätzung Membran: ca. 4 bis 4,5 h (optische Kontrolle)

E. Prozessablaufplan MEMS-Chip

Nr.	Prozess	Bemerkung
1	Abscheidung SiN s. Schritt D.1	Vorder- und Rückseite
2	Lithographie s. Schritt D.3	
3	Ätz-Dip 0,5 % HF oder 7:1 BOE für 15 s	Anschließendes Spülen in DI-Wasser für 15 min
4	Metallisierung	Chrom 10 nm und Nickel 100 nm s. Schritt D.4
5	Lift-Off	Becherglas Aceton für mind. 24 h
6	Lithographie s. Schritt D.3	Optionaler Hardbake 120 °C für 30 s
7	Ätz-Dip HCl 9,25 % in H ₂ O für 15 s	Anschließendes Spülen in DI-Wasser für 10 min
8	Metallisierung	Chrom 10 nm und Gold 150 nm s. Schritt D.4
9	Lift-Off	Becherglas Aceton für mind. 24 h
10	Tempern	35 min bei 350 °C im Vakuum
11	Abscheidung SiN s. Schritt D.1	Vorderseite (Membran)
12	Lithographie s. Schritt D.2	Optionaler Hardbake 120 °C für 60 s
13	Ätzung SiN s. Schritt D.5	
14	Veraschung der Lackhäute	Plasmaverascher O ₂ -Plasma für 5 min
15	Entfernung des Restlacks	AZ100 Remover für 5 min
16	Lithographie s. Schritt D.2	Optionaler Hardbake 120 °C für 60 s
17	Ätz-Dip HF 50 % & HNO ₃ 69,5 % in H ₂ O für 60 s	Anschließendes Spülen in DI-Wasser für 15 min
18	Lackentfernung AZ100 Remover für 10 min	3 min davon im Ultraschallbad
19	BOE 7:1 für 20 s	Anschließendes Spülen in DI-Wasser für 15 min
20	Ätzung Si s. Schritt D.6	Anschließendes Spülen in DI-Wasser für 10 min

F. Quellcode Messskripte

Der Quellcode für die Messskripte kann unter folgendem Link eingesehen werden:

<https://gitfront.io/r/user-7522346/ohRynomD7JJ4/Dissertation/>

Literatur

- [1] H. Campello-Vicente u. a. „The effect of electric vehicles on urban noise maps“. In: *Applied Acoustics* 116 (2017), S. 59–64.
- [2] E. Figenbaum, T. Assum und M. Kolbenstvedt. „Electromobility in Norway: Experiences and Opportunities“. In: *Research in Transportation Economics* 50 (2015). Electric Vehicles: Modelling Demand and Market Penetration, S. 29–38.
- [3] M. Tran u. a. „Realizing the electric-vehicle revolution“. In: *Nature Climate Change* 2.5 (2012), S. 328–333.
- [4] A. Mahmoudzadeh Andwari u. a. „A review of Battery Electric Vehicle technology and readiness levels“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 (2017), S. 414–430.
- [5] A. F. Abdul-Manan. „Uncertainty and differences in GHG emissions between electric and conventional gasoline vehicles with implications for transport policy making“. In: *Energy Policy* 87 (2015), S. 1–7.
- [6] P. Z. Lévy, Y. Drossinos und C. Thiel. „The effect of fiscal incentives on market penetration of electric vehicles: A pairwise comparison of total cost of ownership“. In: *Energy Policy* 105 (2017), S. 524–533.
- [7] Z. S. Gelmanova u. a. „Electric cars. Advantages and disadvantages“. In: *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. Bd. 1015. 2018, S. 052029.
- [8] J. Dižo u. a. „Electric and plug-in hybrid vehicles and their infrastructure in a particular European region“. In: *Transportation Research Procedia* 55 (2021). 14th International scientific conference on sustainable, modern and safe transport, S. 629–636.
- [9] I.-S. Sorlei u. a. „Fuel cell electric vehicles—A brief review of current topologies and energy management strategies“. In: *Energies* 14.1 (2021), S. 252.
- [10] A. Olabi, T. Wilberforce und M. A. Abdelkareem. „Fuel cell application in the automotive industry and future perspective“. In: *Energy* 214 (2021), S. 118955.
- [11] C. Cunanan u. a. „A Review of Heavy-Duty Vehicle Powertrain Technologies: Diesel Engine Vehicles, Battery Electric Vehicles, and Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicles“. In: *Clean Technologies* 3.2 (2021), S. 474–489.
- [12] Y. Manoharan u. a. „Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect“. In: *Applied Sciences* 9.11 (2019).

- [13] K. Forrest u. a. „Estimating the technical feasibility of fuel cell and battery electric vehicles for the medium and heavy duty sectors in California“. In: *Applied Energy* 276 (2020), S. 115439.
- [14] A. Ajanovic und R. Haas. „Prospects and impediments for hydrogen and fuel cell vehicles in the transport sector“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.16 (2021). Hydrogen and Fuel Cells, S. 10049–10058.
- [15] M. Li u. a. „Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.21 (2019), S. 10677–10693.
- [16] A. Rodionov, H. Wilkening und P. Moretto. „Risk assessment of hydrogen explosion for private car with hydrogen-driven engine“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.3 (2011). The Third Annual International Conference on Hydrogen Safety, S. 2398–2406.
- [17] S. Foorginezhad u. a. „Sensing advancement towards safety assessment of hydrogen fuel cell vehicles“. In: *Journal of Power Sources* 489 (2021), S. 229450.
- [18] C. Kübel. „Automotive Hydrogen Sensors: Current and Future Requirements“. In: *Solid State Gas Sensors - Industrial Application*. Hrsg. von M. Fleischer und M. Lehmann. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, S. 35–38.
- [19] S. Feng u. a. „Review on Smart Gas Sensing Technology“. In: *Sensors* 19.17 (2019).
- [20] T. Hübner u. a. „Hydrogen sensors – A review“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 157.2 (2011), S. 329–352.
- [21] I. Simon und M. Arndt. „Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 97-98 (2002). Selected papers from Eurosenors XV, S. 104–108.
- [22] L. Boon-Brett u. a. „Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.1 (2010), S. 373–384.
- [23] D. Ma, S. S. Ghoreishizadeh und P. Georgiou. „Concurrent Potentiometric and Amperometric Sensing With Shared Reference Electrodes“. In: *IEEE Sensors Journal* 21.5 (2021), S. 5720–5727.
- [24] L. Martin, A.-Q. Pham und R. Glass. „Electrochemical hydrogen sensor for safety monitoring“. In: *Solid State Ionics* 175.1 (2004). Fourteenth International Conference on Solid State Ionics, S. 527–530.
- [25] S. Linke u. a. „Low energy hydrogen sensor“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.22 (2012). HySafe 1, S. 17523–17528.
- [26] R. Hanafi u. a. „Electrochemical sensor for environmental monitoring system: A review“. In: *AIP Conference Proceedings* 2169.1 (2019), S. 030007.

- [27] S.-W. Jung u. a. „High-concentration Nafion-based hydrogen sensor for fuel-cell electric vehicles“. In: *Solid State Ionics* 344 (2020), S. 115134.
- [28] Y. Chao u. a. „Amperometric sensor for selective and stable hydrogen measurement“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 106.2 (2005), S. 784–790.
- [29] G. Korotcenkov, S. D. Han und J. R. Stetter. „Review of Electrochemical Hydrogen Sensors“. In: *Chemical Reviews* 109.3 (2009), S. 1402–1433.
- [30] J. R. Stetter und J. Li. „Amperometric Gas Sensors A Review“. In: *Chem. Rev.* 108.2 (Feb. 2008), S. 352–366.
- [31] S. Mulmi und V. Thangadurai. „Editors’ Choice—Review—Solid-State Electrochemical Carbon Dioxide Sensors: Fundamentals, Materials and Applications“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.3 (2020), S. 037567.
- [32] M. Sakthivel und W. Weppner. „A portable limiting current solid-state electrochemical diffusion hole type hydrogen sensor device for biomass fuel reactors: Engineering aspect“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33.2 (2008), S. 905–911.
- [33] I. I. Ivanov u. a. „Investigation of catalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 346 (2021), S. 130515.
- [34] E.-B. Lee u. a. „Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 153.2 (2011), S. 392–397.
- [35] A. Harley-Trochimczyk u. a. „Catalytic hydrogen sensing using microheated platinum nanoparticle-loaded graphene aerogel“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 206 (2015), S. 399–406.
- [36] A. Friedberger u. a. „Micromechanical fabrication of robust low-power metal oxide gas sensors“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 93.1 (2003). Proceedings of the Ninth International Meeting on Chemical Sensors, S. 345–349.
- [37] B. Mondal u. a. „ZnO–SnO₂ based composite type gas sensor for selective hydrogen sensing“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 194 (2014), S. 389–396.
- [38] K. Suematsu u. a. „Effect of Ambient Oxygen Partial Pressure on the Hydrogen Response of SnO₂ Semiconductor Gas Sensors“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.8 (2019), B618–B622.
- [39] G. Wiegleb. *Gasmestechnik in and Theorie und Praxis - Messgeräte and Sensoren and Anwendungen*. Springer Vieweg, 2016.
- [40] B. Wang u. a. „Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen“. In: *J. Phys. Chem. C* 112.17 (Mai 2008), S. 6643–6647.
- [41] V. Aroutiounian. „Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.9 (2007), S. 1145–1158.

- [42] I. Darmadi, F. A. A. Nugroho und C. Langhammer. „High-Performance Nanostructured Palladium-Based Hydrogen Sensors—Current Limitations and Strategies for Their Mitigation“. In: *ACS Sens.* 5.11 (Nov. 2020), S. 3306–3327.
- [43] G. Tournier und C. Pijolat. „Selective filter for SnO₂-based gas sensor: application to hydrogen trace detection“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 106.2 (2005), S. 553–562.
- [44] G. Singh, Virpal und R. C. Singh. „Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO₂ nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 282 (2019), S. 373–383.
- [45] M. Atashbar, D. Banerji und S. Singamaneni. „Room-temperature hydrogen sensor based on palladium nanowires“. In: *IEEE Sensors Journal* 5.5 (2005), S. 792–797.
- [46] B. D. Adams und A. Chen. „The role of palladium in a hydrogen economy“. In: *Materials Today* 14.6 (2011), S. 282–289.
- [47] I.-P. Liu u. a. „Hydrogen sensing characteristics of a Pd/Nickel oxide/GaN-based Schottky diode“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.12 (2019), S. 5748–5754.
- [48] A. Sanger u. a. „A fast response/recovery of hydrophobic Pd/V₂O₅ thin films for hydrogen gas sensing“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 236 (2016), S. 16–26.
- [49] Y. Hu u. a. „Rapid response hydrogen sensor based on nanoporous Pd thin films“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.25 (2016), S. 10986–10990.
- [50] F. Favier u. a. „Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays“. In: *Science* 293.5538 (2001), S. 2227–2231.
- [51] O. Lupan u. a. „Ultra-sensitive and selective hydrogen nanosensor with fast response at room temperature based on a single Pd/ZnO nanowire“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 254 (2018), S. 1259–1270.
- [52] D.-T. Phan und G.-S. Chung. „Reliability of hydrogen sensing based on bimetallic Ni–Pd/graphene composites“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.35 (2014), S. 20294–20304.
- [53] D.-T. Phan und G.-S. Chung. „A novel nanoporous Pd–graphene hybrid synthesized by a facile and rapid process for hydrogen detection“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 210 (2015), S. 661–668.
- [54] J.-S. Noh, J. M. Lee und W. Lee. „Low-Dimensional Palladium Nanostructures for Fast and Reliable Hydrogen Gas Detection“. In: *Sensors* 11.1 (2011), S. 825–851.
- [55] X. Tang u. a. „Chemically deposited palladium nanoparticles on graphene for hydrogen sensor applications“. In: *Scientific Reports* 9.1 (2019), S. 3653.

- [56] C. W. Hung u. a. „A GaAs-based Heterostructure Field-Effect Transistor-Type Hydrogen Sensor in Air and N₂ Ambiances“. In: *2007 IEEE Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits*. 2007, S. 283–286.
- [57] C.-C. Huang u. a. „Characteristics of a Pd/AlGa_N/Ga_N Transistor Processed Using the Sensitization, Activation, and Electroless Plating (EP) Approaches“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.11 (2012), S. D637.
- [58] A. Trinchi, S. Kandasamy und W. Wlodarski. „High temperature field effect hydrogen and hydrocarbon gas sensors based on SiC MOS devices“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 133.2 (2008), S. 705–716.
- [59] W.-C. Liu u. a. „A new Pt/oxide/In/sub 0.49/Ga/sub 0.51/P MOS Schottky diode hydrogen sensor“. In: *IEEE Electron Device Letters* 23.11 (2002), S. 640–642.
- [60] Y. Liu, J. Yu und P. Lai. „Investigation of WO₃/ZnO thin-film heterojunction-based Schottky diodes for H₂ gas sensing“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.19 (2014), S. 10313–10319.
- [61] D. Dwivedi, R. Dwivedi und S. Srivastava. „Sensing properties of palladium-gate MOS (Pd-MOS) hydrogen sensor-based on plasma grown silicon dioxide“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 71.3 (2000), S. 161–168.
- [62] K. Potje-Kamloth. „Semiconductor Junction Gas Sensors“. In: *Chem. Rev.* 108.2 (Feb. 2008), S. 367–399.
- [63] H.-I. Chen u. a. „Hydrogen sensing performance of a Pd/HfO₂/Ga_N metal-oxide-semiconductor (MOS) Schottky diode“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 262 (2018), S. 852–859.
- [64] T. Sahoo und P. Kale. „Work Function-Based Metal–Oxide–Semiconductor Hydrogen Sensor and Its Functionality: A Review“. In: *Advanced Materials Interfaces* 8.23 (2021), S. 2100649.
- [65] B. Sharma, A. Sharma und J.-S. Kim. „Recent advances on H₂ sensor technologies based on MOX and FET devices: A review“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 262 (2018), S. 758–770.
- [66] J. Ajayan u. a. „A critical review of AlGa_N/Ga_N-heterostructure based Schottky diode/HEMT hydrogen (H₂) sensors for aerospace and industrial applications“. In: *Measurement* 186 (2021), S. 110100.
- [67] A. Sousanis und G. Biskos. „Thin Film and Nanostructured Pd-Based Materials for Optical H₂ Sensors: A Review“. In: *Nanomaterials* 11.11 (2021).
- [68] X. She u. a. „Pd films on soft substrates: a visual, high-contrast and low-cost optical hydrogen sensor“. In: *Light: Science and Applications* 8.1 (2019), S. 4.
- [69] D. Monzón-Hernández u. a. „Optical microfibers decorated with PdAu nanoparticles for fast hydrogen sensing“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 151.1 (2010), S. 219–222.

- [70] J. Li u. a. „Hydrogen sensing performance of silica microfiber elaborated with Pd nanoparticles“. In: *Materials Letters* 212 (2018), S. 211–213.
- [71] Y. nan Zhang u. a. „Optical fiber hydrogen sensor based on self-assembled PDMS/Pd-WO₃ microbottle resonator“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 375 (2023), S. 132866.
- [72] S. F. Silva u. a. „A Review of Palladium-Based Fiber-Optic Sensors for Molecular Hydrogen Detection“. In: *IEEE Sensors Journal* 12.1 (2012), S. 93–102.
- [73] L. Bannenberg u. a. „Optical hydrogen sensing beyond palladium: Hafnium and tantalum as effective sensing materials“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 283 (2019), S. 538–548.
- [74] S. Hamidi, R. Ramezani und A. Bananej. „Hydrogen gas sensor based on long-range surface plasmons in lossy palladium film placed on photonic crystal stack“. In: *Optical Materials* 53 (2016), S. 201–208.
- [75] A. Farnood, M. Ranjbar und H. Salamati. „Localized surface plasmon resonance (LSPR) detection of hydrogen gas by Pd²⁺/Au core/shell like colloidal nanoparticles“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.1 (2020), S. 1158–1169.
- [76] B. Ai, Y. Sun und Y. Zhao. „Plasmonic Hydrogen Sensors“. In: *Small* 18.25 (2022), S. 2107882.
- [77] H. Song u. a. „Centrifugal Deposited Au-Pd Core-Shell Nanoparticle Film for Room-Temperature Optical Detection of Hydrogen Gas“. In: *Sensors* 18.5 (2018).
- [78] D. Baselt u. a. „Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 88.2 (2003), S. 120–131.
- [79] G. Yoshikawa u. a. „Nanomechanical Membrane-type Surface Stress Sensor“. In: *Nano Lett.* 11.3 (März 2011), S. 1044–1048.
- [80] T. Yakabe u. a. „Hydrogen detection using membrane-type surface stress sensor“. In: *Journal of Physics Communications* 4.2 (2022), S. 025005.
- [81] C. Viespe und D. Miu. „Surface Acoustic Wave Sensor with Pd/ZnO Bilayer Structure for Room Temperature Hydrogen Detection“. In: *Sensors* 17.7 (2017).
- [82] J. Devkota u. a. „A surface acoustic wave hydrogen sensor with tin doped indium oxide layers for intermediate temperatures“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 354 (2022), S. 131229.
- [83] A. Marcu und C. Viespe. „Surface Acoustic Wave Sensors for Hydrogen and Deuterium Detection“. In: *Sensors* 17.6 (2017).
- [84] W. Wang u. a. „Development of a Pd/Cu nanowires coated SAW hydrogen gas sensor with fast response and recovery“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 287 (2019), S. 157–164.

- [85] I. Constantinoiu und C. Viespe. „ZnO Metal Oxide Semiconductor in Surface Acoustic Wave Sensors: A Review“. In: *Sensors* 20.18 (2020).
- [86] M. Sonoyama, Y. Kato und H. Fujita. „Application of ultrasonic to a hydrogen sensor“. In: *SENSORS, 2010 IEEE*. 2010, S. 2141–2144.
- [87] F. Durani u. a. „Use of Surface Acoustic Wave (SAW) for Thermal Conductivity Sensing of Gases – a Review“. In: *IETE Technical Review* 38.6 (2021), S. 611–621.
- [88] H. Gu, Z. Wang und Y. Hu. „Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures“. In: *Sensors* 12.5 (2012), S. 5517–5550.
- [89] S. Kommandur u. a. „Metal-coated glass microfiber for concentration detection in gas mixtures using the 3-Omega excitation method“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 250 (2016), S. 243–249.
- [90] S. N. Schiffres und J. A. Malen. „Improved 3-omega measurement of thermal conductivity in liquid, gases, and powders using a metal-coated optical fiber“. In: *Review of Scientific Instruments* 82.6 (2011), S. 064903.
- [91] A. Mahdavifar u. a. „Transient thermal response of micro-thermal conductivity detector (μ TCD) for the identification of gas mixtures: An ultra-fast and low power method“. In: *Microsystems and Nanoengineering* 1.1 (2015), S. 15025.
- [92] G. Pollak-Diener und E. Obermeier. „Heat-conduction microsensor based on silicon technology for the analysis of two- and three-component gas mixtures“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 13.1 (1993), S. 345–347.
- [93] D. Berndt u. a. „MEMS-based thermal conductivity sensor for hydrogen gas detection in automotive applications“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 305 (2020), S. 111670.
- [94] A. Mahdavifar u. a. „Simulation and Fabrication of an Ultra-Low Power Miniature Microbridge Thermal Conductivity Gas Sensor“. In: *J. Electrochem. Soc.* 161.4 (2014), B55–B61.
- [95] D. Struk u. a. „Investigating time-resolved response of micro thermal conductivity sensor under various modes of operation“. In: *Sensors and Actuators B* 254 (2017), S. 771–777.
- [96] Z. Cai u. a. „A CMOS Readout Circuit for Resistive Transducers Based on Algorithmic Resistance and Power Measurement“. In: 17.23 (2017), S. 7917–7927.
- [97] F. Dams und R. Schreiner. „Influencing factors on the sensitivity of MEMS-based thermal conductivity vacuum gauges“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 32.3 (2014), S. 031603.
- [98] F. Dams. „Mikrotechnologische Strukturen zur Bestimmung druckabhängiger Gaseigenschaften für Anwendungen in der Vakuummesstechnik“. Diss. Christian-Albrechts Universität zu Kiel, 2015.

- [99] D. Cruz u. a. „Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab™“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 121.2 (2007), S. 414–422.
- [100] B. Kolb. *Gaschromatographie in Bildern*. 2. Aufl. Wiley-VCH, 2012.
- [101] N. Illyaskutty u. a. „Miniaturized Single Chip Arrangement of a Wheatstone Bridge Based Calorimetric Gas Sensor“. In: *Chemosensors* 6.2 (2018).
- [102] K. Kliche u. a. „Sensor for gas analysis based on thermal conductivity, specific heat capacity and thermal diffusivity“. In: *IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* (2011).
- [103] K. Kliche u. a. „Sensor for Thermal Gas Analysis Based on Micromachined Silicon-Microwires“. In: 13.7 (2013), S. 2626–2635.
- [104] J. T. W. Kuo, L. Yu und E. Meng. „Micromachined Thermal Flow Sensors—A Review“. In: *Micromachines* 3.3 (2012), S. 550–573.
- [105] C. van Vroonhoven und K. Makinwa. „A thermal-diffusivitybasedtemperature sensor with an untrimmed inaccuracy of $\pm 0,2^\circ\text{C}$ (3s) from -55°C to 125°C “. In: *IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. (ISSCC) Dig. Techn. Papers* (2010), S. 314–315.
- [106] Z. Cai u. a. „A Phase-Domain Readout Circuit for a CMOS-Compatible Hot-Wire CO₂ Sensor“. In: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 53.11 (2018), S. 3303–3313.
- [107] A. Mahdavifar u. a. „Transient thermal response of micro-thermal conductivity detector (μTCD) for the identification of gas mixtures: An ultra-fast and low power method“. In: *Microsystems and Nanoengineering* 1.1 (2015), S. 15025.
- [108] A. Mahdavifar. „Computational and Experimental Development of Ultra-Low Powerand Sensitive Micro-Electro-Thermal Gas Sensor“. Diss. Georgia Institute of Technology, 2016.
- [109] G. de Graaf und R. Wolffenbuttel. „Lock-in amplifier techniques for low-frequency modulated sensor applications“. In: *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference*. IEEE, 2012.
- [110] D. G. Cahill. „Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method“. In: *Review of Scientific Instruments* 61.2 (1990), S. 802–808.
- [111] O. Legendre u. a. „CMOS compatible nanoscale thermal conductivity detector for gas sensing applications“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 261 (2017), S. 9–13.
- [112] S. Kommandur u. a. „A microbridge heater for low power gas sensing based on the 3-Omega technique“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 233 (2015), S. 231–238.
- [113] L. Zhao u. a. „A novel microsensor for measuring thermal conductivity of fluid based on three omega method“. In: *Review of Scientific Instruments* 90.1 (2019), S. 015002.

- [114] R. E. Bernhardsgrütter u. a. „Towards a robust thin film sensor for distinguishing fluids using the 3ω -method“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 321 (2021), S. 112419.
- [115] D. Berndt u. a. „A Robust Miniaturized Gas Sensor for H₂ and CO₂ Detection Based on the 3ω Method“. In: *Sensors* 22.2 (2022).
- [116] S. K. Arya u. a. „Advances in materials for room temperature hydrogen sensors“. In: *Analyst* 137 (12 2012), S. 2743–2756.
- [117] T. K. N. Pham und J. J. Brown. „Hydrogen Sensors Using 2-Dimensional Materials: A Review“. In: *ChemistrySelect* 5.24 (2020), S. 7277–7297.
- [118] J.-S. Lee u. a. „Review of Hydrogen Gas Sensors for Future Hydrogen Mobility Infrastructure“. In: *Applied Science and Convergence Technology* 31.4 (Juli 2022), S. 79–84.
- [119] N. Hannoschöck. *Wärmeleitung und -transport*. Springer Vieweg, 2018.
- [120] P. von Böckh und T. Wetzel. *Wärmeübertragung - Grundlagen und Praxis*. Springer Vieweg, 2014.
- [121] J. R. Howell u. a. *Thermal radiation heat transfer*. CRC press, 2020.
- [122] A. Lotfi, M. Navaei und P. J. Hesketh. „A Platinum Cantilever-Based Thermal Conductivity Detector for Ammonia Sensing Using the 3-Omega Technique“. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 8.6 (2019), Q126–Q133.
- [123] P. Dozoretz, C. Stone und O. Wenzel. „Shrinking the Pirani Vacuum Gauge“. In: *Sensors* 4 (2005).
- [124] J. Weiss u. a. „Simulation and testing of a MEMS calorimetric shear-stress sensor“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 253 (2017), S. 210–217.
- [125] J. Weiss u. a. „Static and dynamic calibration of a MEMS calorimetric shear-stress sensor“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 265 (2017), S. 211–216.
- [126] C. Ghouila-Houri u. a. „High temperature gradient calorimetric wall shear stress micro-sensor for flow separation detection“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 266 (2017), S. 232–241.
- [127] F. Kreith und R. Manglik. *Principles of Heat Transfer*. Cengage Learning, 2016.
- [128] Z. Zou u. a. „A thermal conductivity sensor based on mixed carbon material modification for hydrogen detection“. In: *Review of Scientific Instruments* 93.3 (2022), S. 035001.
- [129] A. K. Jain u. a. „Shape Memory Alloy-Based Sensor for Two-Phase Flow Detection“. In: *IEEE Sensors Journal* 20.23 (2020), S. 14209–14217.
- [130] T. L. Bergman u. a. *Introduction to Heat Transfer*. John Wiley und Sons Inc., 2011.
- [131] W. Vincenti, W. Vincenti und C. Kruger. *Introduction to Physical Gas Dynamics*. Wiley, 1965.

- [132] V. P. Zhukov und M. Pätz. „On thermal conductivity of gas mixtures containing hydrogen“. In: *Heat and Mass Transfer* 53.6 (2017), S. 2219–2222.
- [133] A. Wassijeva. „Wärmeleitung in Gasmischungen“. In: *Physikalische Zeitschrift* 5. Jahrgang.2 (1904), S. 737.
- [134] E. A. Mason und S. C. Saxena. „Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures“. In: *The Physics of Fluids* 1.5 (1958), S. 361–369.
- [135] P. Stephan u. a. „VDI-Wärmeatlas“. In: (2019).
- [136] H. D. Baehr. *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen*. 11. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2002.
- [137] K. Jousten. „On the gas species dependence of Pirani vacuum gauges“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 26.3 (2008), S. 352–359.
- [138] T. Myint-U und L. Debnath. *Nonlinear Partial Differential Equations with Applications*. Springer, 2007, S. 535–599.
- [139] L. Papula. *Mathematische Formelsammlung*. Springer Vieweg, 2017.
- [140] H. Carslaw und J. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [141] A. Griesinger, W. Heidemann und E. Hahne. „Investigation on measurement accuracy of the periodic hot-wire method by means of numerical temperature field calculations“. In: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 26.4 (1999), S. 451–465.
- [142] E. Yusibani u. a. „End Effects in the Three-Omega Method to Measure Gas Thermal Conductivity“. In: *International Journal of Thermophysics* 30.3 (2009), S. 833–850.
- [143] S. Kakac, Y. Yener und C. P. Naveira-Cotta. *Heat Conduction - Fifth Edition*. Hrsg. von Taylor und F. Group. CRC Press, 2018.
- [144] M. C. Wingert u. a. „Frequency-domain hot-wire sensor and 3D model for thermal conductivity measurements of reactive and corrosive materials at high temperatures“. In: *Review of Scientific Instruments* 91.5 (2020), S. 054904.
- [145] M. Abramowitz und I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. ninth Dover printing, tenth GPO printing. New York: Dover, 1964.
- [146] N. O. Birge. „Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition“. In: *Physical Review B* 34.3 (1986).
- [147] F. Völklein u. a. „Optimized MEMS Pirani sensor with increased pressure measurement sensitivity in the fine and high vacuum regime“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31.6 (2013), S. 061604.
- [148] Z. Yuan u. a. „Research of Low-Power MEMS-Based Micro Hotplates Gas Sensor: A Review“. In: *IEEE Sensors Journal* 21.17 (2021), S. 18368–18380.

- [149] Z. Yuan, F. Yang und F. Meng. „Research Progress on Coating of Sensitive Materials for Micro-Hotplate Gas Sensor“. In: *Micromachines* 13.3 (2022).
- [150] J. Kuntner u. a. „Determining the thin-film thermal conductivity of low temperature PECVD silicon nitride“. In: *Euroensors 2006 Wien* (2006).
- [151] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo und G. S. Oehrlein. „Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17.6 (1999), S. 3179–3184.
- [152] MicroChemicals. *Nasschemisches Ätzen von Silicium und SiO₂*. Techn. Ber.
- [153] Y. J. Chen. „Advantages of MEMS and its Distinct New Applications“. In: *Metallurgy Technology and Materials II*. Bd. 813. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, Dez. 2013, S. 205–209.
- [154] L. Jin. „Applications and Prospects of Mems Sensors in Automotive“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 1884.1 (2021), S. 012010.
- [155] P. Bhattacharyya. „Technological Journey Towards Reliable Microheater Development for MEMS Gas Sensors: A Review“. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 14.2 (2014), S. 589–599.
- [156] H. Plöchingner. *Pirani-Druckmeßanordnung und Kombinationssensor mit einer solchen Pirani-Druckmeßanordnung*. Juli 2004, DE Patent, DE19903010A1.
- [157] E. Lassner und W.-D. Schubert. *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer New York, NY, 1989.
- [158] K. Ikeda. „Electrical Resistivity of Nickel, Cobalt and Their Alloys“. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 29.3 (1988), S. 183–190.
- [159] T. Harumoto u. a. „Extremely simple structure hydrogen gas sensor based on single metallic thin-wire under sweep heating“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2022).
- [160] V. Schröder. „Explosionsgrenzen von Wasserstoff und Wasserstoff/Methan Gemischen“. In: *Forschungsbericht* 254 (2002).
- [161] F. Warkusz. „The size effect and the temperature coefficient of resistance in thin films“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 11.5 (1978), S. 689–694.
- [162] S. Gauthier, A. Giani und P. Combette. „Gas thermal conductivity measurement using the three-omega method“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 195 (2013), S. 50–55.
- [163] D. A. Chernodoubov und A. V. Inyushkin. „Automatic thermal conductivity measurements with 3-omega technique“. In: *Review of Scientific Instruments* 90.2 (2019), S. 024904.
- [164] B. Stiller u. a. *Mobile Systems IV*. Jan. 2010.
- [165] C. Dames und G. Chen. „ 1ω , 2ω , and 3ω methods for measurements of thermal properties“. In: *Review of Scientific Instruments* 76.12 (2005), S. 124902.

- [166] L. Lu, W. Yi und D. L. Zhang. „ 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements“. In: *Review of Scientific Instruments* 72.7 (2001), S. 2996–3003.
- [167] R. E. Bernhardsgrütter u. a. „ 3ω method in combination with a meander shaped heater: Theoretical and experimental investigation“. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 332 (2021), S. 113175.
- [168] Z. L. Wang u. a. „Thermal-Conductivity and Thermal-Diffusivity Measurements of Nanofluids by 3ω Method and Mechanism Analysis of Heat Transport“. In: *International Journal of Thermophysics* 28.4 (2007), S. 1255–1268.
- [169] C. Mart u. a. „Frequency domain analysis of pyroelectric response in silicon-doped hafnium oxide (HfO₂) thin films“. In: *Applied Physics Letters* 113.12 (2018), S. 122901.
- [170] M. Bogner. „Thermal conductivity measurements of thin films using a novel 3ω method“. Diss. Northumbria University, 2017.
- [171] L. Boon-Brett, J. Bousek und P. Moretto. „Reliability of commercially available hydrogen sensors for detection of hydrogen at critical concentrations: Part II – selected sensor test results“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.1 (2009), S. 562–571.
- [172] I. Lavín u. a. „On the Determination of Uncertainty and Limit of Detection in Label-Free Biosensors“. In: *Sensors* 18.7 (2018).
- [173] L. Boon-Brett u. a. „A comparison of test methods for the measurement of hydrogen sensor response and recovery times“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.14 (2010), S. 7652–7663.
- [174] D. Gibson und C. MacGregor. „A Novel Solid State Non-Dispersive Infrared CO₂ Gas Sensor Compatible with Wireless and Portable Deployment“. In: *Sensors* 13.6 (2013), S. 7079–7103.
- [175] J. A. Majewski. „Cross-sensitivity of hydrogen sensors to relative humidity“. In: *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY* (2018).
- [176] M. Kopeć u. a. „The Influence of Air Humidity on Convective Cooling Conditions of Electronic Devices“. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 65.12 (2018), S. 9717–9727.
- [177] A. Lotfi, M. Navaei und P. J. Hesketh. „A Platinum Cantilever-Based Thermal Conductivity Detector for Ammonia Sensing Using the 3-Omega Technique“. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 8.6 (2019), Q126–Q133.
- [178] S. G. S. Beirão u. a. „Thermal Conductivity of Humid Air“. In: *International Journal of Thermophysics* 33.8 (2012), S. 1686–1703.
- [179] W. Jitschin und S. Ludwig. „Dynamical behaviour of the Pirani sensor“. In: *Vacuum* 75.2 (2004), S. 169–176.

- [180] M. Liess. „A new low-cost hydrogen sensor build with a thermopile IR detector adapted to measure thermal conductivity“. In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* 4.2 (2015), S. 281–288.
- [181] O. Kuzmych, B. L. Allen und A. Star. „Carbon nanotube sensors for exhaled breath components“. In: *Nanotechnology* 18.37 (2007), S. 375502.
- [182] M. Lindner u. a. „Icing Mitigation by MEMS-Fabricated Surface Dielectric Barrier Discharge“. In: *Applied Sciences* 11.23 (2021).
- [183] A. Tommasi u. a. „Modeling, Fabrication and Testing of a Customizable Micro-machined Hotplate for Sensor Applications“. In: *Sensors* 17.1 (2017).
- [184] A. S. Pranti u. a. „Design and Fabrication Challenges of a Highly Sensitive Thermoelectric-Based Hydrogen Gas Sensor“. In: *Micromachines* 10.10 (2019).
- [185] K. Kishore und S. A. Akbar. „Evolution of Lock-In Amplifier as Portable Sensor Interface Platform: A Review“. In: *IEEE Sensors Journal* 20.18 (2020), S. 10345–10354.
- [186] P. M. Maya-Hernández u. a. „An Integrated Low-Power Lock-In Amplifier and Its Application to Gas Detection“. In: *Sensors* 14.9 (2014), S. 15880–15899.

Publikationsliste

Journalbeiträge

- **Dominik Berndt**, Josef Muggli, Robert Heckel, Mohd Fuad Rahiman, Matthias Lindner, Stephan Heinrich, Heinz Plöchinger, Rupert Schreiner. A Robust Miniaturized Gas Sensor for H₂ and CO₂ Detection Based on the 3 ω Method. *Sensors* 2022, 22, 485.
- **Dominik Berndt**, Josef Muggli, Franz Wittwer, Christoph Langer, Stephan Heinrich, Thorsten Knittel, Rupert Schreiner. MEMS-based thermal conductivity sensor for hydrogen gas detection in automotive applications. *Sens. Act. A* 305, 111670, 2020.
- Christoph Langer, **Dominik Berndt**, Rupert Schreiner. Sensitivity of thermal conductivity vacuum gauges for constant current and constant temperature operation. *J. Vac. Sci. Techn. B. J. Vac. Sci. Techn. B* 40, 053203, 2022
- Matthias Lindner, Andrei V. Pipa, Nibert Karpen, Rüdiger Hink, **Dominik Berndt**, Rüdiger Foest, Elmar Bonaccorso, Robert Weichwald, Alois Friedberger, Ralf Caspari, Ronny Brandenburg, Rupert Schreiner. Icing Mitigation by MEMS-Fabricated Surface Dielectric Barrier Discharge. *Appl. Sci.* 2021 11, 11106.

Konferenzbeiträge

- **Dominik Berndt**, Mohd Fuad Rahiman, Julian Eiler, Heinz Plöchinger, Rupert Schreiner. Active Heat-Loss Compensated Micro-Pirani Gauge for Vacuum Packages. *8th ITG International Vacuum Electronics Workshop (IVEW) 2022*, September 2022.
- **Dominik Berndt**, Robert Heckel, Mohd Fuad Rahiman, Rupert Schreiner. Towards a frequency-domain based Pirani vacuum gauge. *16th European Vacuum Conference*, Marseille, November 2021.

- **Dominik Berndt**, Matthias Lindner, Rupert Schreiner, Rüdiger Hink, Andrei V. Pipa, Rüdiger Foest, Ronny Brandenburg, Judith Geils, Aljoscha Sander, Daniel Matz, Florian Hofmann, Antonia Kesel, Albert Baars, Alexander Max, Ralf Caspari. Realization of Multifunctional Surfaces Containing MEMS-based DBD Plasma Actuators and Biomimetic Structures for Flow Manipulation. *AIAA Aviation 2019 Forum*, Dallas, Juni 2019.
- **Dominik Berndt**, Matthias Lindner, Karl Tschurtschenthaler, Christoph Langer, Rupert Schreiner. Miniaturized Plasma Actuator Flow Measurements by MEMS-Based Thermal Conductivity Sensors. *Proceedings, 2018, Eurosensors 2018*, Graz, September 2018.
- Matthias Lindner, **Dominik Berndt**, Karl Tschurtschenthaler, Ingo Ehrlich, Bastian Jungbauer, Rupert Schreiner, Andrei V. Pipa, Rüdiger Hink, Rüdiger Foest, Ronny Brandenburg, Daniel Neuwirth, Norbert Karpen, Elmar Bonaccorso, Robert Weichwald, Alexander Max, Ralf Caspari. Aircraft Icing Mitigation by DBD-based Micro Plasma Actuators. *AIAA Aviation 2020 Forum*, Virtual, Juni 2020.
- Matthias Lindner, **Dominik Berndt**, Ingo Ehrlich, Bastian Jungbauer, Rupert Schreiner, Andrei V. Pipa, Rüdiger Hink, Rüdiger Foest, Ronny Brandenburg, Alexander Max, Ralf Caspari. Fabrication, surface integration and testing of miniaturized dielectric barrier discharge plasma actuators for active flow control applications. *AIAA Aviation 2019 Forum*, Dallas, Juni 2019.
- Matthias Lindner, **Dominik Berndt**, Christoph Langer, Christian Prommesberger, Rupert Schreiner. Field emission assisted micro plasma discharges at vacuum and atmospheric pressures. *2018 31st International Conference on Vacuum Nanoelectronics (IVNC)*, Kyoto, Juli 2018.

Patente

- **Dominik Berndt**, Rupert Schreiner, Bruno Stefes, Alois Friedberger. Method and system for determining flow properties of a fluid flowing along a surface. März 2022. *Unter Begutachtung beim Europäischen Patentamt*.