Karlsruher Institut für Technologie

IWE
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik
Leiterin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Vorlesungsskript

Sensoren

WS 2014/15

Dozent: Dr.-Ing. W. Menesklou

Inhalt

1 Einführung **1**

1.1 Effekte und Anwendungen 2

1.2 Kenngrößen 4

2 Temperatursensoren **7**

2.1 Thermodynamische Temperaturskala 7

2.2 Thermowiderstands-Effekt 10

2.2.1 Metalle 11

2.2.2 Halbleiter 16

2.2.3 Keramische Oxide 21

2.3 Pyroelektrische Sensoren 32

2.4 Schwingquarze 35

2.5 Thermoelektrischer Effekt (Thermoelemente) 36

3 Chemische Sensoren / Biosensoren **43**

3.1 Grundlagen der chemischen Sensorik 44

3.2 Chemisch sensitiver Feldeffekttransistor 50

3.3 Ionensensoren 52

3.4 Biosensoren 53

3.5 Elektrophorese 56

3.6 SAGAS-Sensor 58

4 Gassensoren **63**

4.1 Verbrennung und Emissionen 63

4.2 Feststoffelektrolyt-Abgassensoren 66

4.2.1 Nernstspannung 66

4.2.2 Lambda-1-Sonde 69

4.2.3 Grenzstromsonde 72

4.2.4 Katalytisch modulierte Sensoren: Mischpotential-Sensor 74
4.2.5 NO_x-Sensor 76
4.3 Halbleitende Metalloxide 78
4.3.1 Resistive Sauerstoffsensoren (Volumeneffekt) 78
4.3.2 Taguchi-Gassensor (Grenzflächeneffekt) 85
4.3.3 Sensor-Arrays: Elektronische Nase 88

5 Feuchtesensoren 91
5.1 Kapazitive/resistive Sensoren 94
5.2 Taupunktverfahren 98
5.3 Lithiumchlorid-Sensor 98

6 Ultraschallsensoren 103
6.1 Grundlagen 104
6.2 Akustische Anpassung 105
6.3 Schallwandler 107
6.4 Praktischer Einsatz 110
6.5 Abstandssensor 111
6.6 Durchflussmessung 112

7 Mechanische Sensoren 115
7.1 Messprinzipien 115
7.2 Piezoresistiver Effekt 116
7.2.1 Metallfolien-Dehnungsmessstreifen (DMS) 117
7.2.2 Dünnschichttechnik 119
7.2.3 Halbleiter 121
7.2.4 Realisierungen piezoresistiver Sensoren 124
7.3 Kapazitive Druck- und Beschleunigungssensoren 125
7.4 Piezoelektrischer Effekt und Sensoren 125

8 Faseroptische Sensoren 131
8.1 Lichtwellenleiter 131
8.2 Messeffekte an Lichtwellenleitern 136
8.2.1 Prinzipielle Faser-Sensorelemente 138
8.2.2 Faraday-Rotation 138
8.2.3 Interferometer 140
8.3 Beispiele für faseroptische Sensorsysteme 147

8.3.1 Dehnungsmessung (Fiber Bragg Grating Sensor) 147
8.3.2 Faseroptische Temperaturmessung 148
8.3.3 Evaneszent-Feld-Sensor 149

9 Magnetsensoren 153
9.1 Grundlagen 153
9.2 Spulen als Sensoren 154
9.3 Hallsonde 156
9.4 Magnetdiode 158
9.5 Gauß-Effekt und Feldplatte 159
9.6 Fluxgate-Sensor 162
9.7 Wiegand-Sensor (Impulsdraht-Sensor) 163
9.8 Ferromagnetischer magnetoresistiver Effekt (AMR) 165
9.9 Giant Magneto Resistance (GMR-Effekt) 169

Literaturverzeichnis 175

Bilderverzeichnis

1.1 Effekte an keramischen Materialien 3
1.2 Sensorkennlinie 4
1.3 Ansprechverhalten eines Sensors 5
1.4 Querempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit 5

2.1 Temperaturbereich handelsüblicher Temperatursensoren 9
2.2 Widerstandskennlinien verschiedener Werkstoffe 10
2.3 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ϱ einiger Metalle . . . 12
2.4 Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Platin, Kupfer und Nickel 13
2.5 Ausführungsformen von Pt-Temperatursensoren 14
2.6 Aufbau eines Pt-Temperatursensors in Dünnschichttechnik 15
2.7 Abweichungen von Pt-100 Temperatursensoren für verschiedene Herstellungstechniken 15
2.8 Datenblatt eines Pt-100 16
2.9 Temperaturabhängigkeit der Elektronendichte und der Beweglichkeit eines n-Halbleiters 17
2.10 Bandschema eines Halbleiters 17
2.11 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands und der Elektronendichte 18
2.12 Spreading-Resistance-Sensor 19
2.13 Datenblatt eines Spreading-Resistance-Temperatursensors 20
2.14 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einiger keramischer Oxide 21
2.15 Hopping-Mechanismus 22
2.16 spezifischer Widerstand von Magnetit Fe_3O_4 mit unterschiedlichen Beimengungen von $MgCr_2O_4$ 23

2.17 Kennlinie eines NTC-Temperatursensors mit verschiedenen B-Werten . . . 24
2.18 Fertigungsverfahren für keramische Sensoren 25
2.19 NTC-Widerstände als Zeitverzögerungsglied 26
2.20 Aufbau eines Temperaturflächenwächters zur Detektion einer lokalen Übertemperatur als Koaxialkabel 27
2.21 Ferroelektrizität in Bariumtitanat 28
2.22 Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation in einem polykristallinen Material 29
2.23 Spontane Polarisation in $BaTiO_3$ 29
2.24 PTC-Kennlinie 30
2.25 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Bariumtitanat . . 31
2.26 Heißfilm-Anemometer 31
2.27 Unterteilung der Dielektrika in verschiedene Unterklassen 32
2.28 Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation 33
2.29 Grundschema und elektrisches Ersatzschaltbild eines pyroelektrischen Sensors 34
2.30 Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten von der Temperatur 35
2.31 Abhängigkeit des TK der Eigenfrequenz von Quarzkristallen vom Schnittwinkel 36
2.32 Entstehung der Thermospannung in einem stromlosen Leiter, der einem Temperaturgradienten unterliegt 37
2.33 Thermoelektrische Spannungsreihe 38
2.34 Prinzipieller Aufbau eines Thermopaares aus zwei Materialien mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten 39
2.35 Temperaturmessung mit Thermoelementen 39
2.36 Festlegung der Referenztemperatur bei Thermoelementen 40
2.37 Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur für verschiedene Thermopaarkombinationen 41
2.38 Alterungsverhalten von Mantelthermoelementen in Luft 42

3.1 Einfache thermodynamische und kinetische Darstellung der Teilchen-Sensor-Wechselwirkung 45
3.2 Vergleich der Reaktionspfade verschiedener Sensortypen 46
3.3 Charakteristisches thermisches Desorptionsspektrum von molekularem Sauerstoff an ZnO 47
3.4 Schematische Darstellung der Energie entlang des Reaktionspfades mit und ohne Katalysator 49
3.5 Wasserstoff-GASFET mit Palladium-Gatemetall 50
3.6 Verschaltung und Kennlinie eines GASFETs 51

3.7 Aufbau und Kennlinie eines ISFETs 52
3.8 Schaltungsprinzip der pH-Messung mit einem ISFET 53
3.9 Schema eines Biosensors 54
3.10 Aufbau eines amperometrischen Biosensors zum Nachweis von Glukose . . 54
3.11 Prinzipielle Funktionsweise eines Harnstoffsensors auf Basis des Enzyms Urease 55
3.12 Schematischer Messaufbau zur Elektrophorese 57
3.13 Anregung einer Oberflächenwelle mittels des hochfrequenten elektrischen Wechselfelds eines IDTs 59
3.14 Schema eines Interdigital Transducers (IDT) 59
3.15 Messprinzip eines SAGAS-Sensors 60
3.16 Erweiterung des SAGAS-Sensors durch einen Referenzsensor 61
3.17 Sensorarray mit angeschlossenem Auswertemodul für die Mustererkennung 62
3.18 Muster einiger Analyten eines SAGAS-Sensorarrays 62

4.1 Chemie einer Verbrennung 64
4.2 Typischer Verlauf von Kraftstoffverbrauch, Leistung und Rohabgaszusammensetzung in Abhängigkeit von Lambda 65
4.3 Konvertierungsrate und Abgaszusammensetzung hinter einem 3-Wege-Katalysator 65
4.4 Vergleich der Abgaswerte ohne, mit ungeregeltem und geregeltem Katalysator 66
4.5 Prinzipskizze der λ-Sonde und Nernstsche Gleichung 67
4.6 Vorgänge an der Pt-Innenelektrode und Pt-Außenelektrode 67
4.7 Entstehung der elektromotorischen Kraft (EMK) an elektrochemischen Doppelschichten 68
4.8 Schematischer Aufbau und Funktion der λ-Sonde 69
4.9 Zusammenhang zwischen Luftzahl und Sondenspannung der λ-Sonde . . . 70
4.10 Technische Realisierung einer λ-Sonde 70
4.11 Funktionsprinzip des Grenzstromsensors 72
4.12 Amperometrischer Sauerstoffsensor, Strom-Spannungs-Kennlinien 73
4.13 Aufbau eines Mischpotentialsensors 75
4.14 Funktionsprinzip des amperometrischen NO_x-Sensors 76
4.15 Entwicklungsmuster eines amperometrischen NO_x-Sensors 77
4.16 Kennlinien des amperometrischen NO_x-Sensors 77
4.17 Vergleich Ansprechverhalten NO_x-Sensor und herkömmlicher Gasanalysator 78
4.18 Partialdruckabhängiger Widerstand eines Metalloxids 79

4.19 Metalloxidische Werkstoffe für Sauerstoffsensoren 80
4.20 Kristallstruktur von $SrTiO_3$ 81
4.21 Leitfähigkeit von $Sr(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks . . 84
4.22 Resistiver Abgassensor aus $Sr(Ti_{0,65}Fe_{0,35})O_3$in Dickschichttechnik 84
4.23 Modell der Potentialaufwölbung an einer SnO_2-Korngrenze 85
4.24 Empfindlichkeit eines SnO_2-Sensors mit unterschiedlichen Pd-Katalysatorkonzentrationen 87
4.25 Taguchi-Sensor 87
4.26 Prinzip der Gasdetektion durch Leitfähigkeitssensoren 88
4.27 Gassensormikrochipsegmente 89
4.28 Signalmuster eines Sensorarrays 89
4.29 Gaserkennung durch Signalmusterauswertung 90

5.1 Gemessene Luftfeuchtigkeiten 92
5.2 Einsatzbereiche von Feuchtesensoren 95
5.3 Einteilung von Feuchtesensoren 95
5.4 Aufbau eines porösen Al_2O_3-Sensors 97
5.5 Aufbau und Ersatzschaltbild eines Dünnschicht-Feuchtesensors 97
5.6 Feuchtemessung nach dem Taupunktverfahren 99
5.7 Kalibrierung von Feuchtesensoren 99
5.8 Aufbau eines LiCl-Sensors 100

6.1 Klassifizierung von Ultraschallsensoren 103
6.2 Einteilung von Schallwellen 104
6.3 Akustische Eigenschaften verschiedener Materialien 105
6.4 Akustische Anpassung eines Schallwandlers an Luft 107
6.5 Verschiedene Ultraschallwandler 108
6.6 Aufbau und Richtdiagramm eines richtscharfen Ultraschallwandlers 109
6.7 Schematischer Aufbau eines Ultraschallbreitbandwandlers 109
6.8 Vergleich der Impulsantworten eines richtscharfen und eines Ultraschallbreitbandwandlers 110
6.9 Problematik von nahen und fernen, sehr gut reflektierenden Objekten 112
6.10 Strömungsmessung mittels Ultraschallsensoren 113

7.1 Elastische Verformung eines Quaders durch uniaxiale Kompression 116
7.2 Temperaturabhängigkeit der k-Faktoren verschiedener DMS-Werkstoffe . . . 118
7.3 Aufbau eines Metallfolien-Dehnungsmessstreifens 119

7.4 Herstellung von Metallfolien-Dehnungsmessstreifen 119
7.5 Prinzip des Metallfolien-DMS-Druckaufnehmers 120
7.6 Piezoresistiver Effekt an Halbleitern 121
7.7 Longitudinaler und transversaler piezoresistiver Koeffizient 123
7.8 Temperaturabhängigkeit des k-Faktors von Silizium 123
7.9 Piezoresistive Druck- und Beschleunigungssensoren aus Silizium 124
7.10 Schematischer Aufbau eines kapazitiven Druck- bzw. Beschleunigungssensors aus Silizium 125
7.11 Piezoelektrischer Effekt am Quarzkristall 126
7.12 Die vier Arten des piezoelektrischen Effekts 127
7.13 Sensoranwendungen des piezoelektrischen Effekts bei verschiedenen Frequenzen 129
7.14 Beispiele für piezoelektrische Sensoren 129

8.1 Vergleich von Lichtwellenleitern und Kupferkabeln 132
8.2 Spektraler Dämpfungsverlauf von Glas 133
8.3 Indexprofile von Glasfasern und ihre Eigenschaften 134
8.4 Herstellung eines integriert-optischen Wellenleiters 136
8.5 Messeffekte, die sich für faseroptische Sensoren ausnutzen lassen 137
8.6 Einteilung faseroptische Systeme 138
8.7 Faseroptische Kraft- und Druckmessung 139
8.8 Faraday-Rotation 140
8.9 Potentialfreie Strommessung in Hochspannungsleitungen 141
8.10 Faseroptisches Michelson-Interferometer 142
8.11 Faseroptisches Fabry-Perot-Interferometer 143
8.12 Transmissionsfunktion eines Fabry-Perot-Interferometers 144
8.13 Integriert-optisches Mach-Zehnder-Interferometer 145
8.14 Prinzip des Sagnac-Interferometers 146
8.15 Aufbau eines Fiber Bragg Gratings 147
8.16 Fiber Bragg Grating Sensor 148
8.17 Temperaturmessung mit einem Fiber Bragg Grating Sensor 148
8.18 Ortsverteilte faseroptische Temperatursensorik 150
8.19 Evaneszent-Feld-Sensor 151
8.20 Evaneszent-Feld-Sensor: Rückstreusignal aus einer Sensorfaser 151

9.1 Feldstärke und Flussdichte natürlicher und technischer Magnetfelder 154

9.2 Schaltungsanordnung einer analogen LVDT-Elektronik 155
9.3 Wirbelstromeffekt und Wirbelstrom-Näherungssensor 156
9.4 Hall-Effekt 157
9.5 Aufbau einer Magnetdiode 158
9.6 Magnetsensoren: Materialien und Effekte 159
9.7 Geometrischer Magnetowiderstandseffekt (Gauß-Effekt) 160
9.8 Realisierung von Feldplatten 161
9.9 Prinzip des Fluxgate-Sensors (Förster-Sonde) 162
9.10 Fluxgate-Sensor: Induktion von Oberwellen in der Aufnahmewicklung 163
9.11 Wiegand-Sensor am Vicalloy-Draht 164
9.12 Anisotroper Magnetowiderstandseffekt 166
9.13 Schematische Darstellung von Magnetisierung, Feldstärke und Stromdichte . 166
9.14 Magnetisierung als Funktion der äußeren Feldstärke 167
9.15 Zuordnung der magnetischen Eigenschaften bei einem AMR-Widerstand . . 168
9.16 Widerstand eines magnetoresistiven Sensors in Abhängigkeit vom Magnetfeld mit und ohne Barber-Pole-Struktur 168
9.17 Übersicht über die verschiedenen Magnetowiderstandseffekte 170
9.18 Übersicht über den Entwicklungsgrad der verschiedenen magnetoresistiven Effekte 171
9.19 GMR-Effekt in verschiedenen Fe/Cr-Schichtsystemen 171
9.20 Cu/Co-Schichtenaufbau für GMR-Effekt 172
9.21 Spinabhängige Streuung der Elektronen in GMR-aktiven Schichten 172

Tabellenverzeichnis

1.1 Energieumwandlung in Sensoren aus verschiedenen Materialien 3

2.1 Definierte Fixpunkte der internationalen Temperaturskala ITS-90 9
2.2 Spezifischer Widerstand ϱ und TK verschiedener Metalle 12
2.3 Daten verschiedener pyroelektrischer Materialien 35

3.1 Einige physikalische Größen, die zur Detektion von chemischen Stoffen von chemischen Sensoren erfasst werden 43

4.1 Planares Baukonzept für die λ-Sonde [25] 71

5.1 Anwendungsbereiche von Feuchtesensoren 94
5.2 Materialien für resistive Feuchtesensoren 98

7.1 Piezoresistive Koeffizienten von ausgewählten Halbleitern 122

Symbolverzeichnis

Formelzeichen

α	Wärmeübertragungskoeffizient
α	relative Empfindlichkeit
α_S	Seebeck-Koeffizient
α_T^x	Temperaturkoeffizient der Größe x
β	Strahlungskopplung
$[\mathrm{O}_\mathrm{O}^\mathrm{x}]$	elektrisch neutraler Sauerstoff im Kristall
$[\mathrm{V}_\mathrm{O}^{\bullet\bullet}]$	zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle
$\dot{m}$	Massestrom
ϵ	relative Längenänderung
η	Wirkungsgrad
η	dynamische Viskosität
γ	Adiabatenkoeffizient
λ	Luftzahl
λ	Wellenlänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
π_{ij}	piezoresistive Koeffizienten
ρ_D	Donatordichte
ρ_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
ρ_{perm}	Permanentladungen
σ	mechanische Spannung
σ	spezifische Leitfähigkeit
σ_{dip}	Oberflächen-Dipolladungen
τ	mittlere Stoßzeit
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_r	Dielektrizitätskonstante
ϱ	Luftdichte

ϱ	Massendichte
ϱ	spezifischer Widerstand
$\vec{D}$	elektrische Verschiebung
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
$p^{\vec{\sigma}}$	pyroelektrischer Koeffizient
$\vec{P}$	elektrische Polarisation
A	Fläche
B	B-Wert eines NTCs
B	Bandbreite
C	Kapazität
c	Schallgeschwindigkeit
c_i	Konzentration der Komponente i
D	Diffusionskoeffizient
d_{ij}	piezoelektrische Koeffizienten
D_{max}	maximale relative Abweichung
E	Elastizitätsmodul
E	Feldstärke
e	Elementarladung
F	Faraday-Konstante
F	freie Energie
f	Frequenz
F_{abs}	absolute Feuchte
F_{rel}	relative Luftfeuchtigkeit
F_{sat}	Sättigungsfeuchte
G	Wärmeableitungskoeffizient
G	freie Enthalpie
I	Stromstärke
I_m	Messstrom
I_p	Diffusionsstrom
k	k-Faktor (piezoresistive Drucksensoren)
k	Boltzmannkonstante
L	Diffusionslänge
l	Länge
m^*	effektive Masse
N	Frequenzkonstante

n	Ladungsträgerkonzentration
N_L	effektive Zustandsdichte
P	Polarisation
p	Luftdruck
p_i	Partialdruck
P_V	Verlustleistung
Q	Güte
q	elektrische Ladung
Q_{rel}	relative Querempfindlichkeit
R	Gaskonstante
R	Radius
R	Reflexionsgrad
R_{max}	mittlere relative Auflösung
R_{th}	Wärmewiderstand
S	Entropie
S_n	Entropie pro Teilchen
T	Transmissionsgrad
T	absolute Temperatur
$T\,dS$	physikalische Wärme
T_u	Umgebungstemperatur
U	elektrische Spannung
U	innere Energie
U_{th}	Thermospannung
V	Volumen
v	Strömungsgeschwindigkeit
W_n	Summe aus potentieller und kinetischer Energie
W_p	potentielle Energie
Z	Wellenwiderstand, akustische Impedanz
W_{diff}	Aktivierungsenergie

Abkürzungen

BAW	Bulk acoustic wave
CHEMFET	chemically sensitive field effect transistor
DMS	Dehnungsmessstreifen
EMK	elektromotorische Kraft
FET	Feldeffekttransistor

GASFET	gas sensitive field effect transistor
IDT	Interdigital Transducer
IEF	Isoelektrische Fokussierung
IR	Infrarot
ISE	ionensensitive Elektrode
ISFET	ion sensitive field effect transistor
ITP	Isotachophorese
MOS	metal-oxide-semiconductor
PTC	positive temperature coefficient
PZT	Bleititanat-Bleizirkonat
SAGAS	Surface Acoustic Wave Gassensor
SAW	Surface acoustic wave
TC	temperature coefficient
TK	Temperaturkoeffizient

Kapitel 1

Einführung

In diesem Kapitel wollen wir uns zuerst mit dem Begriff des Sensors auseinandersetzen, verschiedene Anwendungsmöglichkeiten aufzeigen und charakteristische Kenngrößen eines Sensors erläutern.
Der Begriff des Sensors (lateinisch „sensus“: der Sinn) leitet sich ab von den menschlichen Sinnen.

Optik $\longrightarrow$ Auge
Gassensoren $\longrightarrow$ Nase
Druck, Temperatur $\longrightarrow$ Tastsinn
Akustik $\longrightarrow$ Gehör
chemische Sensoren $\longrightarrow$ Geschmack

Die IEC-Definition für einen technischen Sensor lautet:
„Ein SENSOR ist das primäre Element in einer Messkette, das eine variable Eingangsgröße in ein geeignetes Messsignal umsetzt.“
Umweltparameter verschiedener Art wie Temperatur, Druck, Magnetfeld, chemische Zusammensetzung etc., also meist nichtelektrische Messgrößen, werden im Sensor in ein verwertbares elektrisches Signal umgesetzt. Damit ist der Sensor ein Spezialfall eines *Transducers*, also eines Elements, das eine Energieform (mechanisch, thermisch, ...) in eine andere (elektrisch, mechanisch, ...) umwandelt [2]. Anschließend erfolgt eine Signalverarbeitung und gegebenenfalls eine Weitergabe des Signals an die Umwelt über das Gegenstück zum Sensor, den *Aktor* (akustisches Signal durch Hupe, Betätigung eines Schalters etc.). Obwohl die Signalverarbeitung ein wichtiger und komplexer Bestandteil der Sensorik ist, wird in dieser Vorlesung nur am Rande darauf eingegangen.
Prinzipiell lassen sich Sensoren in zwei Klassen aufteilen. Zum einen gibt es *passive* Systeme, bei denen Impedanzen (ohmscher Widerstand, Induktivität, Kapazität) durch die phy-

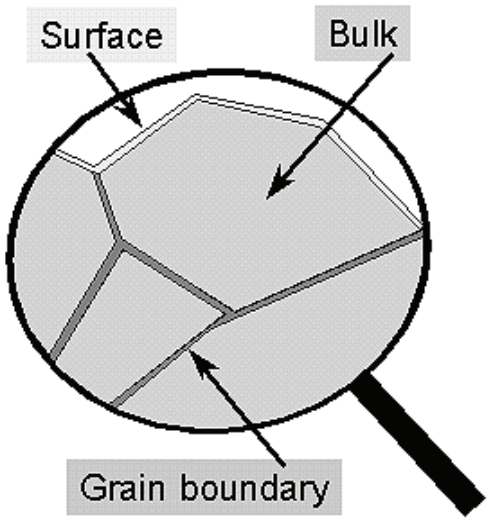
sikalische Messgröße verändert werden und denen Energie zugeführt werden muss (z. B. resistiver Temperatursensor). Zum anderen hat man *aktive* Systeme, die die durch nichtelektrische Messgrößen gelieferte Energie direkt in elektrische Energie umwandeln (z. B. Thermoelement). Allen Sensoren gemein ist, dass das zu untersuchende System durch die Messung beeinflusst werden kann. So ändert ein Temperatursensor geringfügig die zu messende Umgebungstemperatur.
Trotz des großen Fortschrittes in der Sensorik in den letzten Jahren ist der Mensch aber dennoch in Teilbereichen der Technik überlegen (Unterscheidung komplexer Gerüche, wie z. B. Verwesungsgeruch). Jedoch ist es in der Technik oftmals notwendig Messgrößen zu bestimmen, die der Mensch nicht wahrnehmen kann (Kohlenmonoxid, Radioaktivität . . .).

1.1 Effekte und Anwendungen

Die Sensorik ist in erster Linie eine Materialfrage. Viele Effekte beruhen auf speziellen Eigenschaften von Materialien oder Materialklassen. Doch nicht nur die chemische Zusammensetzung eines Materials ist wichtig, sondern auch seine Mikrostruktur. In Tabelle 1.1 sind verschiedene Sensoren, die dazugehörigen Materialien und welche Energieform sie umwandeln aufgelistet. Man erkennt z. B. bei den Sensoren zur Temperaturbestimmung, dass es eine große Anzahl von Materialien für diese Art von Sensorelementen gibt, die dahinter stehenden physikalischen Effekte jedoch völlig verschieden sind.
Neben Metallen und Halbleitern spielen Keramiken eine sehr wichtige Rolle in der Sensorik, da viele physikalische Effekte, die in der Sensorik angewandt werden können, auf speziellen Eigenschaften dieser Materialklasse beruhen. Zur Keramik gehören alle nichtmetallischen, anorganischen, weitgehend wasserbeständigen, zu einem großen Teil ($> 30\,\%$) oder ganz kristallisierten Stoffe und Stoffgemische, die in rohem Zustand geformt werden und dann durch Brand bei hohen Temperaturen ihre endgültigen Eigenschaften erhalten [9, 10]. Die Mikrostruktur hat besonders bei Keramiken großen Einfluss auf die Materialeigenschaften. Man unterscheidet zwischen Volumen- (bulk), Oberflächen- und Korngrenzeigenschaften (Bild 1.1). Bei der Auswahl eines Sensors für ein bestimmtes Aufgabengebiet spielen nicht nur Messbereich und Genauigkeit eine Rolle, sondern auch die Umgebungsbedingungen (Temperatur, Atmosphäre . . .) und die Herstellungskosten. In diesem Skript werden wir uns auf allgemein verwendete preiswerte Sensoren beschränken und spezielle Sensoren für die Analytik auslassen. Zunächst wird die Physik, die hinter einem Effekt steht, erklärt, dann werden die verwendeten Materialien vorgestellt und schließlich der Aufbau und die Herstellung des Sensors dargestellt.

Tabelle 1.1: Energieumwandlung in Sensoren aus verschiedenen Materialien [5]

Energieumwandlung	Sensorelement	Material
Wärme → Elektrisch (Spannung)	Thermoelement	Bi_2Te_3, Sb_2Te_3
Wärme → Elektrisch (Widerstand)	Thermowiderstand	NiO, CoO, MnO
Wärme → Elektrisch (Kapazität)	Kondensator	$BaSrTiO_3$
Wärme → Elektrisch (Spannung)	Pyroelektrisches Element	$LiTaO_3, PbTiO_3$
Mechanisch → Elektrisch (Spannung)	Piezoelement	$PbTiO_3, PbZrO_3$
		$PZT(PbZr_{1-x}Ti_xO_3)$
Mechanisch → Elektrisch (Widerstand)	Tensowiderstand	Si, Ge, InSb
Magnetisch → Elektrisch (Spannung)	Hallelement	InAs, InSb
Magnetisch → Elektrisch (Widerstand)	Magnetowiderstand	Si, Ge
Licht → Elektrisch (Spannung)	Photozelle	CdS
Licht → Elektrisch (Strom)	Phototransistor	Si, GaAs
Gas → Elektrisch (Widerstand)	Gassensor	SnO_2, ZnO
Feuchtigkeit → Elektrisch (Widerstand)	Feuchtigkeitssensor	$MgCr_2O_4 - TiO_2$
Feuchtigkeit → Elektrisch (Strom)	Kondensator	Al_2O_3



Exploited Attribute	General Application	Functional Property
Bulk properties	Temperature sensor	Negative temperature coefficient (NTC) thermistor.
	Oxygen gas sensor	Solid electrolyte
	Oxygen gas sensor	Semiconductor
	Pressure sensor	Piezoelectric
	Infrared sensor	Pyroelectric
	Ultrasonic sensor	Piezoelectric
	Capacitance temperature sensor	Ferroelectric
	Magnetic temperature sensor	Ferromagnetic
	Critical temperature sensor	Semiconductor
Grain boundary properties	Temperature sensor	Positive temperature coefficient (PTC) thermistor.
	Gas sensor	Semiconductor
	Pressure sensor	Semiconductor
Surface properties	Humidity sensor	

Bild 1.1: Effekte an keramischen Materialien [5]

1.2 Kenngrößen

Ein Sensor wird durch folgende Kenngrößen charakterisiert:

- Kennlinie
- Linearität
- Empfindlichkeit
- Auflösung
- Ansprechverhalten
- Querempfindlichkeit
- Reproduzierbarkeit
- Alterung
- Exemplarstreuung

In Bild 1.2 ist exemplarisch die *Kennlinie* eines Sensors dargestellt. Die *Empfindlichkeit* ist

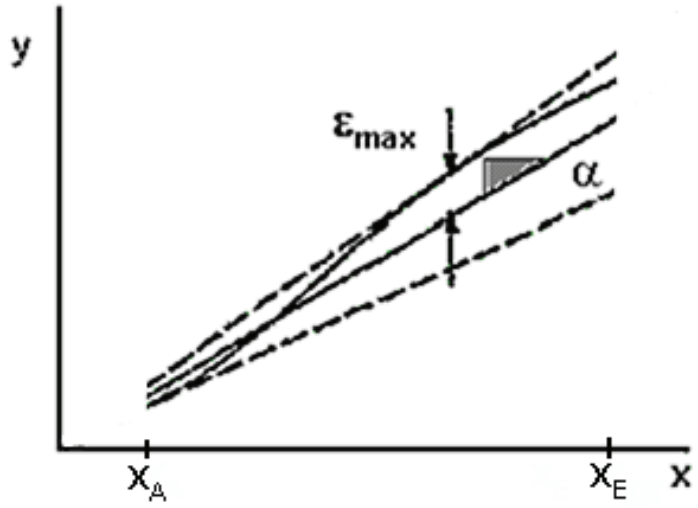


Bild 1.2: Definition von Linearität und Empfindlichkeit anhand der Kennlinie eines Sensors

der Funktionszusammenhang zwischen der zu messenden nichtelektrischen Eingangsgröße x und dem elektrischen Ausgangssignal y des Sensors. Die relative Empfindlichkeit α entspricht der Steigung der Kennlinie

$$\alpha(x) = \frac{dy}{dx} \tag{1.1}$$

Bei linearen Kennlinien ist α unabhängig von der Messgröße. Ein Maß für die Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen x und y ist die maximale relative Abweichung

$$D_{max} = \frac{\varepsilon_{max}}{y} \tag{1.2}$$

Die *Auflösung* ist das kleinste Inkrement Δx, welches zu einer noch fassbaren Änderung Δy führt. Die mittlere relative Auflösung ist

$$R_{max} = \frac{\Delta x_{min}}{x_E - x_A} \tag{1.3}$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist das Ansprechverhalten eines Sensors (Bild 1.3). Je

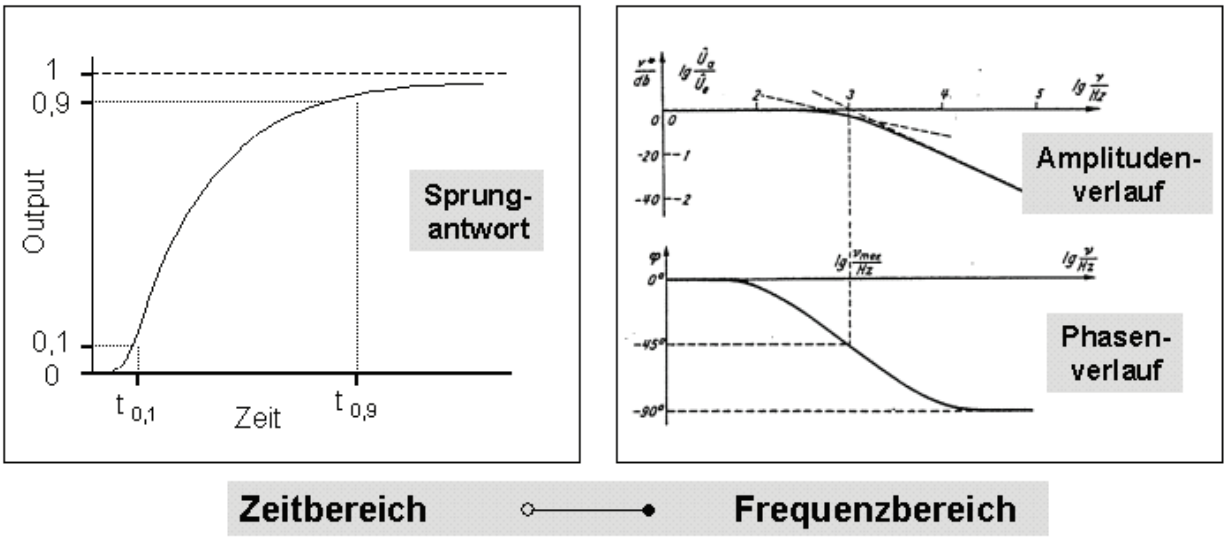


Bild 1.3: Ansprechverhalten eines Sensors im Zeit- und im Frequenzbereich [6]

nach Sensor bestimmt man das *Ansprechverhalten* im Zeitbereich (Gassensor, Temperatursensor) oder im Frequenzbereich (Beschleunigungssensor). Wichtige Größen, die meist in Datenblättern angegeben werden, sind die t_{90}-*Zeit* und der *3 dB-Wert*.

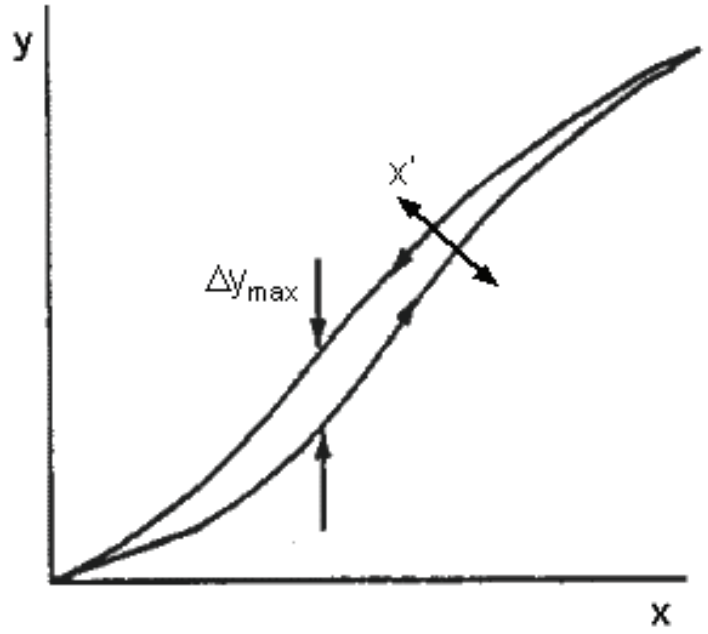


Bild 1.4: Querempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit

Die *Reproduzierbarkeit* ist ein Maß für die Wiederholungsgenauigkeit bei aufeinanderfolgenden Messungen (Hystereseeffekt, Kennlinienstabilität). Die maximale relative Abweichung

ist

$$D_{max} = \frac{\Delta y_{max}}{y} \tag{1.4}$$

Die *Querempfindlichkeit* beschreibt die Rückwirkung parasitärer nichtelektrischer Parameter x' (z. B. Temperatur) auf die Kennlinie und ist definiert als

$$Q_{rel} = \frac{dy/dx'}{dy/dx} \tag{1.5}$$

Natürlich sollten sich die Charakteristika eines Sensors im Laufe der Zeit nicht ändern. Die *Alterung* sollte deshalb möglichst gering sein, wobei man beachten sollte, dass sie von den Betriebsbedingungen abhängt. Eine weitere nicht zu vernachlässigende Kenngröße ist die *Exemplarstreuung*, die besonders bei keramikbasierten Sensoren groß sein kann.

Kapitel 2

Temperatursensoren

Die Temperaturmessung ist eine der wichtigsten und verbreitetsten Aufgaben der Sensorik, da praktisch jeder physikalische Prozess von der Temperatur abhängt. Dies bedeutet zum einen, dass es eine Vielzahl von unterschiedlichen Verfahren zur Temperaturmessung gibt. Andererseits ist die Kenntnis der Temperatur nicht nur für direkt daraus abgeleitete Regelvorgänge wichtig, sondern auch um die unerwünschte parasitäre Temperaturabhängigkeit vieler Effekte zu korrigieren (z. B. Selbstaufheizung). Durch die Querempfindlichkeit fast aller Sensoren bzgl. der Temperatur ist deren Messgenauigkeit begrenzt.
Über den *Temperaturkoeffizient* α_T^x einer Größe x (abgekürzt TK oder TC) lässt sich dessen Temperaturabhängigkeit definieren

$$\alpha_T^x = \frac{1}{x}\frac{\Delta x}{\Delta T} \xrightarrow[\Delta T \to 0]{} \frac{1}{x}\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{\partial \ln x}{\partial T}; \quad [\alpha_T^x] = \frac{\%}{\mathrm{K}} \tag{2.1}$$

2.1 Thermodynamische Temperaturskala

Bevor wir uns näher mit den verschiedenen Sensoren zur Temperaturmessung befassen, wollen wir uns erst einmal mit der zu messenden Größe Temperatur vertraut machen. Es wird unterschieden zwischen der thermodynamischen Temperatur T und der empirischen Temperatur θ. Die empirische Temperatur basiert auf willkürlicher Zuordnung und ist an spezielle Stoffeigenschaften gebunden (Ausdehnung von Quecksilber etc.). Es sind unendlich viele empirische Temperaturen denkbar. Die thermodynamische Temperatur ist eine Eigenschaft der Materie und lässt sich aus der Thermodynamik herleiten.
Die freie Energie F eines Körpers setzt sich zusammen aus der inneren Energie U (Summe

aus potentieller und kinetischer Energie), der Entropie S und der *absoluten* Temperatur T

$$F = U - TS \tag{2.2}$$

Der schwer greifbare Begriff Entropie kann mit dem umgangssprachlichen Wort „Wärme“ gleichgesetzt werden. Dies ist zwar physikalisch nicht korrekt, da in der Physik der Begriff „Wärme“ für $T\,dS$ steht, aber wir werden dies hier kurz ignorieren, um die Entropie verständlich zu erklären [7]:
Hält man einen Gegenstand in eine Flamme, so wird er wärmer und seine Temperatur steigt. In den Gegenstand fließt Wärme (=Entropie). Bringt man diesen warmen Gegenstand in Kontakt mit einem kalten, so fließt Wärme (=Entropie) vom warmen zum kalten Körper. Dieser Wärmestrom (=Entropiestrom) I_S ist mit einem Energiestrom P (=Leistung) verbunden.

$$P \propto I_S \tag{2.3}$$

Bei einer Wärmekraftmaschine (Carnot-Maschine) fließt Entropie auf hoher Temperatur T_1 hinein (durch Verbrennung von Kohle o. ä. erzeugt) und wird von Dampf aufgenommen. Der Dampf entspannt sich in einer Turbine und treibt diese an (Energieabgabe). Er wird kälter und kondensiert im Kondensator, wobei er die Entropie auf einem niedrigen Temperaturniveau wieder abgibt. Da bei einer **idealen** Carnot-Maschine die Entropiedifferenz null ist (reversibler Prozess), muss die Energiedifferenz durch den Proportionalitätsfaktor in Gl. 2.3 kompensiert werden. Dieser Proportionalitätsfaktor ist die absolute Temperatur.

$$T = \frac{P}{I_S} \tag{2.4}$$

Diese Definition der Temperatur ist analog zur elektrischen Spannung, die als Quotient aus Energiestromstärke P und elektrischer Stromstärke I definiert ist.
Die Kelvin-Temperaturskala wird definiert über den Tripelpunkt des Wassers, der bei 273.16 K (=0.01 °C) liegt. An diesem Punkt koexistieren feste, flüssige und gasförmige Phase von Wasser, und es müssen keine weiteren Angaben gemacht werden (Druck o. ä.), da diese zwangsläufig festliegen. In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Fixpunkte der internationalen Temperaturskala ITS-90 aufgelistet [6], und in Bild 2.1 sind die Temperaturbereiche handelsüblicher Sensoren aufgezeigt.

Tabelle 2.1: Definierte Fixpunkte der internationalen Temperaturskala ITS-90 [6]

Gleichgewichtszustand	T_{90} in K
Dampfdruck des Heliums	3 bis 5
Dampfdruck des Gleichgewichtswasserstoffs	$\approx$ 17
Tripelpunkt des Gleichgewichtswasserstoffs	13.8033
Tripelpunkt des Neons	24.55561
Tripelpunkt des Sauerstoffs	54.3584
Tripelpunkt des Argons	83.8058
Tripelpunkt des Quecksilbers	234.3156
Tripelpunkt des Wassers	273.16
Schmelzpunkt des Galliums	302.9146
Erstarrungspunkt des Indiums	429.7485
Erstarrungspunkt des Zinns	505.078
Erstarrungspunkt des Zinks	692.677
Erstarrungspunkt des Aluminiums	933.473
Erstarrungspunkt des Silbers	1234.93
Erstarrungspunkt des Goldes	1337.33
Erstarrungspunkt des Kupfers	1357.77

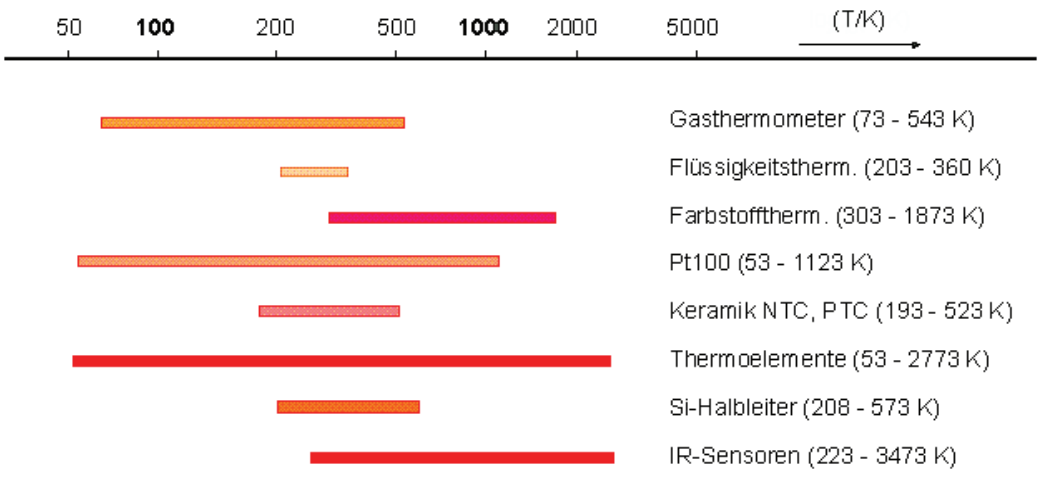


Bild 2.1: Temperaturbereich handelsüblicher Temperatursensoren

2.2 Thermowiderstands-Effekt

Bei resistiven Temperatursensoren wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ bzw. des spezifischen Widerstands ϱ ausgenutzt. Man geht von einem quaderförmigen Widerstand der Länge l und der Stirnfläche A aus

$$R(T) = \varrho(T)\frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma(T)}\frac{l}{A} \tag{2.5}$$

Der Widerstand setzt sich somit aus einem geometrieabhängigen und einem werkstoffspezifischen Term zusammen. Die Temperaturabhängigkeit des Geometriefaktors (thermische Ausdehnung) kann meist vernachlässigt werden. Für die spezifische Leitfähigkeit gilt

$$\sigma(T) = e\, n(T)\mu(T) \tag{2.6}$$

d. h. die Temperaturabhängigkeit von σ wird durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ bestimmt. Je nach Werkstoffgruppe (Metall, Halbleiter, Keramik) ergibt sich ein unterschiedlicher Verlauf von $R(T)$, da der Widerstand entweder von der Ladungsträgerkonzentration oder der Ladungsträgerbeweglichkeit dominiert wird und diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit besitzen. In Bild 2.2 sind die Kennlinien verschiedener Werkstoffe wiedergegeben.

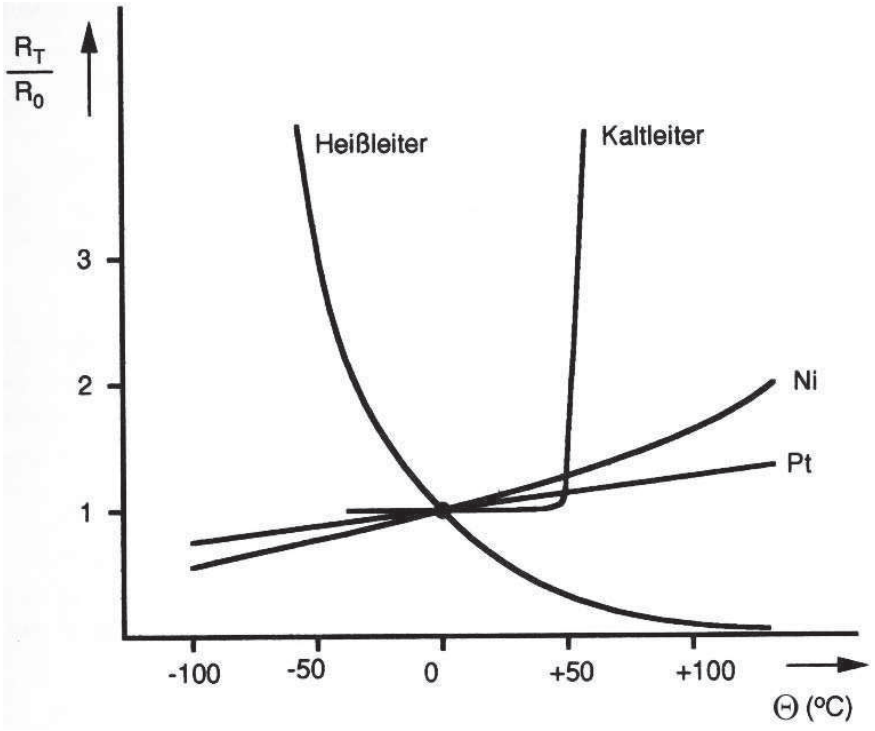


Bild 2.2: Widerstandskennlinien verschiedener Werkstoffe [6]

Der Temperaturkoeffizient des Widerstands ergibt sich aus

$$\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial \sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{l}{A}\frac{1}{\sigma^2}\frac{\partial \sigma}{\partial T} \tag{2.7}$$

zu

$$\begin{aligned} \mathsf{TK_R} &= \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T} = -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T} \\ &= -\frac{1}{\mu}\frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial T} \end{aligned} \tag{2.8}$$

Optimal ist ein $\mathsf{TK_R}$ von $\approx 5\,\%$. Dies stellt einen guten Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Messbereich dar. Der Widerstandsbereich des Sensors sollte idealerweise bei 1-100 $\mathrm{k}\Omega$ liegen.

2.2.1 Metalle

Die Ladungsträgerkonzentration ändert sich bei Metallen nur geringfügig mit der Temperatur. Zwar nimmt die effektive Ladungsträgerdichte durch die Verbreiterung der Fermi-Dirac-Verteilung („Aufbrechen der Fermikante“) bei steigender Temperatur zu, jedoch ist diese Änderung gering. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird bei Metallen hauptsächlich durch die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Sie sinkt mit steigender Temperatur, da es vermehrt zu Elektronenstreuungen an Phononen (Gitterschwingungen) kommt, d. h. die Zeit τ zwischen 2 Stößen verringert sich.

$$\mu = \frac{\tau(T)e}{m^*} \tag{2.9}$$

Somit besitzen Metalle einen positiven TK und werden deshalb auch den PTC-Werkstoffen bzw. Kaltleitern zugeordnet. Für kleine Temperaturbereiche gilt näherungsweise ein linearer Zusammenhang für den spezifischen Widerstand (Matthiessen-Regel)

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_{th}(T) \tag{2.10}$$

Der temperaturunabhängige Anteil ϱ_0 rührt von Defekten im Gitter her, $\varrho_{th}(T)$ ist temperaturabhängig aufgrund der Elektronenstreuung an Phononen.
In Bild 2.3 sind die Kennlinien und in Tabelle 2.2 die Daten einiger Metalle wiedergegeben. Häufig werden reine Edel- oder Übergangsmetalle sowie verschiedene Legierungen eingesetzt.

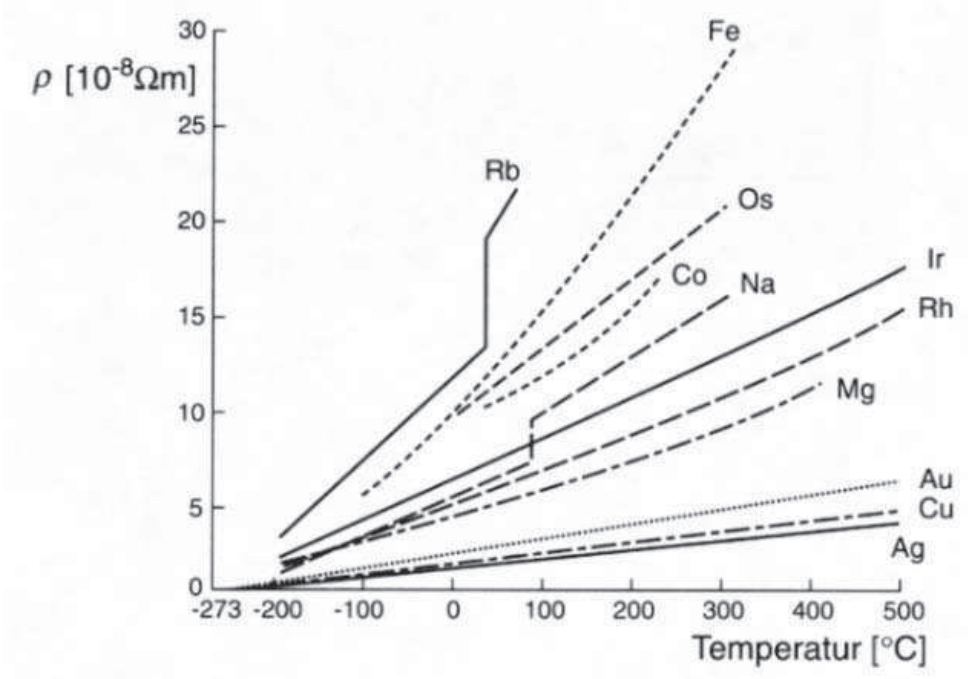


Bild 2.3: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ϱ einiger Metalle [2]

Tabelle 2.2: Spezifischer Widerstand ϱ und TK verschiedener Metalle [2]

Metall	ϱ	TK
	$10^{-8}\Omega$m	10^{-3}K^{-1}
Platin (Pt)	10.6	3.92
Kupfer (Cu)	1.67	4.33
Nickel (Ni)	6.84	6.75

Ein metallischer Werkstoff für Sensoranwendungen sollte eine geringe Empfindlichkeit gegenüber den folgenden Einflüssen haben:

- Verunreinigungen von Volumen und Oberfläche während der Herstellung und im (Dauer-)Betrieb
- Korrosion durch chemisch aktive Gase und Flüssigkeiten / Feuchteeinwirkung
- mechanische Beanspruchungen und Drücke
- mechanische (plastische) Verformung
- Rekristallisation des Metallgefüges (Änderung der Kornstruktur, Korngrößenverteilung und Kornorientierung)
- Änderungen der Gitterfehlerstruktur, Phasenumwandlungen

Diese Anforderungen werden hervorragend von Platin erfüllt, welches auch zur Definition

der Internationalen Praktischen Temperaturskala herangezogen wird. Platin besitzt einen hohen TK_ϱ, ist über einen großen Temperaturbereich einsetzbar und seine Kennlinie ist nahezu linear. Im Bereich $0 < \Theta < 850\,°C$ kann die Kennlinie durch folgende Gleichung beschrieben werden

$$R(\Theta)_{Pt} = R_0(1 + A\Theta + B\Theta^2) \tag{2.11}$$

$$A = 3.90802\,10^{-3}\,°C^{-1},\ B = -5.802\,10^{-7}\,°C^{-2}$$

In Bild 2.4 wird die im Vergleich zu Nickel und Kupfer über sehr große Bereiche lineare Kennlinie von Platin deutlich.

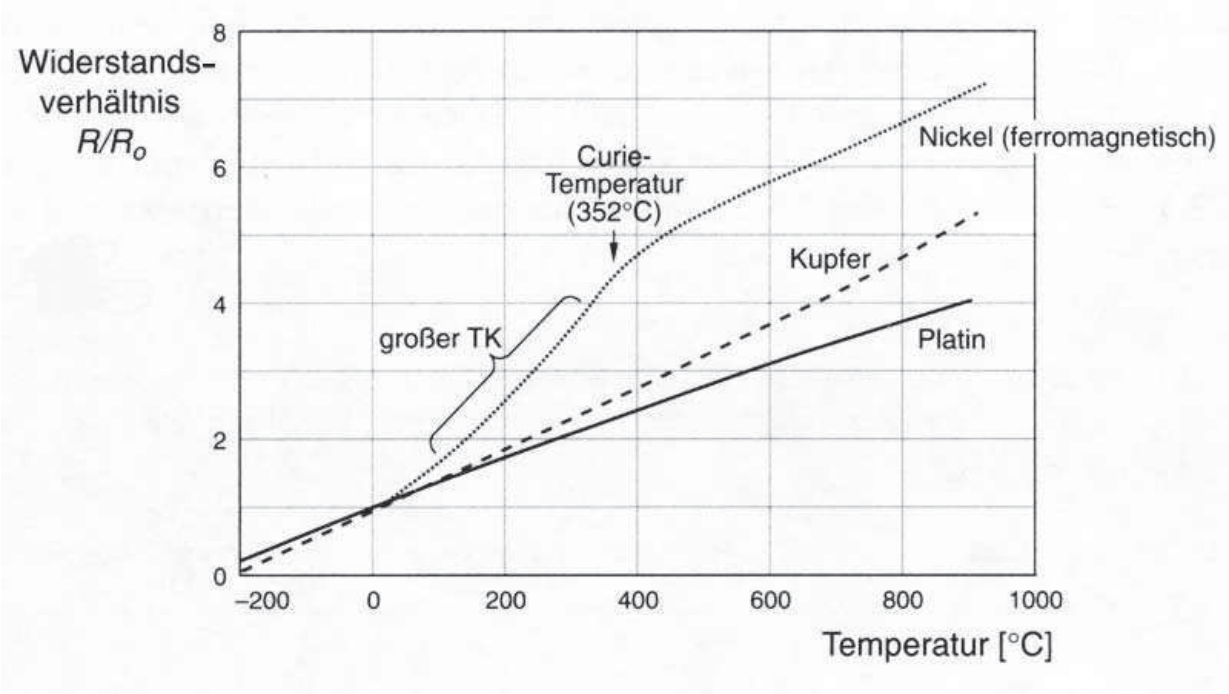


Bild 2.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Platin, Kupfer und Nickel [2]

Platin-Temperatursensoren gibt es in verschiedenen Ausführungsformen, die unterschiedliche Vor- und Nachteile besitzen, wie in Bild 2.5 dargestellt. Eine grundsätzliche Fehlerquelle vieler Sensoren tritt bei Temperatursensoren, die naturgemäß großen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind, besonders hervor: mechanische Verformungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von Sensormaterial und Sensorträger (Substrat). Dies führt zu reversiblen (elastische Verformung) oder irreversiblen (plastische Verformung) Effekten. Deshalb sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient beider Materialien gut angepasst sein.

Da Platin sehr teuer ist (ca. 20 000 EUR/kg), werden Pt-Widerstandssensoren neben den bereits dargestellten Ausführungsformen auch in Dünnschichttechnik hergestellt. Eine Dünnschicht von 0.5 bis 2 µm Dicke wird als mäanderförmige Widerstandsbahn auf ein Substrat

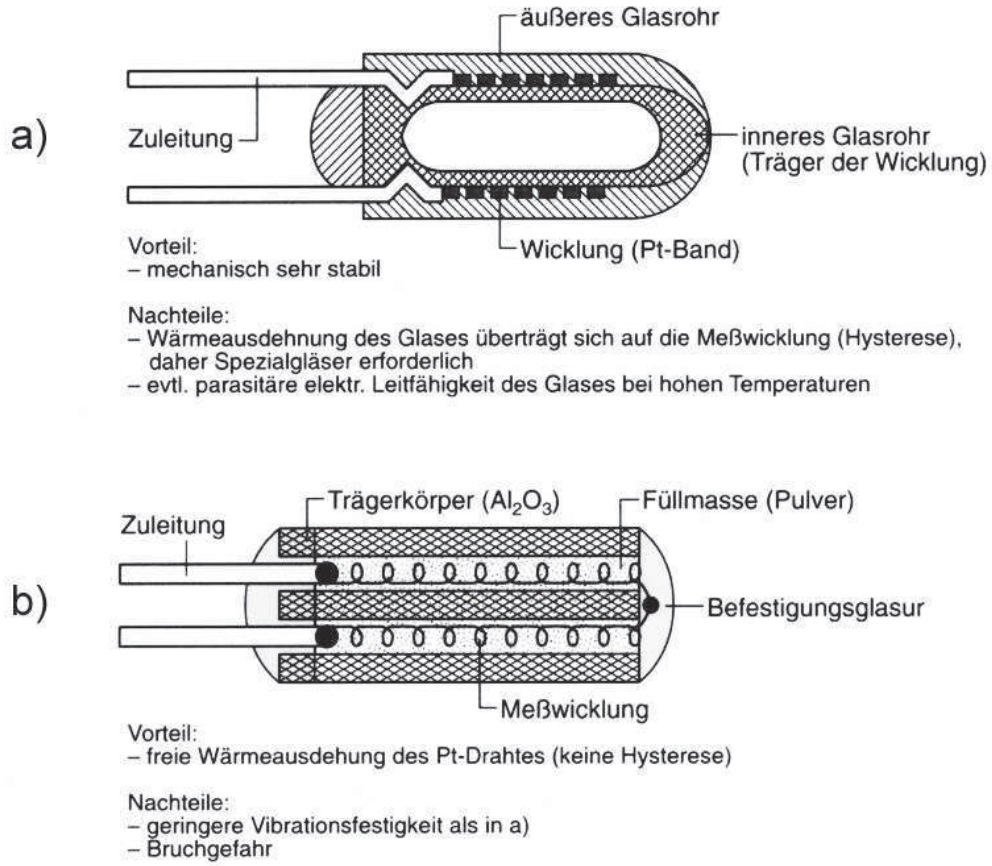


Bild 2.5: Ausführungsformen von Pt-Temperatursensoren mit entsprechenden Vor- und Nachteilen [2]

a) aufgewickeltes Pt-Band auf Glas, in Glasgehäuse eingeschmolzen

b) in Keramikgehäuse eingelagerte Drahtwendel

(meist Al_2O_3) aufgedampft oder aufgesputtert (Bild 2.6). Diese Sensorbauform ist wesentlich kostengünstiger, hat jedoch den Nachteil, dass es teilweise zu Wechselwirkungen zwischen Substrat und Dünnschicht kommt.

In Bild 2.7 werden die Abweichungen von Pt-100 Temperatursensoren (Nennwiderstand 100 Ω bei 0 °C) von den Normwerten nach DIN IEC 751 abhängig vom Herstellungsverfahren dargestellt. Die Ausführung im Keramikgehäuse zeigt die geringsten Abweichungen, da sich das Platin bei dieser Bauform unabhängig vom Substrat ausdehnen kann. Alternativ kann für eingeschränkte Ansprüche Nickel, welches in kostengünstiger Dickschichttechnik aufgebracht wird und durch Lasertrimmen auf einen Nennwiderstand eingestellt wird, als Material verwendet werden.

In Bild 2.8 ist das Datenblatt eines Pt-100 Temperatursensors der Firma HERAEUS wiedergegeben. Neben Pt-100 Temperatursensoren gibt es auch Pt-500 und Pt-1000. Diese haben

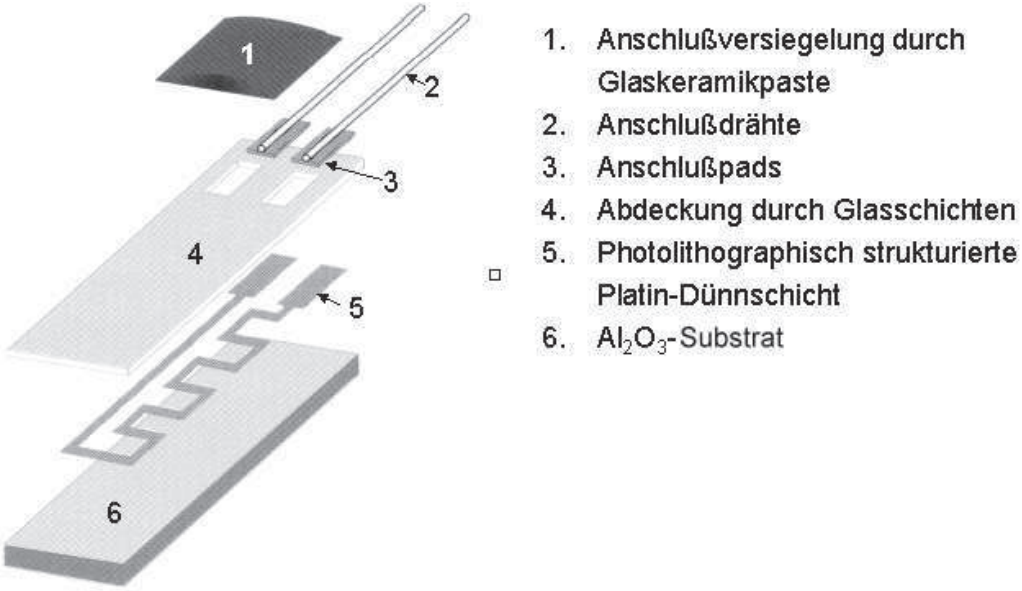


Bild 2.6: Aufbau eines Pt-Temperatursensors in Dünnschichttechnik

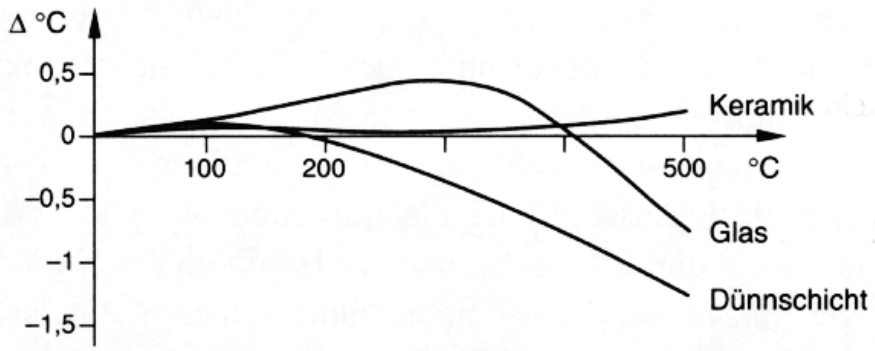


Bild 2.7: Abweichungen von Pt-100 Temperatursensoren gegen DIN IEC 751 für verschiedene Herstellungstechniken [2]

den Vorteil einer höheren Empfindlichkeit und geringeren Materialverbrauchs. Nachteil ist jedoch die höhere Selbstaufheizung durch den Messstrom I_m

$$P_V = I_m^2 R = \frac{1}{R_{th}}(T - T_u) = G_{th}(T - T_u) \tag{2.12}$$

P_V: Verlustleistung
I_m: Messstrom
R_{th}: Wärmewiderstand
T_u: Umgebungstemperatur
G_{th}: Wärmeleitwert

Der Wärmeleitwert G_{th} (Watt pro Kelvin) beschreibt die Fähigkeit des Sensorgehäuses, die Verlustwärme nach außen abzuführen.

Spezifikation:	DIN EN 60571
Temperaturbereich (Dauerbetrieb)	-7°C bis +500°C
Temperaturkoeffizient:	Tk = 3850 ppm/K
Langzeitstabilität:	Max. R_0-Drift 0,04% nach 1000h bei 500°C
Erschütterungsfestigkeit:	Min. 40g Beschleunigung bei 10 bis 2000Hz (Montagelage)
Umgebungsbedingungen:	Ungeschützt nur in trockener Umgebung einsetzbar
Isolationswiderstand:	>10MΩ bei 20°C; > 1MΩ bei 500°C
Selbsterwärmung:	0,2K/mW bei 0°C
Ansprechzeit:	Bewegtes Wasser (v = 0,4m/s) $t_{0,5}$= 0,3s; $t_{0,9}$= 0,8s Luftstrom (v = 1m/s): $t_{0,5}$= 3,0s; $t_{0,9}$= 9,0s
Meßstrom:	100Ω: 0,1 bis 0,3mA

Bild 2.8: Datenblatt eines Pt-100 [8]

Der maximal zulässige Messstrom für einen Temperaturfehler $\Delta T = T - T_u$ liegt somit bei

$$I_m = \sqrt{\frac{G_{th}\Delta T}{R}} \tag{2.13}$$

2.2.2 Halbleiter

Das Temperaturverhalten von Halbleitern unterscheidet sich grundlegend von dem von Metallen. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit ist nichtlinear und stark vom Temperaturbereich abhängig (Bild 2.9). Zur Vereinfachung werden die weiteren Ausführungen anhand eines n-Halbleiters erklärt, gelten aber natürlich ebenso für p-Halbleiter.

Die Ladungsträgerdichte besitzt im Bereich sehr niedriger Temperaturen (weit unter 0 °C) – Bereich der Störstellenreserve – einen relativ großen positiven TK, der durch die thermische Aktivierung von Ladungsträgern in Störstellenniveaus hinein oder heraus entsteht (Bild 2.10).

$$n \propto \exp\left(-\frac{\Delta W_D}{2kT}\right) \tag{2.14}$$

Im mittleren Temperaturbereich bis ca. 200 °C – Sättigungsbereich – ist die Ladungsträgerdichte nahezu konstant, d. h. der TK ist null, da alle flachen Störstellenzustände ionisiert sind und die intrinsische Leitfähigkeit noch keine Rolle spielt. Bei höheren Temperaturen

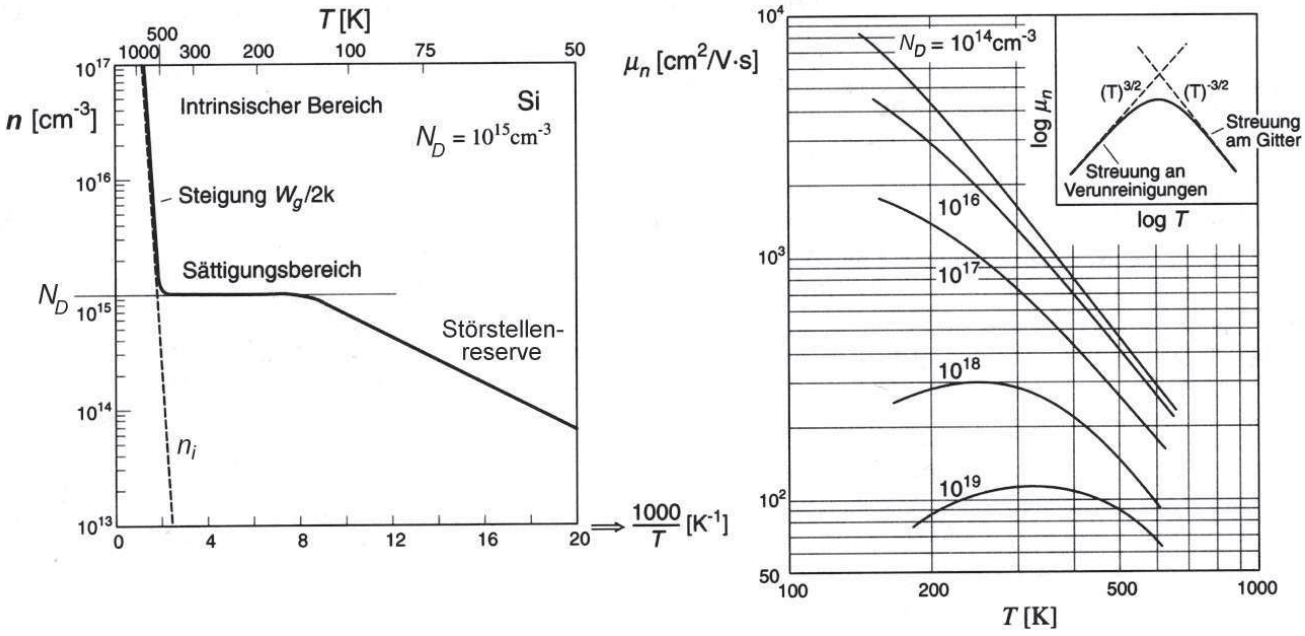
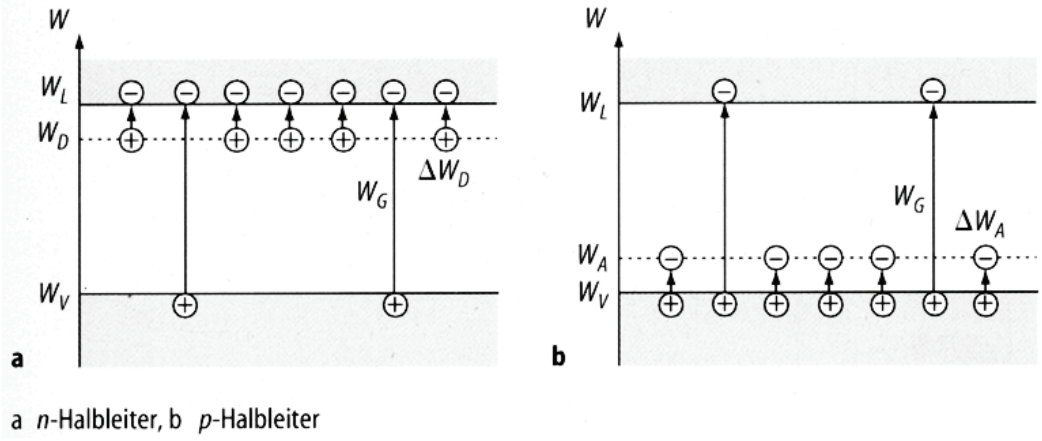


Bild 2.9: Temperaturabhängigkeit der Elektronendichte (links) und der Beweglichkeit (rechts) eines n-Halbleiters [2]



a *n*-Halbleiter, b *p*-Halbleiter

Bild 2.10: Bandschema eines Halbleiters

kommen wir in den Eigenleitungsbereich und der positive TK nimmt stark zu

$$n_i \propto \exp\left(-\frac{\Delta W_g}{2kT}\right) \tag{2.15}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit (Bild 2.9 rechts) ist stark abhängig von der Dotierungskonzentration N_D. Bei hohen Temperaturen dominieren Streuungen an Phononen, der TK ist negativ und fällt mit $T^{-3/2}$. Wohingegen bei niedrigen Temperaturen die Beweglichkeit einen positiven TK besitzt, der proportional $T^{3/2}$ ist.

Der Anwendungsbereich der meisten Temperatursensoren von ca. -50 °C bis 200 °C fällt in den Sättigungsbereich, so dass aufgrund der konstanten Ladungsträgerkonzentration die

Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands durch die Beweglichkeit bestimmt wird. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration von Verunreinigungen und Gitterfehlern bei

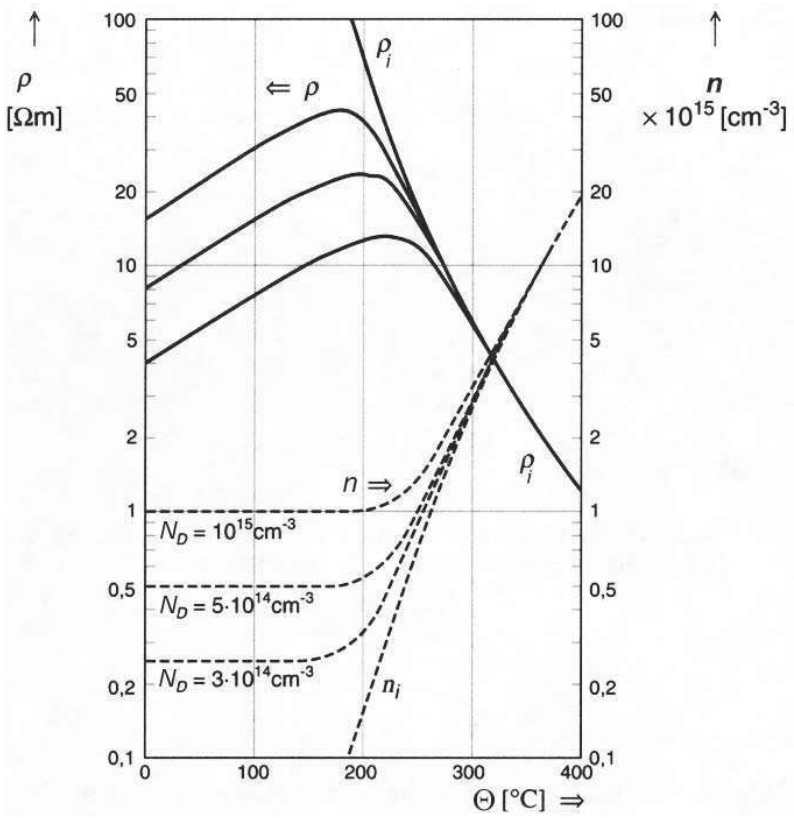


Bild 2.11: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ϱ und der Elektronendichte n eines n-Halbleiters (abhängig von der Donatordichte N_D und der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i) [2]

der Herstellung niedrig gehalten werden muss, um deren Einfluss auf die Beweglichkeit zu vermindern, da der TK sowieso schon relativ klein ist. Des Weiteren erfordert die Herstellung engtolerierter Temperatursensoren eine sehr präzise Kontrolle der Dotierungskonzentration, da die Größe des spezifischen Widerstands von der Dotierungskonzentration abhängt. Diese ist sehr niedrig ($\ll 10^{-3}$ at%), wenn der Halbleiter nicht zu niederohmig sein soll. Jedoch ist der heutige Stand der Halbleitertechnik und besonders für den Werkstoff Silizium derart fortgeschritten, dass die obengenannten Bedingungen problemlos erfüllt werden können. Der Widerstandswert und der TK_ϱ können sehr genau über die Dotierung eingestellt werden (Bild 2.11).

Im Prinzip könnte man einen Siliziumquader auf gegenüberliegenden Flächen kontaktieren und als Sensor verwenden. Jedoch kann die geometrische Abmessung dieses Quaders schlecht reproduziert werden, so dass es große Fertigungsstreuungen geben würde. Deshalb wird ein Sensor mit *spreading-resistance-Aufbau* bevorzugt (Bild 2.12a), der in Stan-

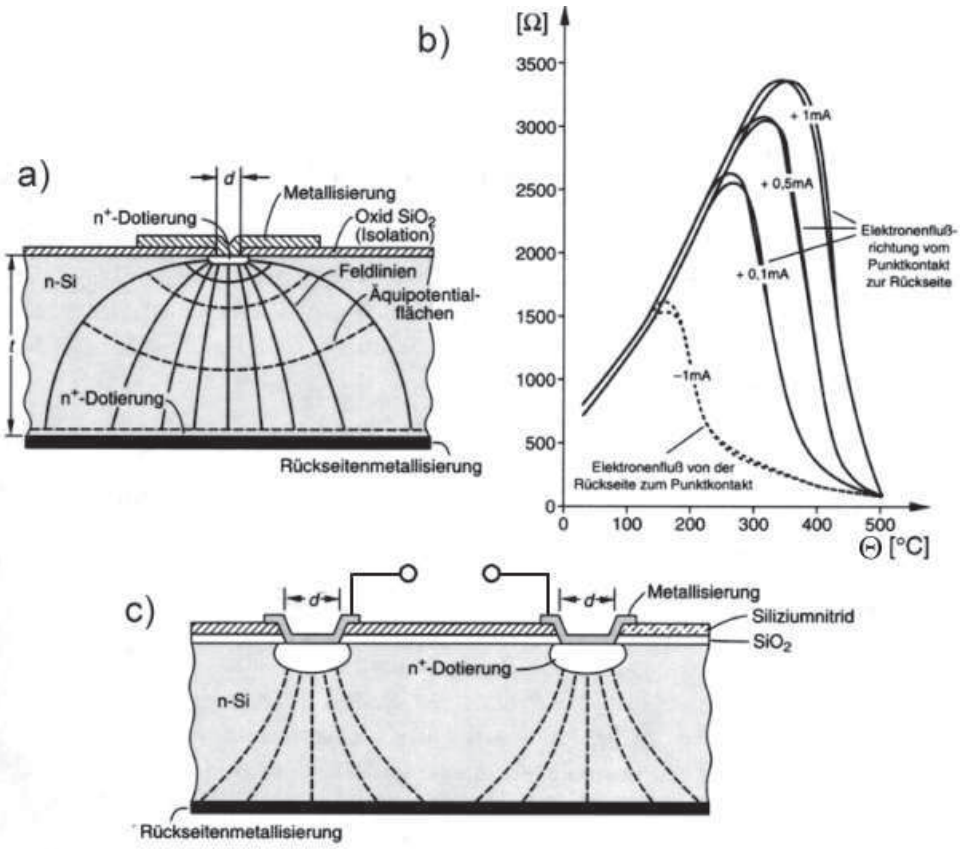


Bild 2.12: Spreading-Resistance-Sensor [2]

a) unsymmetrischer Spreading-Resistance-Aufbau

b) Kennlinie eines Sensors mit Aufbau wie in a)

c) symmetrischer Spreading-Resistance-Aufbau

dardplanartechnik gefertigt wird und dessen Widerstand durch eine photolithographisch erzeugte und damit sehr gut reproduzierbare Kontaktöffnung der Breite d bestimmt wird.
Die Feldstärkeverteilung ist radialsymmetrisch

$$E(R) = \frac{\varrho I}{2\pi R^2} \tag{2.16}$$

Integration über den Radius ergibt für den Spannungsabfall ΔU

$$\begin{aligned} \Delta U &= -\int_{d/2}^{t} \frac{\varrho I}{2\pi R^2}\, dR \\ &= \frac{\varrho I}{2\pi}\left[\frac{1}{d/2} - \frac{1}{t}\right] \end{aligned} \tag{2.17}$$

$$R = \frac{\varrho}{2\pi}\left[\frac{1}{d/2} - \frac{1}{t}\right] \approx \frac{\varrho}{\pi d} \tag{2.18}$$

Die Streuung der Kristalldicke t ist somit unerheblich.
Praktische Werte sind: ϱ(25 °C)=6.5 Ωcm, d=20 µm, t=250 µm, so dass sich ein Widerstand

von 1 kΩ bei Raumtemperatur ergibt.
Jedoch führt die unsymmetrische Ausführung zu einer polungsabhängigen Kennlinie (Bild 2.12b), da bei höheren Temperaturen die durch Eigenleitung erzeugten Löcher nur schwer in den hochdotierten Punktkontakt abfließen können. Um eine Kennzeichnung der Kontakte zu vermeiden, wird ein symmetrischer Aufbau gewählt, der im Prinzip einer Reihenschaltung entspricht, so dass sich ein Widerstand von 2 kΩ ergibt.

Infineon technologies

KT- and KTY-Series Temperature Sensors

Absolute Maximum Ratings

Parameter	Symbol	KT 1x0 KTY 1x-x	KT 2x0 KTY 2x-x	Unit
Maximum operating voltage [1] $T_A \leq 25$ °C, $t \leq 10$ ms	V_{opmax}	25		V
Maximum operating current	I_{opmax}	5	7	mA
Peak operating current $T_A \leq 25$ °C, $t \leq 10$ ms	I_{opp}	7	10	mA
Operating temperature range	T_{op}	– 50 … + 150		°C
Storage temperature range	T_{stg}	– 50 … + 150		°C

[1] ESD Class 1. When the temperature sensor is operated with long supply leads, it should be protected through the parallel connection of a > 10 nF capacitor to prevent damage to the sensor through induced voltage peaks.

Electrical Characteristics
I_{op} = 1 mA

Thermal Time Constant (τ); (63% of ΔT)	$\tau_{air\ (typ.)}$	$\tau_{oil\ (typ.)}$	Unit
KT 100, KTY 10-x	40	4	s
KT 110, KT 210, KTY 11-x, KTY 21-x	11	1.5	
KT 130, KT 230, KTY 13-x, KTY 23-x	7	1	
KTY 16-6	40	4	
KTY 19-6M/Z	40	4	

Bild 2.13: Datenblatt eines Spreading-Resistance-Temperatursensors [12]

Der große Vorteil von Silizium-Temperatursensoren ist die Nutzung der hochentwickelten Halbleitertechnologie, die es ermöglicht, preisgünstige und kleine Sensoren herzustellen. Jedoch gibt es Probleme wegen der Querempfindlichkeit gegenüber mechanischen Spannungen, die wegen des piezoresistiven Effekts (siehe Kap. 7.2) zu Störeinflüssen führen und die Langzeitstabilität senken. Des Weiteren sind Siliziumsensoren nicht trimmbar, da sie Volumenbauelemente sind, so dass Fertigungsstreuungen durch Gruppensortierungen ausgeglichen werden müssen. Zwar kann dieser Nachteil durch Aufbringen eines Metallwiderstandnetzwerkes neben dem Sensor, welches lasergetrimmt werden kann, kompensiert werden, doch steigert dies die Kosten für einen Sensor. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des TK erhält man eine nichtlineare Kennlinie, die in einem eingeschränkten Temperaturbereich durch Parallel- oder Serienschaltung eines ohmschen Widerstands linearisiert

werden kann.
Siliziumsensoren können ebenfalls in Dünnschichttechnik mit einer polykristallinen Dünnschicht (Polysilizium) hergestellt werden, deren Eigenschaften erheblich von einkristallinem Silizium abweichen.

2.2.3 Keramische Oxide

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist bei vielen keramischen Oxiden vergleichbar zu der von Halbleitern. Wird der spezifische Widerstand durch die Beweglichkeit bestimmt, so resultiert dies in einem positiven Widerstands-TK, wohingegen ein von der Ladungsträgerdichte dominierter spezifischer Widerstand einen negativen TK besitzt (Bild 2.14). Ein Vorteil der keramischen Werkstoffe ist, dass durch Dotierung oder Herstellung von Mischkristallen der TK kontinuierlich variiert werden kann.

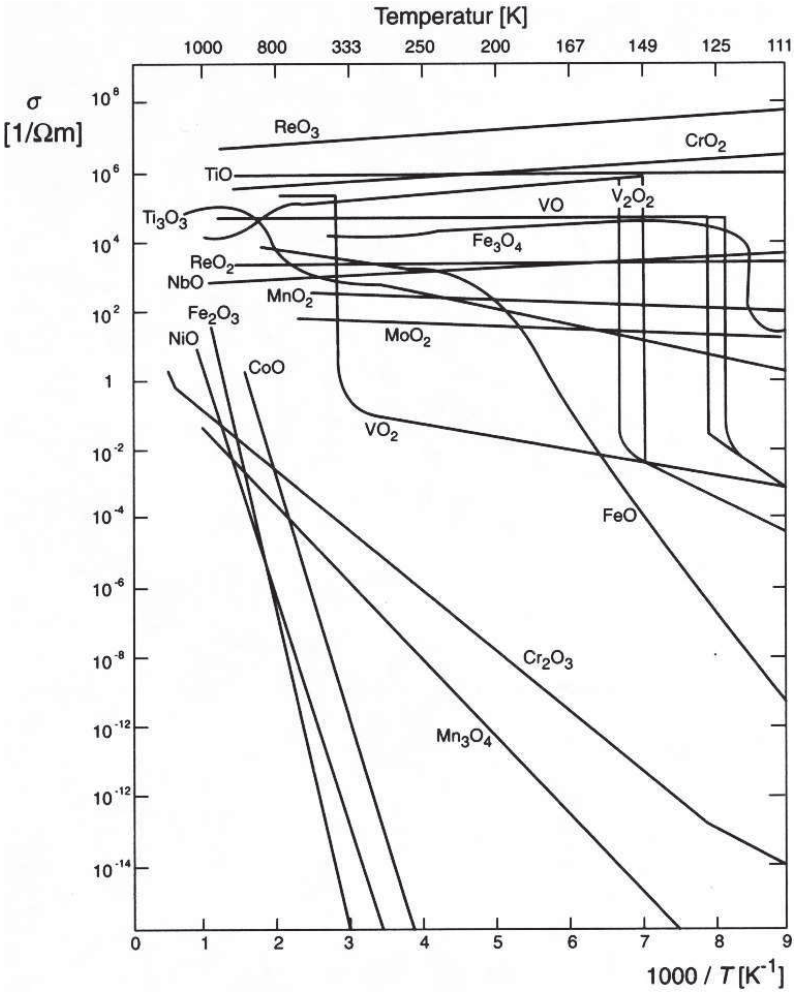


Bild 2.14: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einiger keramischer Oxide [2]

2.2.3.1 Thermistoren (NTC)

In vielen halbleitenden Metalloxiden verhalten sich die Elektronen nicht wie Teilchen eines Elektronengases (daraus resultiert Bänderstruktur in Metallen und Halbleitern), sondern unterliegen einem Diffusionsmechanismus (*Polaronen*).
Beim Elektronengas wird der Stromfluss bei Anliegen eines elektrischen Feldes dadurch begrenzt, dass die Elektronen nur zwischen zwei Stößen beschleunigen können, denn bei jedem Stoß geben sie den Großteil ihrer kinetischen Energie ab, so dass die Beschleunigung von vorn anfängt („Gedächtnis löschende Stöße“). Die resultierende Driftgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Mittelwert der Geschwindigkeit in Feldrichtung zwischen zwei Stößen, die von der Elektronendichte abhängt.
Bei keramischen Werkstoffen sind die Elektronen stark an die Atome gebunden, so dass die Wahrscheinlichkeit für Elektronenstöße stark vermindert ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Übergang von einem gebundenen Zustand über eine Energiebarriere der Höhe W_{diff} in einen benachbarten, energetisch äquivalenten gebundenen Zustand (Bild 2.15). Dies ist vergleichbar mit der thermisch aktivierten Diffusion von Leerstellen im Fest-

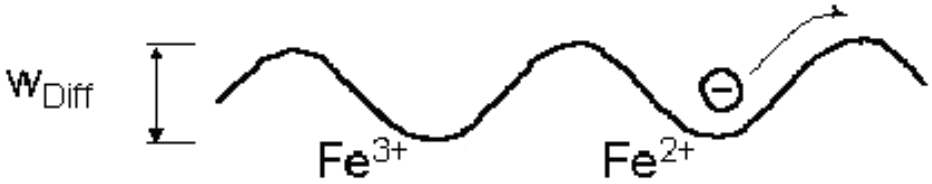


Bild 2.15: Hopping-Mechanismus

körper. Für den Diffusionskoeffizient D gilt dann die Beziehung

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{W_{diff}}{kT}\right) \tag{2.19}$$

Die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors D_0, der von einer Vielzahl von Größen wie Teilchengeschwindigkeit, Entropie etc. abhängt, ist vernachlässigbar gegenüber dem Exponentialterm. Die Aktivierungsenergie W_{diff} liegt im Bereich 0.1 bis 0.6 eV. Über die Einstein-Beziehung

$$\mu = \frac{eD}{kT} \tag{2.20}$$

und Gl. 2.19 erhält man dann für die Beweglichkeit

$$\mu(T) = \frac{e}{kT} D_0 \exp\left(-\frac{W_{diff}}{kT}\right) \tag{2.21}$$

Dies bedeutet, dass die Beweglichkeit stark mit der Temperatur zunimmt und somit bei konstanter Ladungsträgerdichte eine Abnahme des spezifischen Widerstands mit der Tempera-

tur zu verzeichnen ist. Daher der Name *NTC* oder auch *Heißleiter*.
Eine wichtige Gruppe von Keramiken für NTC-Temperatursensoren sind die *Spinelle*, d. h. Ionenkristalle mit der Zusammensetzung $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$. Die großen X-Anionen (meist Sauerstoffionen) bestimmen den Aufbau des Gitters und die kleineren Kationen A und B werden auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Bei den meisten Spinellen sind die Elektronen sehr fest gebunden, so dass die Aktivierungsenergie hohe Werte hat und erst bei sehr hohen Temperaturen eine signifikante elektrische Leitfähigkeit auftritt. Jedoch bildet *Magnetit* $FeO \cdot Fe_2O_3 = Fe_3O_4$ eine wichtige Ausnahme, da die Eisenatome sowohl zweifach wie auch dreifach positiv geladen vorliegen. Liegen ein zweifach geladenes Ion und ein dreifach geladenes Ion nebeneinander, so kann ein Elektronenübergang („polaron hopping“) gemäß

$$Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{2+} \tag{2.22}$$

stattfinden. Solche Elektronenübergänge mit *Valenzaustausch* (charge transfer) haben eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie, so dass die Beweglichkeit und somit die Leitfähigkeit relativ hohe Werte annehmen können (vgl. Bild 2.14). Dennoch liegt die Beweglichkeit mit Werten von 10^{-5} bis 10^{-1} cm^2/Vs weit unterhalb der von Metallen und Halbleitern. Durch Beimischen schlecht oder nichtleitender Keramiken können die Leitfähigkeit und der TK_R variiert werden (Bild 2.16). Mit Gl. 2.21 und dem charakteristischen B-Wert

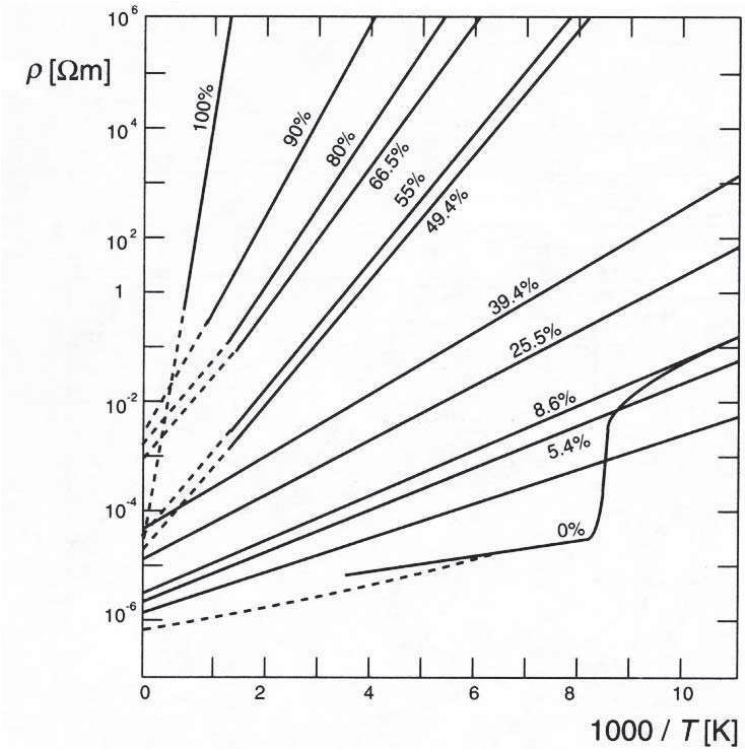


Bild 2.16: spezifischer Widerstand von Magnetit Fe_3O_4 mit unterschiedlichen Beimengungen von $MgCr_2O_4$ [2]

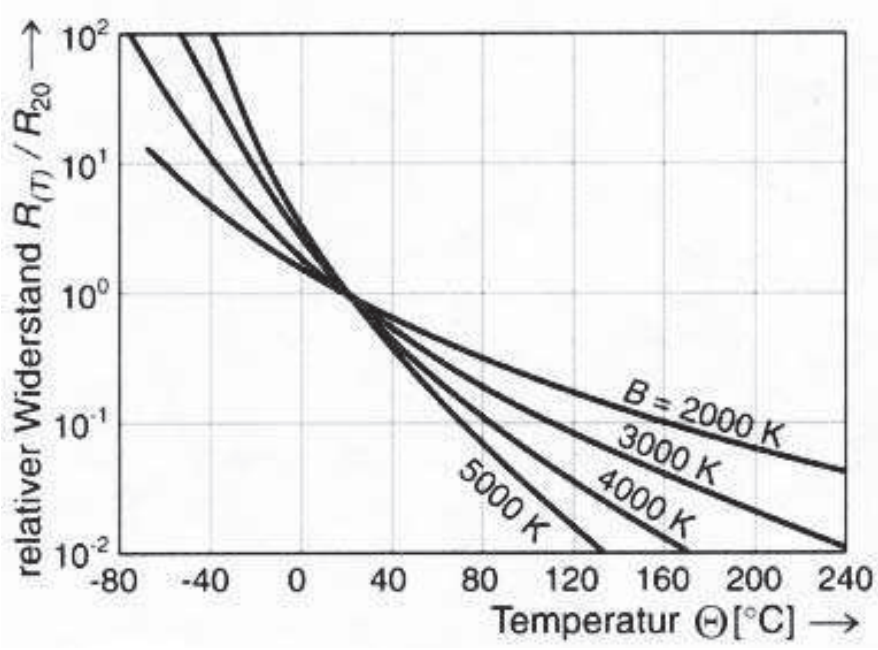


Bild 2.17: Kennlinie eines NTC-Temperatursensors mit verschiedenen B-Werten [2]

($B = W_{diff}/k$) hat die Temperaturabhängigkeit des Widerstands folgende Form

$$R(T) = Ae^{B/T} \tag{2.23}$$

Häufig wird die Kennlinie auf eine Referenztemperatur T_0 bezogen (Bild 2.17)

$$R(T) = R_0 \exp\left[B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \tag{2.24}$$

Die Temperaturabhängigkeit von A ist vernachlässigbar.
NTC-Widerstände werden in der Regel mittels Sinterverfahren hergestellt (Bild 2.18). Diese Technik hat den Vorteil der großen Formenvielfalt, und die Befestigung und Kontaktierung der Anschlussdrähte kann in den Sinterprozess einbezogen werden. Diese Hochtemperaturkontakte sind günstiger als übliche Bondtechniken und zuverlässiger bei hohen Temperaturen. Des Weiteren sind das Gewicht und das Volumen gering, so dass die Sensoren eine geringe Wärmekapazität besitzen und somit sehr gut für die Messung schneller Temperaturänderungen geeignet sind. Jedoch ist bei keramischen Sensoren die Fertigungsstreuung nicht vernachlässigbar, da zum einen der Kontaminationsgehalt im Sinterwerkstoff schwer kontrollierbar ist und sich die Zusammensetzung und Struktur der Keramiken bei hohen Temperaturen mit der Zeit verändern können.
Ausgehend von Gl. 2.24 ergibt sich bei fertigungsbedingter Variation von R_0 und B für die

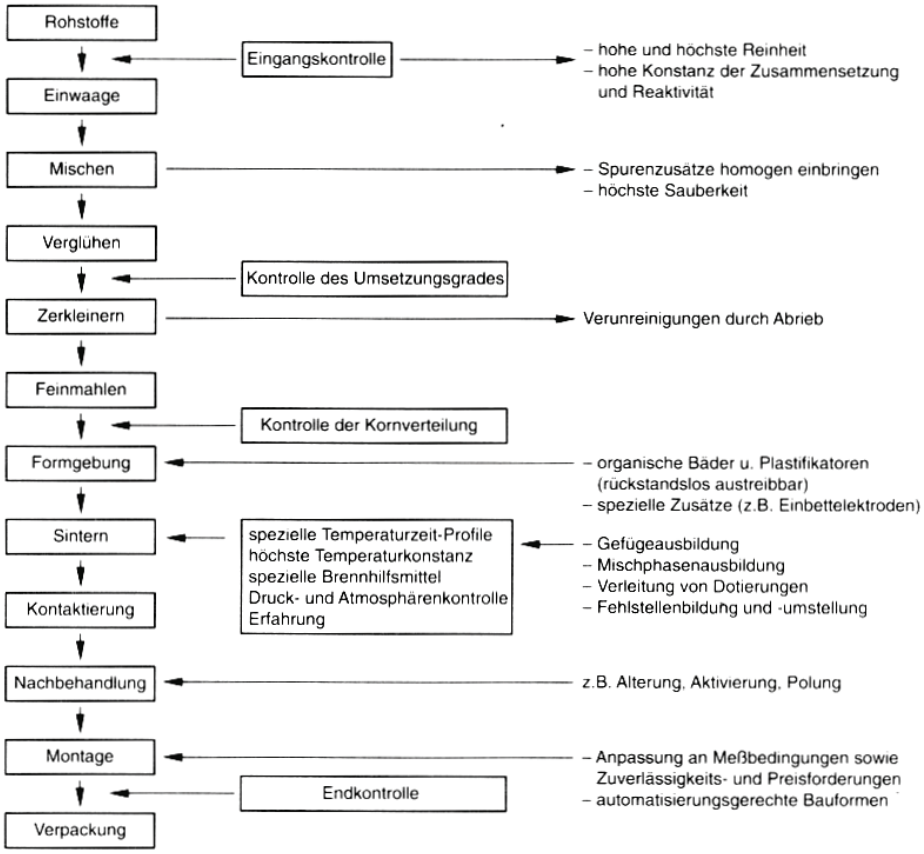


Bild 2.18: Fertigungsverfahren für keramische Sensoren [2]

relative Streuung $\Delta R/R$

$$\ln R(T) = \ln R_0 + \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) B \tag{2.25}$$

$$\Delta \ln R(T) = \frac{\Delta R(T)}{R(T)} = \frac{\Delta R_0}{R_0} + \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \Delta B \tag{2.26}$$

Aus Gl. 2.25 folgt:

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = \frac{1}{B} \ln \frac{R(T)}{R_0} \tag{2.27}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta R(T)}{R(T)} = \frac{\Delta R_0}{R_0} + \frac{\Delta B}{B} \ln \frac{R(T)}{R_0} \tag{2.28}$$

NTC-Widerstände zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

- hohe Empfindlichkeit $\alpha = -2 \ldots -6 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{K}^{-1}$ $\quad (\alpha_{\mathrm{Pt}} = 0.4 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{K}^{-1})$
- hoher Widerstand ($100\,\mathrm{k\Omega} \ldots 1\,\mathrm{M\Omega}$)
- kurze Ansprechzeit $< 1\,\mathrm{s}$
- niedriger Preis (Einsatz im Konsumgüterbereich)
- hohe Temperaturbeständigkeit

Die Nachteile sind:

- nichtlineare Kennlinie
- Genauigkeit: $\pm 5\,\%$ bei $25\,^{\circ}C$ (0.5 % bei Pt)
- Verunreinigungen beeinflussen Kennlinie (Fertigungsstreuung)

Die Linearisierung der nichtlinearen NTC-Kennlinie erfolgt wie beim Spreading-Resistance-Sensor.

Neben dem Einsatz als Temperatursensor können NTC-Widerstände aufgrund ihrer speziellen Eigenschaft der Widerstandserniedrigung bei Strom- bzw. Temperaturanstieg (Selbsterwärmung) anderweitig eingesetzt werden. Anwendungsmöglichkeiten sind u. a. Zeitverzögerungsglied (Bild 2.19), träge Spannungsstabilisierung und Anzeige einer Übertemperatur in einem bestimmten Bereich (Bild 2.20).

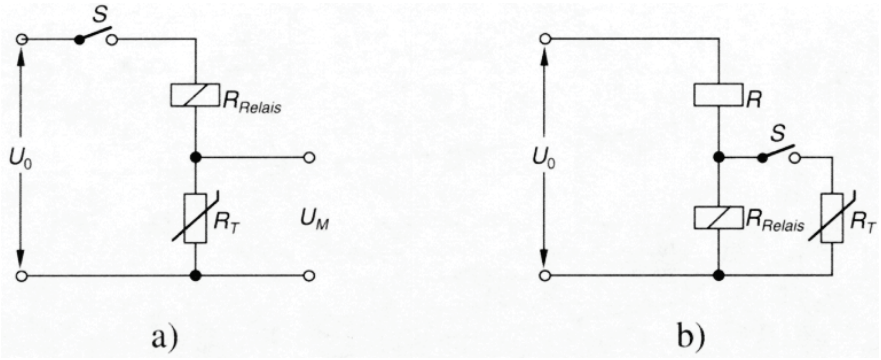


Bild 2.19: NTC-Widerstände als Zeitverzögerungsglied [2]

a) Nach Schließen des Schalters muss sich der NTC-Widerstand erst aufwärmen, bevor ein großer Strom durch das Relais fließen kann. Dadurch wird eine Stromüberhöhung beim Einschalten vermieden

b) Nach Schließen des Schalters fließt niedriger Strom über NTC-Widerstand, der nach Selbsterwärmung ansteigt, so dass das Relais ausschaltet

2.2.3.2 Keramische Kaltleiter (PTC)

Neben den NTC-Keramiken existiert eine spezielle Gruppe von Keramiken, die als *PTC-Widerstände* oder *Kaltleiter* bekannt sind. Meist besitzen diese Keramiken eine Perowskitstruktur wie z. B. Bariumtitanat ($Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$). Entscheidend für das PTC-Verhalten ist die *Ferroelektrizität* von Bariumtitanat (Bild 2.21). Zur Minimierung der freien Energie nimmt das Gitter eine asymmetrische Konfiguration ein (die Titanionen sind ein bisschen aus ihrer symmetrischen Position verschoben), dadurch kommt es zur Bildung von permanenten Dipolen. Die Polarisation — Dichte der Dipole — richtet sich unter Einfluss eines elektrischen

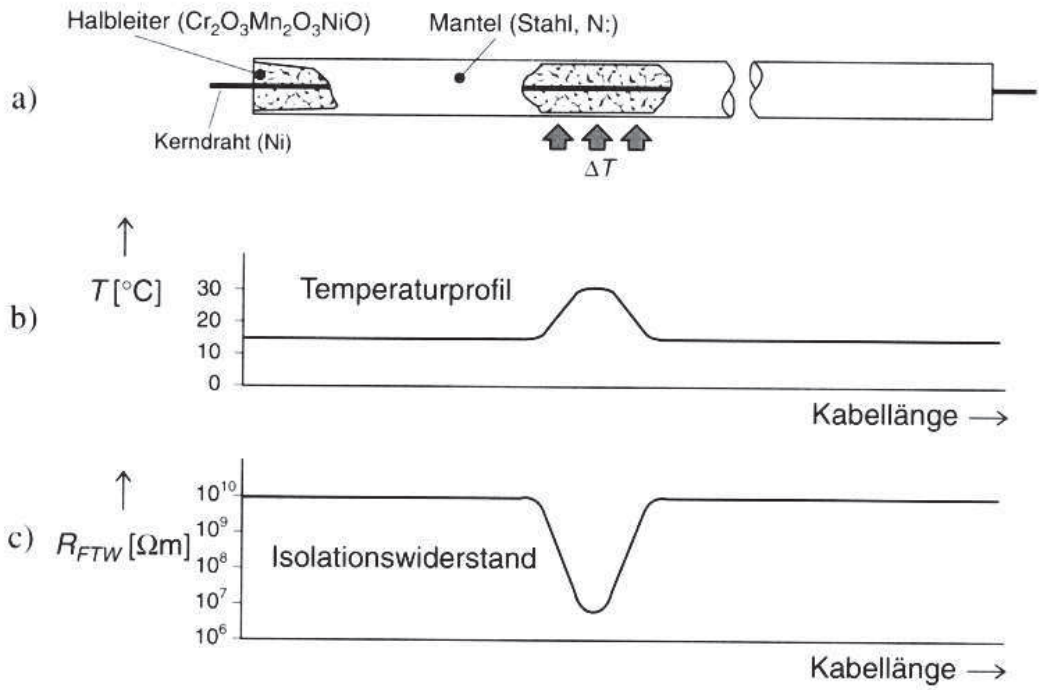


Bild 2.20: Aufbau eines Temperaturflächenwächters zur Detektion einer lokalen Übertemperatur als Koaxialkabel, dessen innere und äußere Leitung durch eine NTC-Keramik voneinander isoliert sind [2]

Feldes so aus, dass die freie Energie des Kristalls zusammen mit dem elektrischen Feld ein Minimum annimmt (Bild 2.22). Dies bedeutet, dass in einem polykristallinen Werkstoff mit geladenen Korngrenzen die durch die ferroelektrische Polarisation erzeugten Oberflächendipolladungen die Korngrenzladungen größtenteils abschirmen (Bild 2.23). Dadurch wird die Energiebarriere zwischen den n-leitenden Körnern und der akzeptorbehafteten Korngrenze (Metall-Leerstelle o. ä.) verkleinert und ein Ladungstransport über die Korngrenzen mittels Tunneln ist möglich (Schottky-Barriere). Steigt nun jedoch die Temperatur über die Curie-Temperatur, verschwindet die ferroelektrische Polarisation, das Material ist paraelektrisch. Dadurch können die Korngrenzladungen nur noch durch positiv ionisierte Donatoren kompensiert werden. Da jedoch deren Ladungsdichte gering ist, ist die Energiebarriere viel breiter als im ferroelektrischen Fall. Dadurch wird ein Tunneln erschwert und die Leitfähigkeit sinkt in einem engen Temperaturbereich um mehr als fünf Größenordnungen (Bild 2.24).
Da der Leitfähigkeitsmechanismus in PTC-Keramiken durch Dotierungsatome beeinflusst wird, kann über die Dotierung der spezifische Widerstand variiert werden ($\varrho \geq 0.1\,\Omega$cm). Ebenso kann die Curie-Temperatur durch Zusätze in einem weiten Bereich verändert werden (Bild 2.25).
Aufgrund des sehr großen TK (100. . . 200 %/K) in der Nähe von T_C sind dort sehr empfindliche Messungen möglich. Jedoch ist in diesem Bereich die Exemplarstreuung sehr groß, so

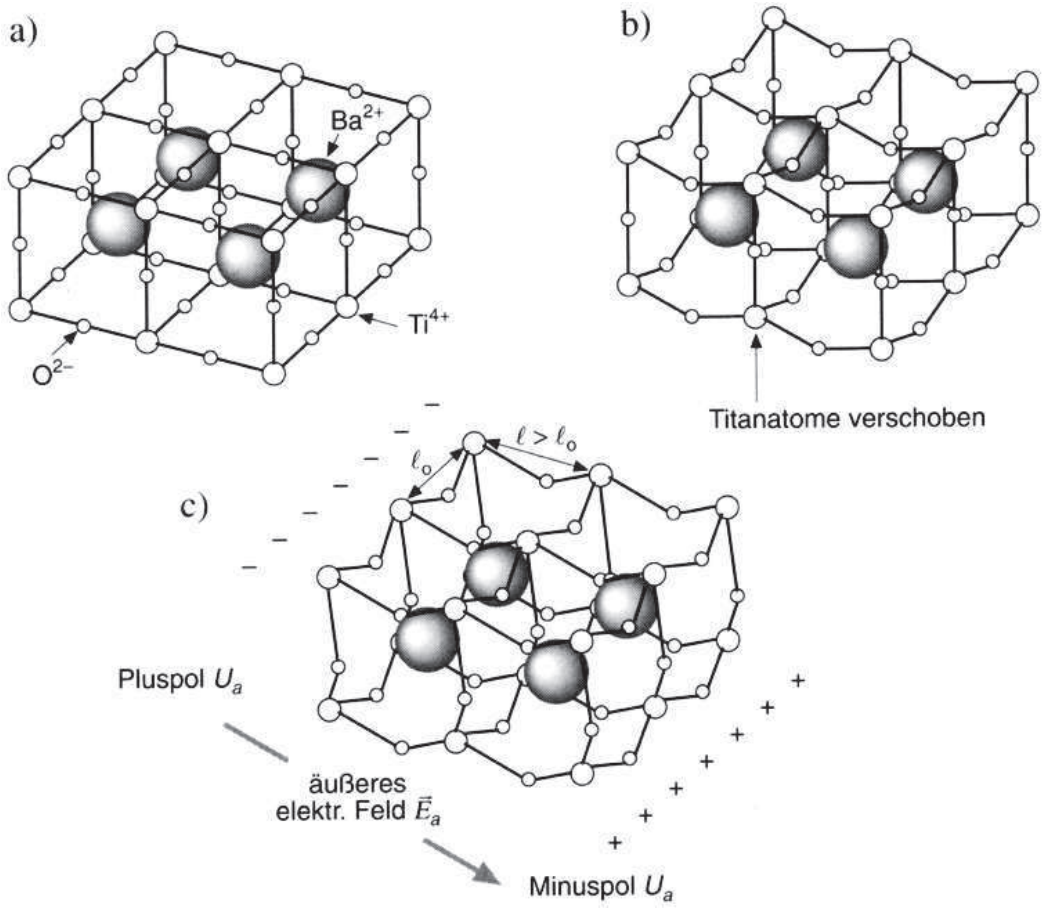


Bild 2.21: Ferroelektrizität in Bariumtitanat [2]

a) symmetrische Konfiguration ohne permanentes Dipolmoment

b) zur Minimierung der freien Energie sind Titanionen ein bisschen aus der symmetrischen Position verschoben, so dass permanente Dipole entstehen

c) Wechselwirkung der permanenten Dipole mit äußerem elektrischen Feld

dass eine individuelle Eichung notwendig ist.

PTC-Widerstände können auch als Überlastschutz eingesetzt werden, da bei Erhöhung des Stroms der PTC sich erwärmt und somit dessen Widerstand steigt, so dass der Strom wieder sinkt. Alternativ kann ein PTC an einer temperaturempfindlichen Stelle (z. B. Motorwicklung) befestigt werden, so dass Überhitzung zur Stromabschaltung führt.

Eine weitere Anwendung von PTC-Widerständen ist die Bestimmung von Masseströmen, d. h. Volumenströmen von Gasen oder Flüssigkeiten. Diese Heißfilm-Anemometer genannten Instrumente werden z. B. eingesetzt, um den Massestrom der angesaugten Luft im Ansaugtrakt eines Kraftfahrzeugs zu messen. In Bild 2.26 ist der prinzipielle Aufbau eines Heißfilm-Anemometers dargestellt. Der Wärmestrom, der von einer beheizten Platte (Widerstand R_S) an ein strömendes Medium abgegeben wird, hängt vom vorbeiströmenden

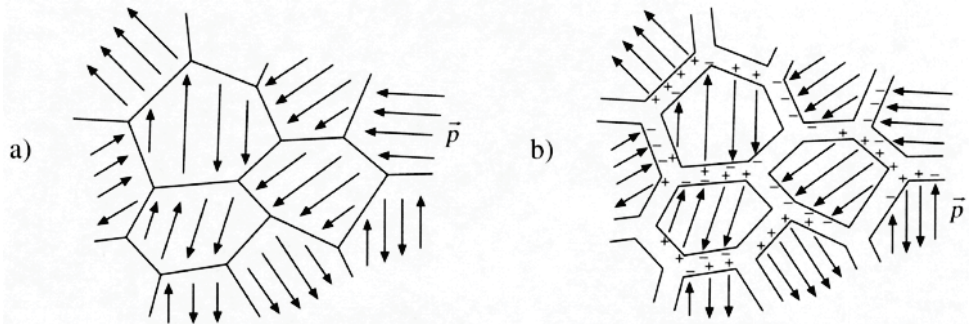


Bild 2.22: Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation in einem polykristallinen Material [2]

a) die Polarisation verschiedener Körner kompensiert sich weitgehend

b) bei Anwesenheit von Korngrenzladungen richtet sich die Polarisation so aus, dass Korngrenzladungen weitgehend kompensiert werden

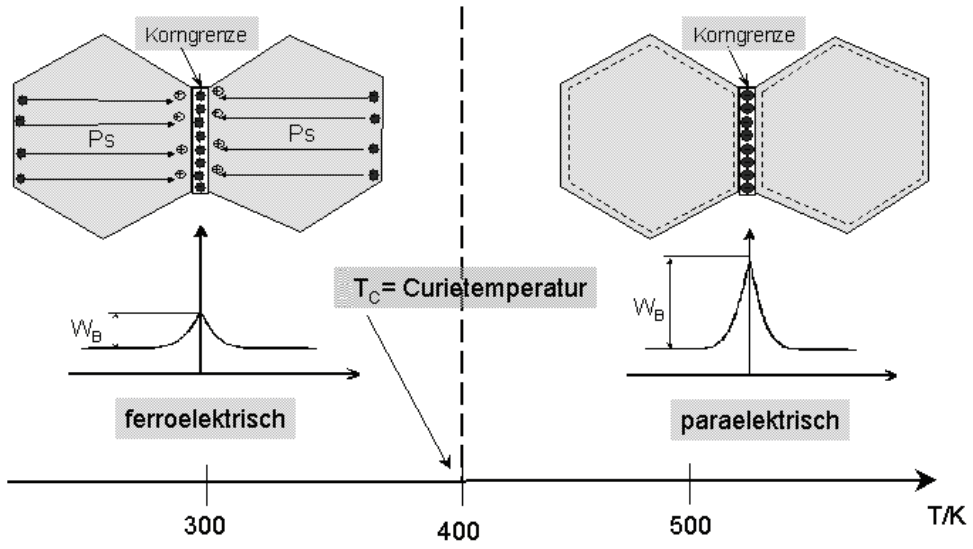


Bild 2.23: Spontane Polarisation in $BaTiO_3$

Unterhalb von T_C werden Korngrenzladungen durch die ferroelektrische Polarisation abgeschirmt, so dass die schmale Energiebarriere einfach durchtunnelt werden kann (links). Oberhalb von T_C verschwindet die Polarisation und die Energiebarriere wird breiter, so dass die Leitfähigkeit drastisch sinkt.

Massestrom $\dot{m}$ und der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Medium und Platte ab. Um die Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur zu kompensieren, wird eine Wheatstone'sche Brücke eingesetzt, die mittels eines Operationsverstärkers auf null abgeglichen wird. Die beiden temperaturabhängigen Widerstände R_T und R_S sind so dimensioniert (1:100), dass der Hauptteil des elektrischen Stroms über R_S fließt und diesen erwärmt. R_T hat somit die gleiche Temperatur wie das vorbeiströmende Medium. Im stationären Zustand entspricht die elektrisch zugeführte Leistung $P_{el} = U \cdot I$ der thermisch abgeführten Leistung $P_{th} = \alpha A \Delta T$,

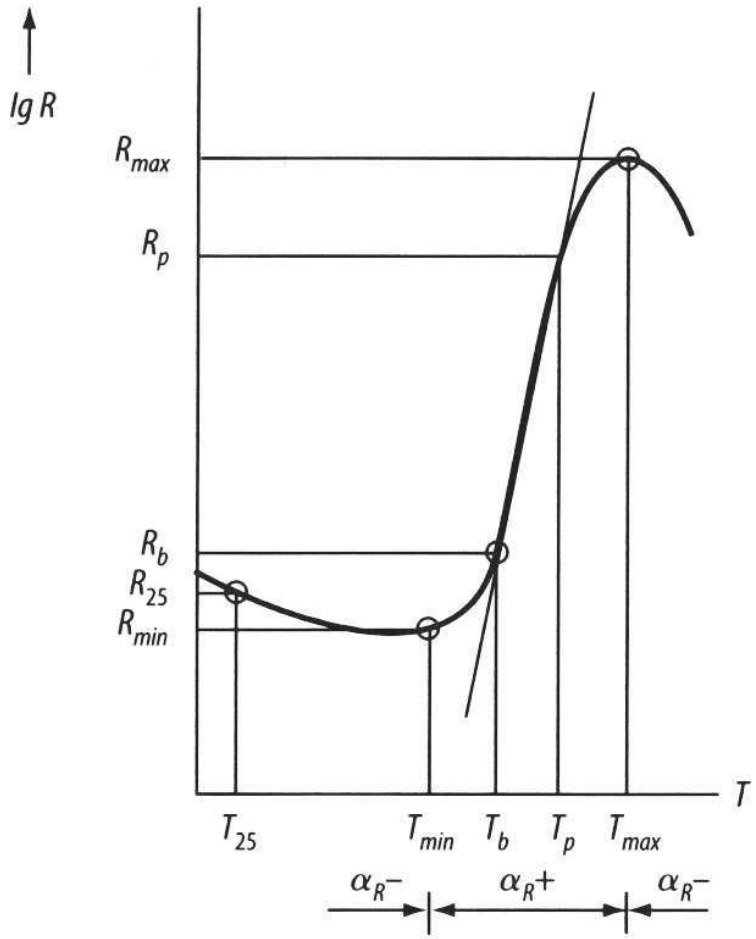


Bild 2.24: PTC-Kennlinie [3]

so dass für den Strom über den Kaltleiter R_S gilt

$$I = \frac{\alpha A(T_S - T_M)}{U} \tag{2.29}$$

A: Widerstandsfläche
α: Wärmeübertragungskoeffizient
T_S: Kaltleitertemperatur
T_M: Temperatur des Mediums

Daraus folgt, dass die relative Stromänderung näherungsweise gleich der relativen Änderung des Wärmeübertragungskoeffizienten ist

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \tag{2.30}$$

Der Wärmeübertragungskoeffizient α hängt von der Strömungsgeschwindigkeit v ab

$$\alpha \propto \sqrt{v} \tag{2.31}$$

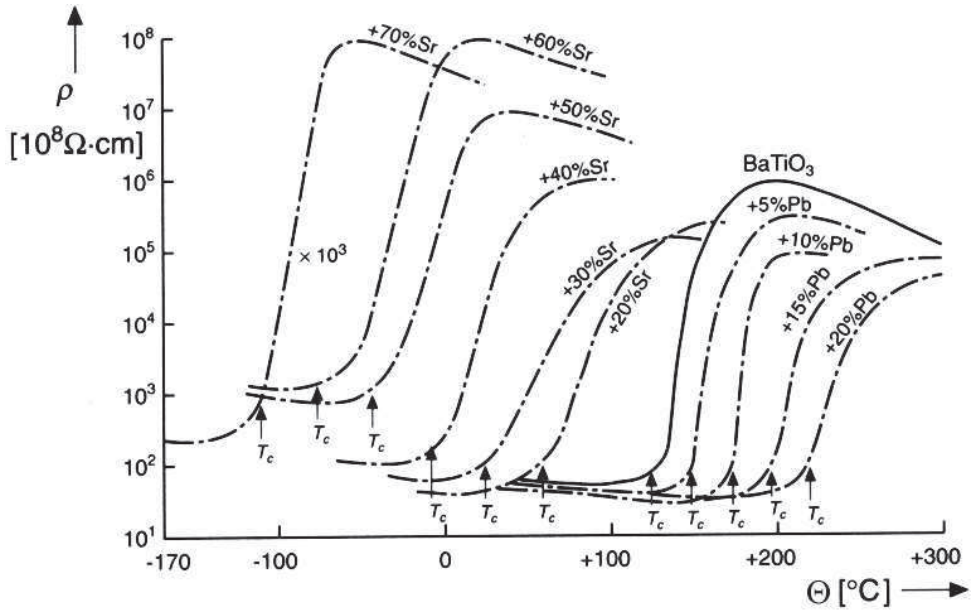


Bild 2.25: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Bariumtitanat [2]. Durch Zugabe von Strontium und Blei, die auf Bariumgitterplätzen eingebaut werden, kann T_C variiert werden

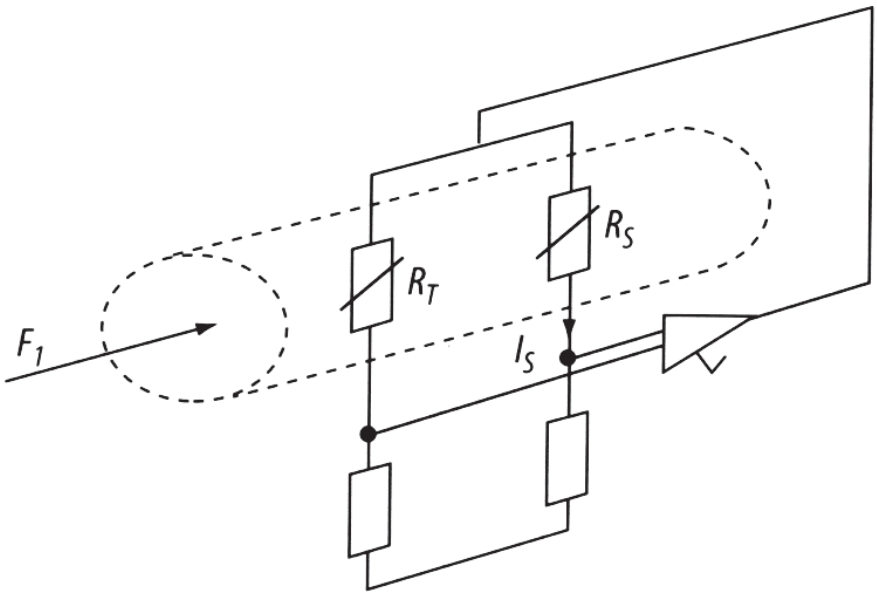


Bild 2.26: Heißfilm-Anemometer [3]

und damit auch vom Massestrom $\dot{m}$. Für eine detaillierte Ableitung des Zusammenhangs zwischen elektrischem Strom und Massestrom siehe [14].

Aufgrund des Widerstandanstiegs bei Temperaturerhöhung können PTC-Widerstände auch als selbstregelnde Heizelemente eingesetzt werden, deren Heizleistung mit steigender Temperatur abnimmt.

2.3 Pyroelektrische Sensoren

Ausnahmslos alle Substanzen zeigen elektrische Polarisation nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes (*Dielektrika*). Von den 32 Punktsymmetriekristallklassen besitzen wiederum 21 Klassen kein Inversionszentrum, d. h. sie haben eine oder mehrere polare Achsen und erhalten durch mechanische Deformation eine elektrische Polarisation (*Piezoelektrika*). Die Unterklasse der *Pyroelektrika* besteht aus 10 Kristallklassen. Diese besitzen nur eine polare Achse und sind ohne elektrisches Feld (d. h. spontan) polarisiert (Bild 2.27). Bei den *Ferroelektrika* kann die Richtung der spontanen Polarisation durch ein antiparalleles starkes elektrisches Feld umgeklappt werden [15].

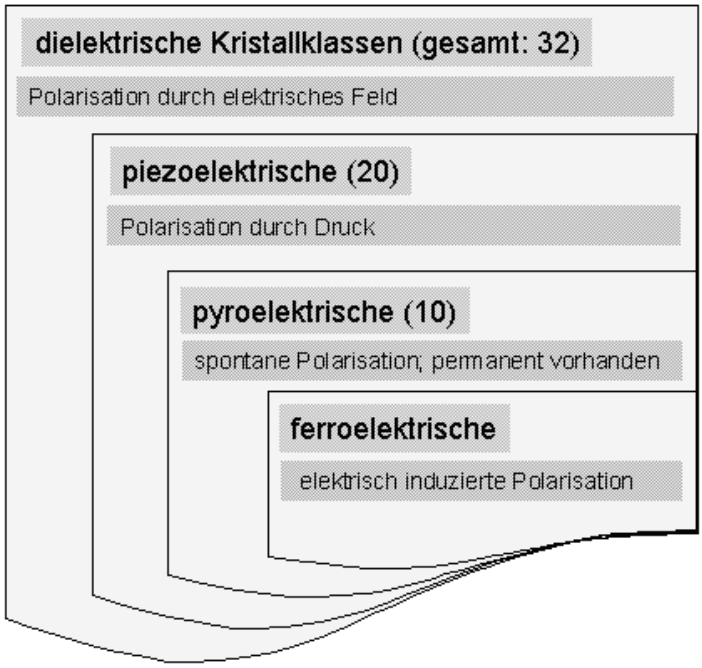


Bild 2.27: Unterteilung der Dielektrika in verschiedene Unterklassen

Bei den pyroelektrischen Sensoren nutzt man den *reinen pyroelektrischen Effekt*, bei dem sich die spontane Polarisation $\vec{P}$ mit der Temperatur ändert (Bild 2.28)

$$\Delta\vec{P} = \vec{p^{\sigma}} \cdot \Delta T \tag{2.32}$$

$\vec{p^{\sigma}}$: pyroelektrischer Koeffizient

Die thermisch bedingte Ausdehnung des Pyroelektrikums bewirkt in Zusammenhang mit piezoelektrischen Effekten eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit, die als *falscher pyroelektrischer Effekt* bezeichnet wird.

Wir betrachten nun einen Plattenkondensator mit Abstand d und Fläche A, der mit einem pyroelektrischen Material gefüllt ist. An der Oberfläche des Pyroelektrikums bilden sich auf-

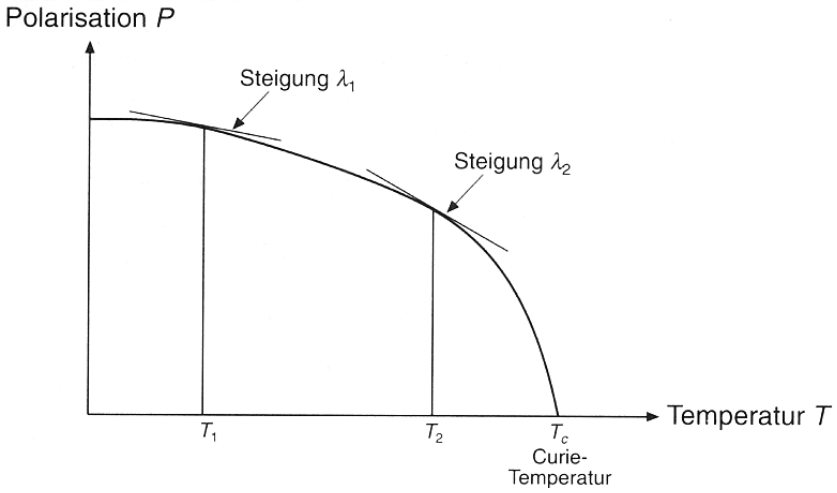


Bild 2.28: Temperaturabhängigkeit der spontanen elektrischen Polarisation [2]

grund der spontanen Polarisation P Oberflächen-Dipolladungen $\sigma_{dip} = -\Delta P$. Im Falle von elektrisch neutralen Metallelektroden (ideale Isolation) werden diese Oberflächenladungen nicht kompensiert und das sich bildende elektrische Feld erzeugt eine messbare Potentialdifferenz ΔU.

$$\nabla \vec{D} = \nabla(\varepsilon_o \vec{E} + \vec{P}) = \nabla(\varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E}) = \rho_{perm} \tag{2.33}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_r \varepsilon_0 \Delta E = \sigma_{perm} = \sigma_{dip} = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\Delta U}{d} \tag{2.34}$$

$$\Rightarrow |\sigma_{dip}| := \frac{C}{A} |\Delta U| \tag{2.35}$$

Bei kleinen Temperaturänderungen kann der nichtlineare Verlauf von $P(T)$ wie in Bild 2.28 angedeutet durch $\lambda = \frac{\Delta P}{\Delta T}$ angenähert werden. Setzt man dies in Gl. 2.35, so erhält man

$$\Delta U = \frac{\lambda A}{C} \Delta T \tag{2.36}$$

Da sich die Ladungsdifferenz durch Kriechströme über die Anschlüsse und das Messgerät mit der Zeit abbaut, ist ein pyroelektrischer Temperatursensor — wie alle polarisationsmessenden Sensoren — vorzugsweise für die Messung zeitveränderlicher Temperaturen geeignet.

Pyroelektrische Sensoren werden auch häufig zur Messung von optischer Strahlungsintensität, insbesondere Infrarotstrahlung (IR, Wärmestrahlung), eingesetzt, da die Sensorempfindlichkeit kaum von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung abhängt. Zudem haben sie den Vorteil gegenüber anderen Infrarotsensoren, dass sie keine Kühlung auf Temperaturen weit unter 0 °C benötigen. Durch Modulation der Temperaturstrahlung („Choppen“) können berührungslose Temperaturmessungen mit einer Empfindlichkeit von bis zu 10^{-6} K durchgeführt werden. Des Weiteren ist der Einsatz im Bereich der IR-Spektroskopie und

der Aufnahme von IR-Abbildungen möglich. Im Konsumerbereich werden pyroelektrische Sensoren als Bewegungsmelder und bei Lichtschranken eingesetzt.

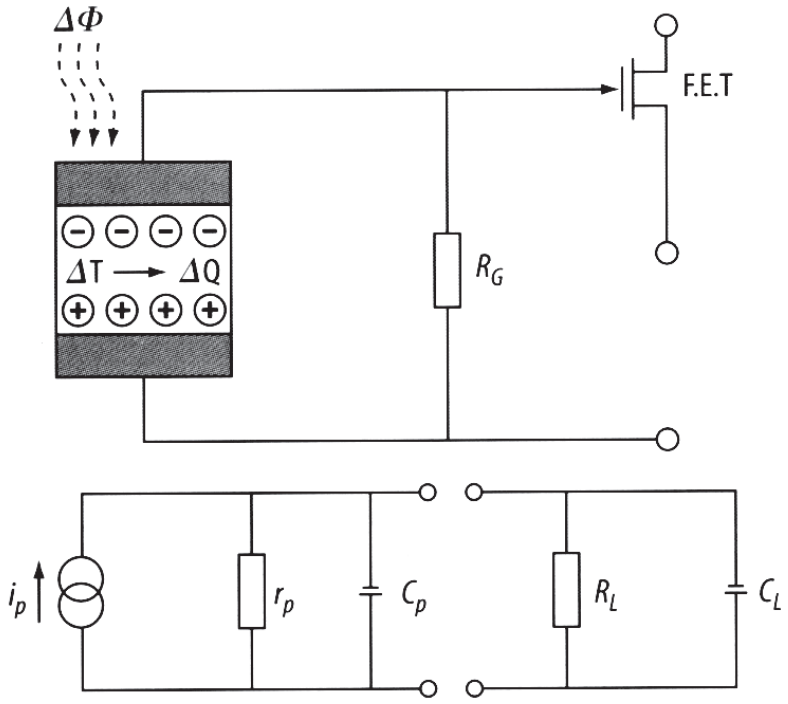


Bild 2.29: Grundschema und elektrisches Ersatzschaltbild eines pyroelektrischen Sensors [3]

In Bild 2.29 ist das Grundschema sowie das elektrische Ersatzschaltbild eines pyroelektrischen Sensors gegeben. Die Kapazität C_p liegt typischerweise bei $10 \ldots 100\,\mathrm{pF}$ und der Gleichstromwiderstand ist meist $> 10^{13}\,\Omega$, so dass aufgrund der hohen Impedanz ein Vorverstärker oder Impedanzwandler eingesetzt werden muss. Meistens wird wegen seines hohen Eingangswiderstands ein Feldeffekttransistor (FET) benutzt.
Als Sensormaterialien kommen Einkristalle, keramische Werkstoffe, Polymere oder Compositwerkstoffe zum Einsatz (Tabelle 2.3, $c'_p = \rho_p c_p$ ist Produkt aus spezifischer Wärme und Dichte). Für eine hohe Empfindlichkeit sind hohe Werte des pyroelektrischen Koeffizienten $p^{\vec{\sigma}}$ bzw. des Quotienten $p^{\vec{\sigma}}/(c'_p \varepsilon_r)$ erforderlich. Der pyroelektrische Koeffizient steigt i. a. unterhalb der Curietemperatur T_C langsam mit der Temperatur an (Bild 2.30). In der Nähe von T_C steigt er sehr stark an und oberhalb T_C verlieren die Materialien ihre pyroelektrischen Eigenschaften. Um das Rauschen gering zu halten, sollte der $\tan\delta$-Wert möglichst klein sein.

Tabelle 2.3: Daten verschiedener pyroelektrischer Materialien [3]

Material	$p^{\vec{\sigma}}$ 10^{-8} C/(cm^2·K)	c'_p J/(cm^3·K)	ε_r	$\tan\delta$	λ_p W/(m·K)	T_C °C
Triglyzinsulfat	2.2	2.3	17	0.001	0.72	49
$LiTaO_3$	1.8	3.2	43	0.001	2.1	665
SBN	6.5	2.3	380	0.003	1	121
PZT, modifiziert	3.7	2.5	260	0.002	1.2	400
PVDF	0.37	2.3	11	0.012	0.14	80
P(VDF/TrFE)	0.23	2.3	9.6	0.016	0.15	–
Composit (PVDF/PTrFe/PT)	0.6	2.5	61	0.012	–	–

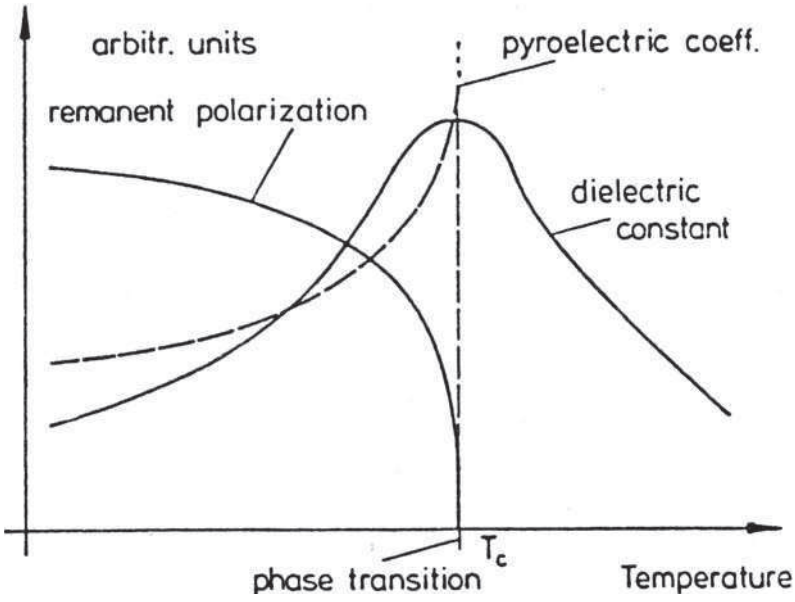


Bild 2.30: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten von der Temperatur [11]

2.4 Schwingquarze

Der TK der Eigenfrequenz von Quarzkristallen ist abhängig vom Schnittwinkel relativ zur elektrischen und optischen Achse (Bild 2.31). So werden für temperaturunabhängige Oszillatoren Quarze mit AT-Schnitt bevorzugt, und für Temperatursensoren werden Quarze mit einem HT-Schnitt eingesetzt, die folgende Temperaturabhängigkeit besitzen:

$$f = f_0(1 + \alpha_T^f T + \beta_T^f T^2 + \gamma_T^f T^3) \tag{2.37}$$

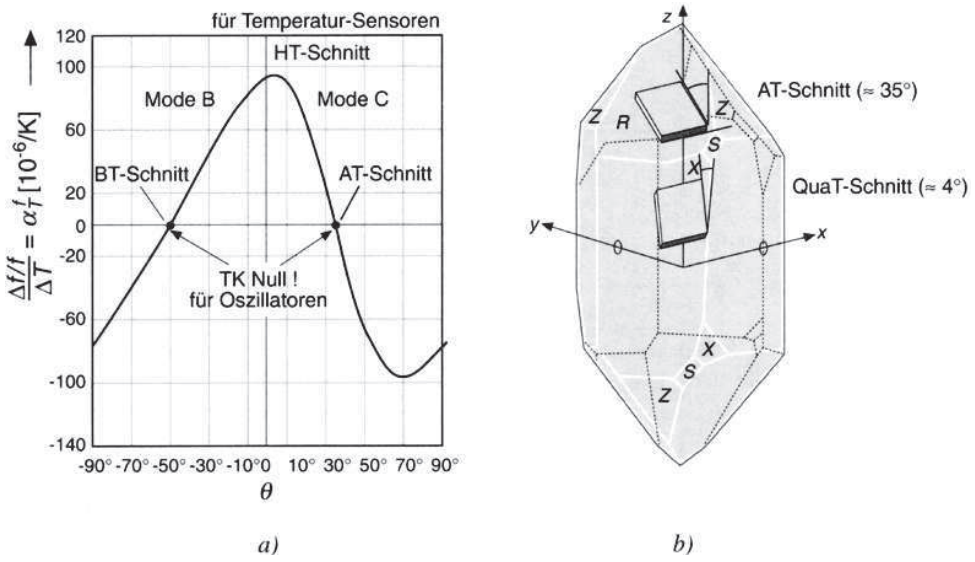


Bild 2.31: Abhängigkeit des TK der Eigenfrequenz von Quarzkristallen vom Schnittwinkel [2]

$$
\begin{aligned}
f_0 &:= f|_{T=0\,^\circ\mathrm{C}} \\
\alpha_T^f &= 90 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1} \\
\beta_T^f &= 60 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{K}^{-2} \\
\gamma_T^f &= 30 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{K}^{-3}
\end{aligned}
$$

Neben der bemerkenswerten Linearität haben Quarz-Temperatursensoren den großen Vorteil, dass sie ein frequenzanaloges Ausgangssignal (3 bis 20 MHz) liefern. Mit Hilfe elektronischer Teiler kann eine Genauigkeit von wenigen Hertz erreicht werden, d. h. eine Temperaturmessung mit einer Auflösung weit unter 1 K ist möglich. Quarz-Temperatursensoren besitzen somit eine höhere Genauigkeit als Pt-Temperatursensoren, und zudem ist auch die Langzeitstabilität um den Faktor 3 höher.
Jedoch ist die Temperaturmessung mit Quarz-Temperatursensoren träge, da die Sensoren in Gehäuse eingebaut werden. Zudem ist der Temperaturbereich auf -263 °C bis 573 °C beschränkt (Phasenumwandlung im Quarz).

2.5 Thermoelektrischer Effekt (Thermoelemente)

Im Jahre 1821 entdeckte Thomas Johann Seebeck, dass sich zwischen den Enden eines stromlosen Leiters, der einen Temperaturgradienten aufweist, eine Spannnung aufbaut (Bild 2.32). Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Fermienergie W_F bildet sich ein Gradient der Ladungsträgerkonzentration, so dass ein Diffusionsstrom entsteht. Dies hat wiederum

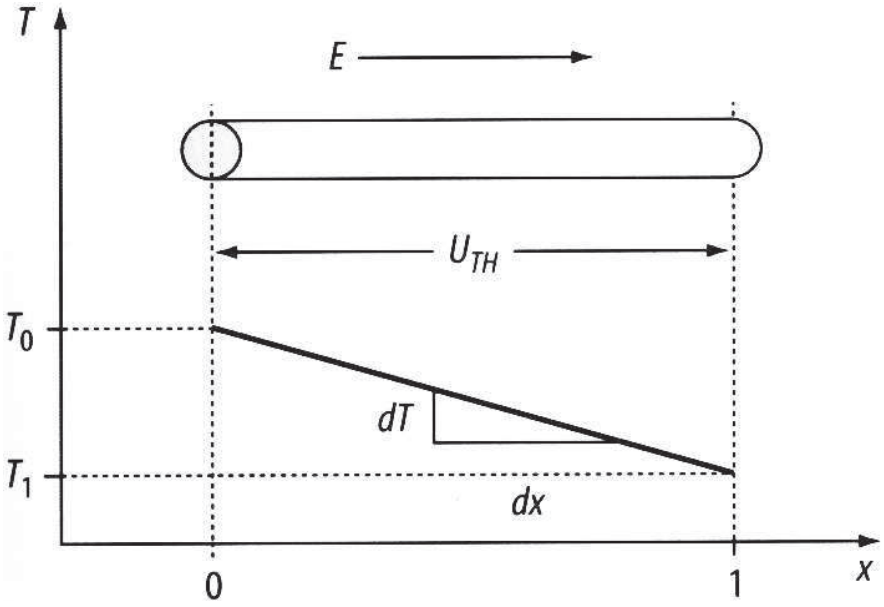


Bild 2.32: Entstehung der Thermospannung in einem stromlosen Leiter, der einem Temperaturgradienten unterliegt [3]

zur Folge, dass sich ein elektrisches Feld aufbaut, welches dem Diffusionsstrom entgegenwirkt und ihn im Gleichgewicht kompensiert. Es entsteht eine Thermospannung

$$U_{th} = \int_0^l E(x,T)\,dx \tag{2.38}$$

Mit Hilfe des Seebeck-Koeffizienten α_S, dessen Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar ist, kann man dies umschreiben in

$$\begin{aligned} U_{th} &= \alpha_S \int_{T_1}^{T_2} dT \\ &= \alpha_S \Delta T \end{aligned} \tag{2.39}$$

Die Größe des Seebeck-Koeffizienten kann aus Berechnungen der Temperaturabhängigkeit der Fermienergie W_F bestimmt werden.

$$W_F = W_n - TS_n = W_p + \frac{3}{2}kT - TS_n \tag{2.40}$$

W_n: Summe aus potentieller und kinetischer Energie
S_n: Entropie pro Teilchen
W_p: potentielle Energie

Im Falle eines n-Halbleiters gilt

$$W_F = W_L - kT \ln \frac{N_L}{n} \tag{2.41}$$

N_L: effektive Zustandsdichte

daraus folgt mit der Leitungsbandenergie W_L als potentieller Energie

$$S_n = k(\ln \frac{N_L}{n} + \frac{3}{2}) \tag{2.42}$$

Aus $\Delta W_F = eU_{th}$ und Gl. 2.39 folgt

$$\alpha_s = -\frac{S_n}{e} = -\frac{k}{e}(\ln \frac{N_L}{n} + \frac{3}{2}) \tag{2.43}$$

Die abgeleiteten Ergebnisse für n-Halbleiter gelten sinngemäß auch für Metalle, sind dann jedoch wesentlich komplizierter herzuleiten (siehe [15]). In Bild 2.33 sind verschiedene Werkstoffe bzgl. der Größe ihres Seebeck-Koeffizienten angeordnet.

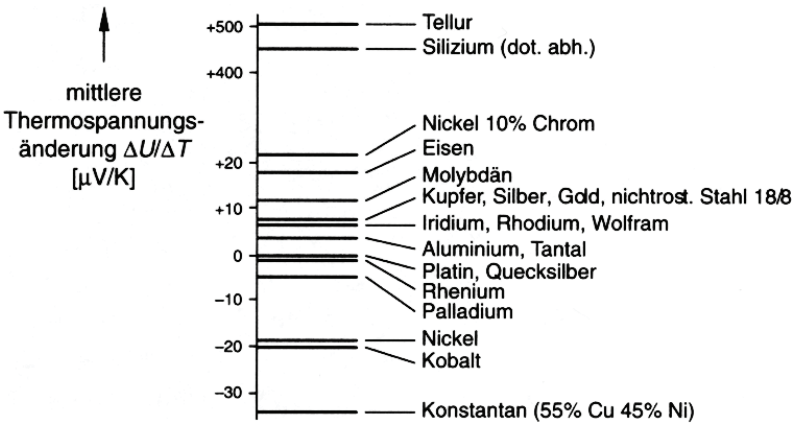


Bild 2.33: Thermoelektrische Spannungsreihe mit Platin und Quecksilber als Referenz. Dargestellt ist die Thermospannungsänderung zwischen 0 und 100 °C [2]

Die hochohmige Messung der Thermospannung mit einem Voltmeter erfordert den Aufbau eines Thermoelementes aus zwei Materialien A und B mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten wie in Bild 2.34 dargestellt. Die Thermospannung ergibt sich dann mit Gl. 2.39 zu

$$\begin{aligned} U_{th} &= \alpha_{S,B}(T_1 - T_0) + \alpha_{S,A}(T_2 - T_1) + \alpha_{S,B}(T_0 - T_2) \\ &= (\alpha_{S,A} - \alpha_{S,B})(T_2 - T_1) \\ &= \alpha_{S,AB}\Delta T \end{aligned} \tag{2.44}$$

Die Thermospannung hängt somit nur von der Temperaturdifferenz ΔT und der Differenz der Seebeck-Koeffizienten $\alpha_{S,AB}$ der beiden Materialien ab. Die Kombination zweier Materialien mit Seebeck-Koeffizienten unterschiedlichen Vorzeichens ergibt also die größte Thermospannung.

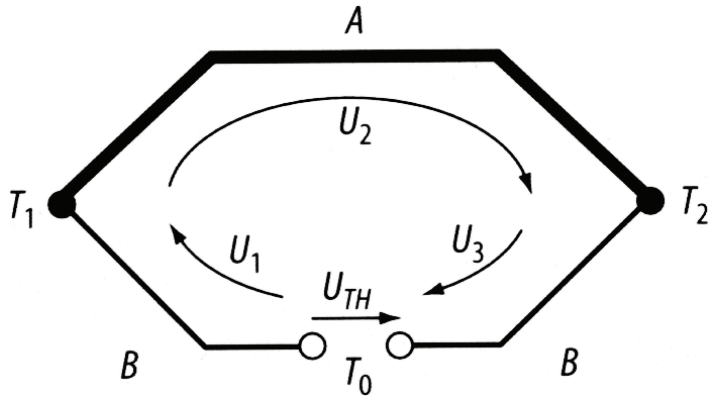


Bild 2.34: Prinzipieller Aufbau eines Thermopaares aus zwei Materialien mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten [3]

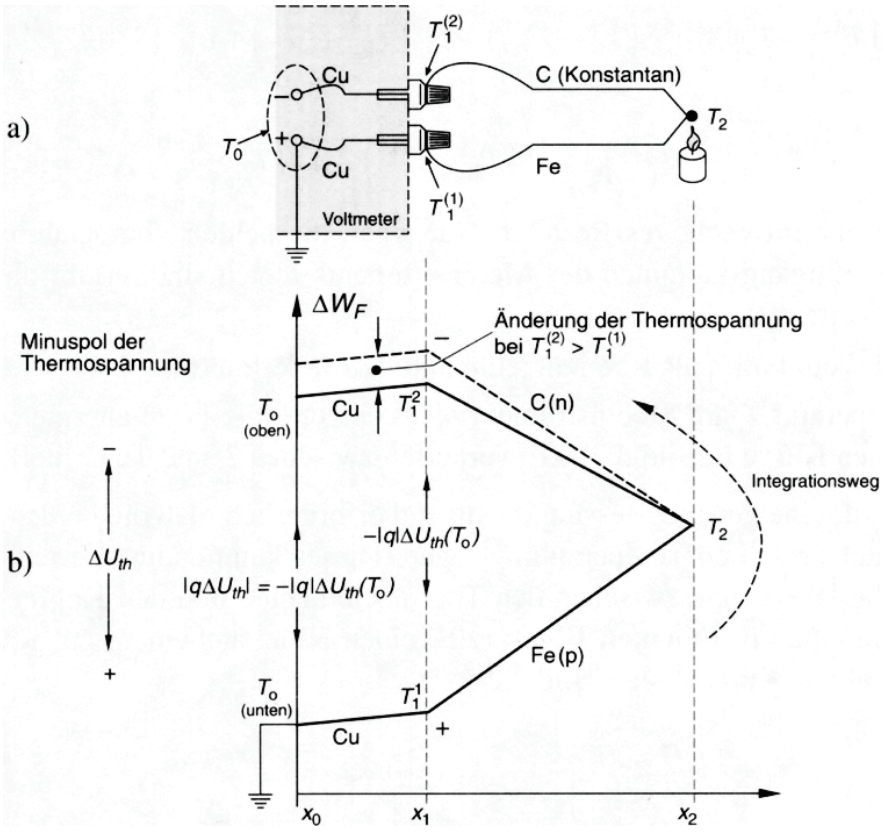


Bild 2.35: Temperaturmessung mit Thermoelementen unter Berücksichtigung der von der Temperatur T_0 des Messinstruments verschiedenen Temperaturen $T_1^{(1)}$ und $T_1^{(2)}$ an den Eingangsklemmen [2]

a) Aufbau der Messschaltung

b) Ortsverlauf der Fermienergie

Wie aus Bild 2.34 ersichtlich wird zur Messung der Temperatur T_2 mittels Thermoelementen eine zweite Temperatur T_1 benötigt. Jedoch ist dies die Temperatur an den Eingangs-

klemmen und nicht die Temperatur T_0 direkt am Messwerk. Da die Eingangsklemmen der Umgebung ausgesetzt sind, können die beiden Klemmen unterschiedliche Temperaturen aufweisen. In Bild 2.35 ist der Verlauf der Fermienergie für $T_1^{(1)} = T_1^{(2)}$ und $T_1^{(1)} > T_1^{(2)}$ gegeben. Berechnungen ergeben, dass die beiden Temperaturen an den Eingangsklemmen gleich sein müssen, da nur in diesem Fall die Referenztemperatur T_1 definiert ist und die Temperatur T_0 am Messinstrument nicht eingeht.

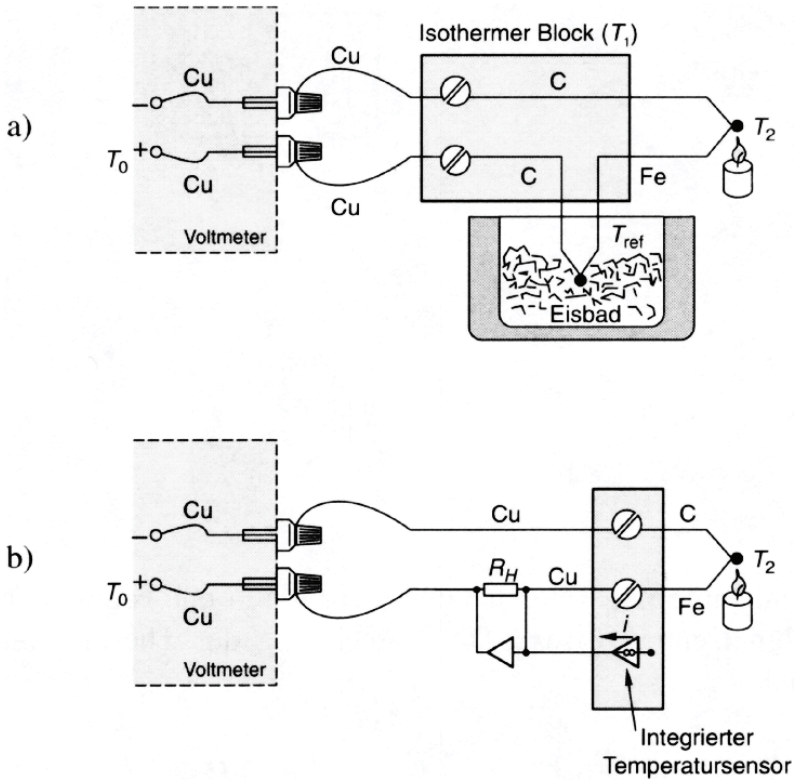


Bild 2.36: Festlegung der Referenztemperatur [2]

a) isothermer Block mit Eisbad zur Festlegung eines Temperaturnormals

b) Ersatz des Eisbades durch Einspeisung einer elektronischen Referenzspannung

Dies bedeutet, dass die beiden Klemmen in einen isothermen Block gelegt werden sollten. Des Weiteren muss die Referenztemperatur T_1 bekannt sein, dies kann durch ein Temperaturnormal wie z. B. ein Eisbad erfolgen (Bild 2.36). Da dies jedoch nicht sehr praktikabel ist, kann das Eisbad durch eine gesteuerte Spannungsquelle ersetzt werden, die über eine elektronische Schaltung dieselbe Thermospannung erzeugt, die an dem Thermoelement zwischen Eistemperatur und Blocktemperatur entsteht.

Obwohl Halbleiter einen im Vergleich zu Metallen großen Seebeck-Koeffizienten besitzen (siehe Bild 2.33), ist der Einsatz von Halbleiter-Thermoelementen aufgrund deren guten

Wärmeleitfähigkeit und der kleinen Strukturen problematisch, da die Definition der Vergleichsstelle schwierig ist. Des Weiteren sollten die Zuleitungen robust und mechanisch beanspruchbar sein. Halbleiter-Thermoelemente findet man deshalb hauptsächlich im Bereich der Bolometer (Messung der Strahlungsintensität). Dagegen erfüllen Metalle und Metalllegierungen die Kriterien sehr gut. Sie lassen sich zu Drähten verarbeiten, die mechanisch beanspruchbar sind, und größere Entfernungen lassen sich niederohmig überbrücken. In Bild 2.37 sind die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung verschiedener Thermoelementkombinationen von Metallen und Metalllegierungen dargestellt. Deutlich wird auch der große Temperaturbereich, der mit Thermoelementen abgedeckt werden kann. Bei großen

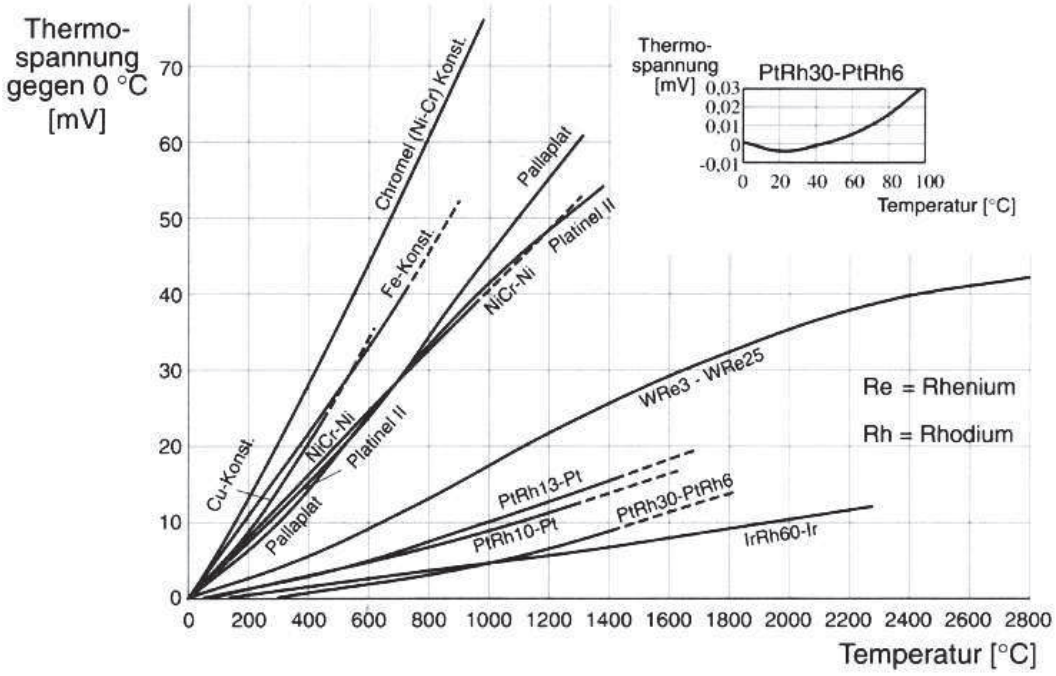


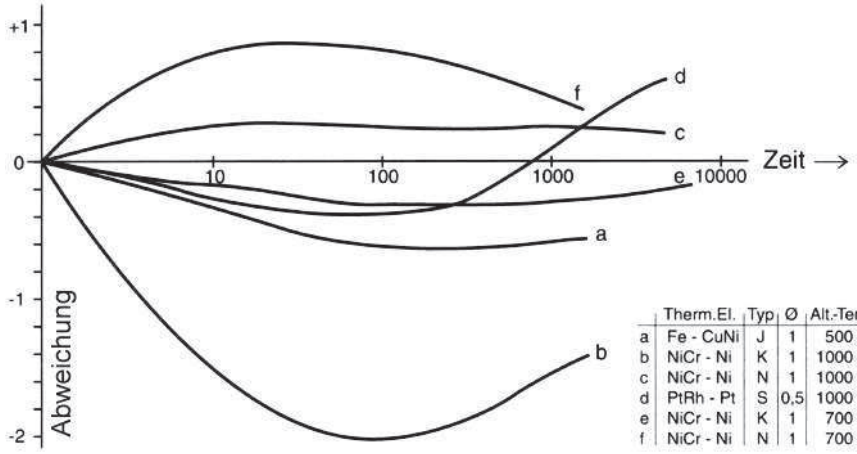
Bild 2.37: Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur für verschiedene Thermopaarkombinationen [2]

Temperaturbereichen muss die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten berücksichtigt werden, da sich sonst große Fehler einschleichen.

Da die verwendeten Materialien sehr teuer sind und es oftmals zu großen räumlichen Abständen zwischen Temperaturmesspunkt und Abgriff der Thermospannung (meist bei Raumtemperatur) kommt, werden Ausgleichsleitungen aus kostengünstigeren Materialien mit gleichem Seebeck-Koeffizienten benutzt.

Bei Verwendung dünner Drähte als Thermoelemente können aufgrund der relativ kleinen Wärmekapazität kurze Messzeiten von unter einer Sekunde erreicht werden. Jedoch ist die Altersbeständigkeit beim Dauerbetrieb bei hohen Temperaturen problematisch, da sich bei diesen Bedingungen die Korngrenzstruktur durch Rekristallisation und die Legierungs-

zusammensetzung ändern kann (Bild 2.38). Ebenso kann es zur Eindiffusion von Verun-



	Therm.El.	Typ	Ø	Alt.-Temp.	Meßtemp.
a	Fe - CuNi	J	1	500 °C	500 °C
b	NiCr - Ni	K	1	1000 °C	1000 °C
c	NiCr - Ni	N	1	1000 °C	1000 °C
d	PtRh - Pt	S	0,5	1000 °C	1000 °C
e	NiCr - Ni	K	1	700 °C	500 °C
f	NiCr - Ni	N	1	700 °C	500 °C

Bild 2.38: Alterungsverhalten von Mantelthermoelementen in Luft [2]

reinigungen kommen. Deshalb müssen die Werkstoffe durch eine Temperaturbehandlung stabilisiert werden, und es sollte auf zuverlässige Schweißkontakte geachtet werden.
Die Thermoelemente können auch zum Schutz vor der Umgebungsatmosphäre in keramische oder metallische Gehäuse eingebaut werden. Jedoch verliert man durch die erhöhte Wärmekapazität das schnelle Ansprechverhalten.
Eine wichtige Ausführungsform ist das *Mantelthermoelement*, bei dem die Drähte in ein isolierendes Keramikpulver (z. B. MgO) eingebettet werden und von einem Metallmantel umgeben sind. Dies verbessert das Alterungsverhalten wesentlich.
Zusammenfassend kann man über die Eigenschaften von Thermoelementen folgendes sagen:

- keine externe Stromversorgung nötig
- einfaches Messsystem
- mechanisch beanspruchbar
- vergleichsweise kostengünstig
- große Breite der einsetzbaren Werkstoffe
- großer Temperaturbereich
- nichtlineare Kennlinie
- kleine Ausgangsspannungen
- Referenztemperatur erforderlich
- weniger langzeitstabil als andere Temperatursensoren
- geringere Empfindlichkeit als andere Temperatursensoren.

Kapitel 3

Chemische Sensoren / Biosensoren

Bei chemischen und biochemischen Sensoren wird die Konzentration bzw. Aktivität oder die bloße Anwesenheit von chemischen Verbindungen in ein elektrisches Signal umgesetzt. Es werden Atome, Ionen oder Moleküle in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern detektiert. Die Sensoren erfassen die Stoffe entweder selektiv (CO, H_2 etc.) oder summarisch (brennbare Gase, organische Lösungsmittel etc.). Die selektive Detektion funktioniert meist – insbesonders bei Biosensoren – nach dem *Schlüssel-Schloss-Prinzip*. Chemische Sensoren können aufgrund der physikalischen Größen, die zur Detektion von chemischen Stoffen erfasst werden, klassifiziert werden (siehe Tabelle 3.1). Die große Gruppe der Gas- und Feuchtesensoren wird in gesonderten Kapiteln erläutert. Bevor wir uns näher mit einzelnen

Tabelle 3.1: Klassifizierung von chemischen Sensoren anhand der unterschiedlichen physikalischen Größen, die sie zur Detektion von chemischen Stoffen heranziehen [2]

Sensortyp	physikalische Größe
Flüssigkeitselektrolytsensoren	Spannung, Strom, Leitfähigkeit
Elektronische Leitfähigkeitssensoren	Leitfähigkeit
Festkörperelektrolytsensoren	Spannung, Strom
Feldeffektsensoren	Potentiale
Optochemische Sensoren	Optische Konstanten
Massensensitive Sensoren	Masse adsorbierter Teilchen
Kalorimetrische Sensoren	Adsorptions- oder Reaktionswärme

Sensortypen befassen, sollten wir zuerst einmal ein paar Grundlagen der (bio-)chemischen Sensorik erläutern.

3.1 Grundlagen der chemischen Sensorik

Bei der Entwicklung von chemischen Sensoren legt man großen Wert darauf, dass die gemessene physikalische Größe im thermodynamischen Sinne als Zustandsfunktion dargestellt werden kann und nur von den Konzentrationen bzw. Partialdrücken p_i der verschiedenen chemischen Komponenten und von der Temperatur abhängt.[1] Die Messgröße X ist dann eindeutig und unabhängig von der Vorgeschichte des Sensors. Für eine Zustandsfunktion kann das totale Differential aufgestellt werden:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial p_1}\right)_{p_i \neq 1;T} dp_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial p_2}\right)_{p_i \neq 2;T} dp_2 + \cdots + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p_i} dT \tag{3.1}$$

Die Unabhängigkeit des Übergangs des Systems von einem Zustand $X_1(p_1, p_2 \ldots, p_i \ldots, T)$ zu einem Zustand X_2 vom Weg kann ausgedrückt werden durch die Eigenschaft einer Zustandsfunktion:

$$\oint dX = 0 \tag{3.2}$$

Möchte man eine hohe Selektivität des Sensors erreichen, sollte in Gl. 3.1 die partielle Ableitung bzgl. einer Komponente die anderen überwiegen. Falls dies nicht möglich sein sollte, muss das Signal eines Sensor-Arrays mittels Mustererkennung in einer Multikomponentenanalyse ausgewertet werden (siehe z. B. SAGAS Kap. 3.6).
Unter thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten kann man bei chemischen Sensoren drei phänomenologische Typen unterscheiden [17]:

- Gleichgewichtssensoren, die anhand von thermodynamischen (z. B. thermischen, elektrochemischen ...) Gleichgewichten beschrieben werden können
- ratenkontrollierte Sensoren, die kinetischen Betrachtungen unterworfen sind
- Einwegsensoren, die nicht reversibel arbeiten, aber oftmals mangels Alternative eingesetzt werden

Durch die Reaktion der zu detektierenden Teilchen mit dem Festkörper (Sensor) werden dessen elektronischen und chemischen Eigenschaften verändert. Die Ursache der chemischen Reaktion zwischen Festkörper und Molekülen liegt in der Minimierung der *freien Energie* $F = U - T \cdot S$ und stellt somit einen Kompromiss zwischen Minimierung der inneren Energie U und der Maximierung der Konfigurationsentropie S dar. Da der Sensor meist bei konstantem Gesamtdruck (Atmosphärendruck) betrieben wird, ist für seine thermodynami-

[1] Für eine kurze Einführung in die thermodynamischen Grundbegriffe sei z. B. verwiesen auf: W. Göpel, Chr. Ziegler, *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, Teubner, Stuttgart und Leipzig 1996, insbes. Abschnitt 6.2.

sche Beschreibung statt der freien Energie die *freie Enthalpie* G die entscheidende Größe:

$$G = F + pV = U + pV - TS = H - TS \tag{3.3}$$

Im thermischen Gleichgewicht ($dT = 0$) gilt:

$$dG = dH - TdS = 0 \tag{3.4}$$

Eine einfache thermodynamische und kinetische Beschreibung der Teilchen-Sensor-Reaktion ist in Bild 3.1 dargestellt. Eine Reaktion findet statt, wenn $\Delta G < 0$ ist. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion (Reaktionsrate) ist hoch, wenn die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{react} klein ist. Anhand dieser Darstellung können wir nun die Unterschiede zwischen Gleichgewichts- und ratenkontrollierten Sensoren in Bild 3.2 aufzeigen.

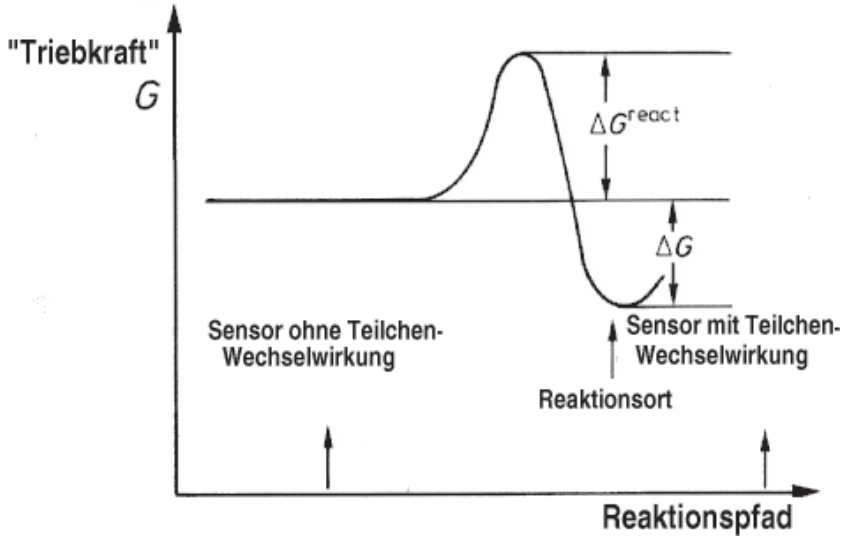


Bild 3.1: Einfache thermodynamische und kinetische Darstellung der Teilchen-Sensor-Wechselwirkung entlang des Reaktionspfades [17]

Es lässt sich zeigen, dass die freie Enthalpie direkt aus der Zustandssumme $Z = \sum_i \exp -\frac{-E_i}{kT}$ der quantentheoretischen Energiezustände von Elektronen, Phononen etc. des Systems berechnet werden kann [17]

$$G = -kT \left[\ln Z - \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right] \tag{3.5}$$

Mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Verfahren können diese Energiezustände bestimmt werden [20].

Chemische Sensoren basieren auf unterschiedlichen physikalischen Wechselwirkungen zwischen zu detektierenden Teilchen und Sensor. Je nach Temperatur- und Druckbereich dominieren verschiedene Wechselwirkungsprozesse wie in Bild 3.3 dargestellt. So ist bei der

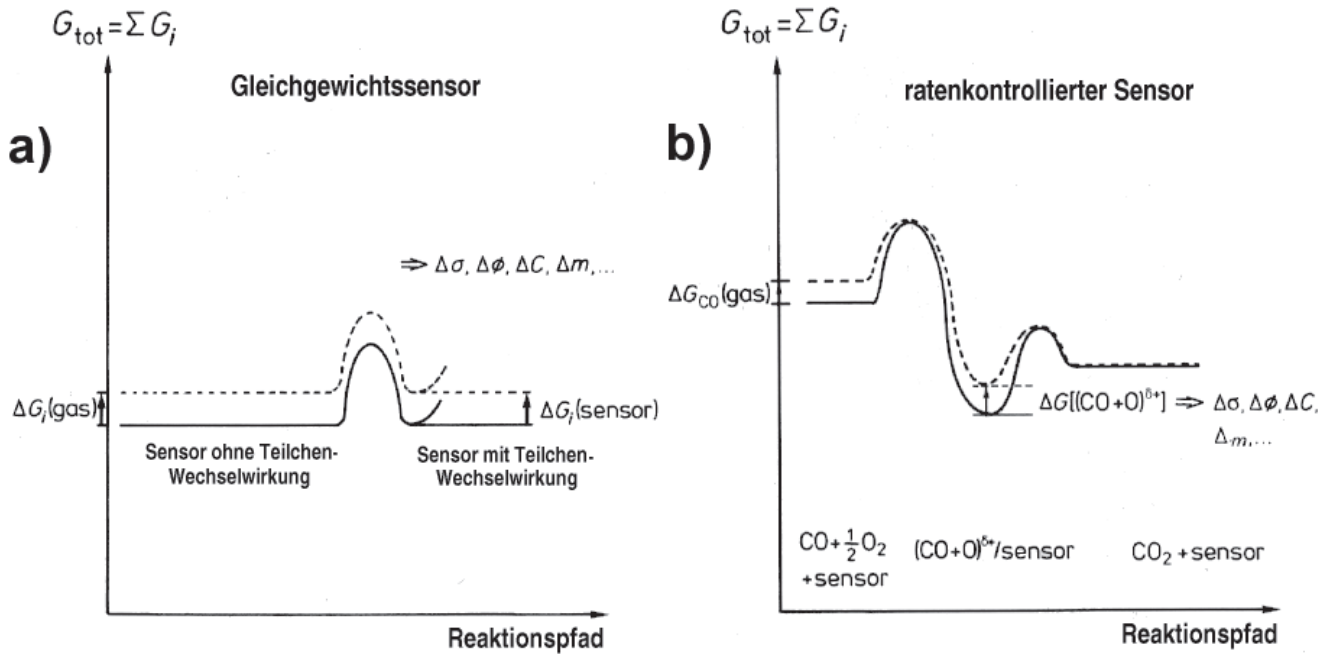


Bild 3.2: Vergleich der Reaktionspfade verschiedener Sensortypen [17]

a) Gleichgewichtssensor: die freie Enthalpie G_{tot} des Systems „Teilchen+Sensor“ ist identisch mit der des Systems „Teilchen/Sensor“; Partialdruckänderungen führen zu Änderungen von ΔG_i(Gas) und somit von $\Delta\sigma, \Delta m, \ldots$

b) ratenkontrollierter Sensor: die Gesamtänderung der freien Enthalpie ist negativ; das Beispiel der CO-Oxidation an der Sensoroberfläche zeigt, dass die Reaktion beschleunigt werden kann, wenn die Aktivierungsbarriere aufgrund erhöhtem p_{CO} erniedrigt wird

Adsorption $\Delta H < 0$ (Bindungsenergie wird gewonnen) und $\Delta S < 0$ (Anzahl der Anordnungskonfigurationen nimmt ab), so dass nach Gl. 3.4 bei tiefen Temperaturen die energetisch günstigere Adsorption bevorzugt wird, während bei höheren Temperaturen die Teilchen desorbieren, da dies entropisch begünstigt wird und Oberflächen- und Volumendefekte ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) dominieren.

Folgende Effekte werden in chemischen Sensoren ausgenutzt:

Physisorption Eine schwache Molekül-Festkörper-Wechselwirkung ähnlich der van-der-Waals-Bindung, die typischerweise bei tiefen Temperaturen erfolgt. Da die intermolekularen Kräfte bei der Physisorption unselektiv sind, muss die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen durch Temperaturvariationen bei der Signalerfassung reduziert werden. Feuchtesensoren (Kap. 5) sind die am häufigsten verwendeten Physisorptionssensoren.

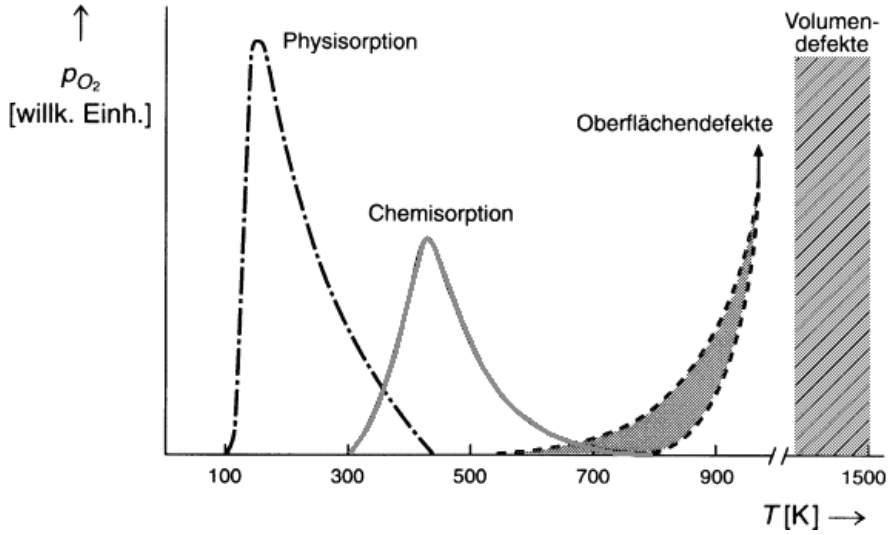


Bild 3.3: Charakteristisches thermisches Desorptionsspektrum von molekularem Sauerstoff an ZnO [2]. Bei niedrigen Temperaturen dominieren Adsorptionsprozesse.

Chemisorption Die selektive Chemisorption von Atomen oder Molekülen führt aufgrund von veränderten Ladungsverteilungen, Donator- oder Akzeptoreigenschaften des Adsorbats zu einer spezifischen Änderung der elektrischen und optischen Eigenschaften des Sensors. Es kommt zur Ausbildung von Oberflächendipolen.

Oberflächendefekte und Katalyse Oberflächendefekte führen zu einer Erniedrigung der Bindungsenergie der Oberflächengitteratome und sind deshalb oft an Chemisorption und katalytischen Oberflächenreaktionen beteiligt. Die Messung der katalytischen Reaktionswärme kann in Pellistoren zur Detektion bestimmter Teilchen ausgenutzt werden. Man unterscheidet *intrinsische* (z. B. Sauerstoffleerstellen in Oxiden) und *extrinsische* (Fremdatome) Defekte, die die katalytischen Sensoreigenschaften beeinflussen. Diese extrinsischen Defekte erklären auch die Empfindlichkeit solcher Sensoren auf die Vorgeschichte, die Präparation und die praktischen Einsatzbedingungen.

Volumendefekte Obwohl bei tiefen Temperaturen meist unerwünscht, da sie zu einer Drift von Sensorparametern führen können, können Volumendefekte bei höheren Temperaturen zur selektiven Detektion herangezogen werden. Die Betriebstemperatur sollte hoch genug sein, so dass entweder schnelle Ionenleitung oder gemischte Elektronen-Ionenleitung möglich ist. Die Aktivierungsenergie für die vorangehende Oberflächenreaktion sollte hinreichend niedrig sein, damit die Volumeneffekte ratenbestimmend sind. Eine Separation von Oberflächen- und Volumendefekten ist auch durch Messungen mit unterschiedlichen Schichtdicken möglich. Ein typisches Beispiel für Volumendefekte ist die Wechselwirkung von O_2 mit TiO_2 (wie in Kap. 4.3.1 beschrieben).

Korngrenzreaktionen In kleinen Teilchenverbunden („Clustern“) lassen sich durch verschiedene Oberflächenorientierungen gezielt elektronische und chemische Eigenschaften einstellen. Aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses solcher Cluster eignen sie sich besonders für empfindliche Oberflächensensoren. Die elektronische Leitfähigkeit kann beschrieben werden durch statistische Perkolationspfade über sich berührende Cluster und Leitfähigkeitsengpässe zwischen den Clustern. Die Leitfähigkeit solch eines Engpasses wird durch die dortige Konzentration an freien Ladungsträgern bestimmt und reagiert sehr sensibel auf donator- oder akzeptorartige Chemisorption. Die in Kap. 4.3.2 beschriebenen Taguchisensoren nutzen diesen Effekt aus.

Grenzflächen- und Dreiphasengrenz-Reaktionen Materialien mit verschiedenen Transportmechanismen (elektronische, ionische oder Mischleitung) und unterschiedlichen Grenzreaktivitäten. An der Dreiphasengrenze treffen Gasphase, elektronisch leitende Phase und ionen- oder mischleitende Phase zusammen. Typische Sensoren dieser Art sind CHEMFETs (Kap. 3.2) und die λ-Sonde (Kap. 4.2.2). Weitere Beispiele siehe [2, 17].

Reaktionen mit Käfigverbindungen Verschiedene anorganische (z. B. Zeolite) und organische Käfigverbindungen sind in der Lage Ionen, Atome oder Moleküle selektiv einzubauen ähnlich dem Schlüssel-Schloss-Prinzip in biologischen Systemen. Die Signaldetektion ist meist problematisch und kann z. B. optisch, massensensitiv oder elektrisch erfolgen.

In der (bio)-chemischen Sensorik spielen Katalysatoren eine große Rolle. Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herab, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, ohne das chemische Gleichgewicht zu beeinflussen. Der Katalysator selbst tritt im Bruttoumsatz nicht in Erscheinung, sondern greift über die Bildung aktiver Zwischenstufen ein, wie in Bild 3.4 gezeigt. Man unterscheidet homogene Katalyse, bei der der Katalysator im Reaktionsmedium gelöst ist und später durch Trennverfahren wieder entfernt werden muss, und heterogene Katalyse, bei der der Katalysator seine Oberfläche für Reaktionen in der Gas- oder Flüssigphase bereitstellt. Neben einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit können Katalysatoren eine Reaktion auch in eine bestimmte Richtung lenken, so dass eine Selektion verschiedener Produkte möglich ist. Ein Katalysator wird charakterisiert anhand seiner Aktivität, die angibt, wie stark eine Reaktion durch den Katalysator beschleunigt wird, und seiner Selektivität, die ein Maß für die Bildung des gewünschten Produkts ist. Die Oberfläche eines Katalysators – geometrische und elektronische Beschaffenheit – hat erheblichen Einfluss auf seine Aktivität.

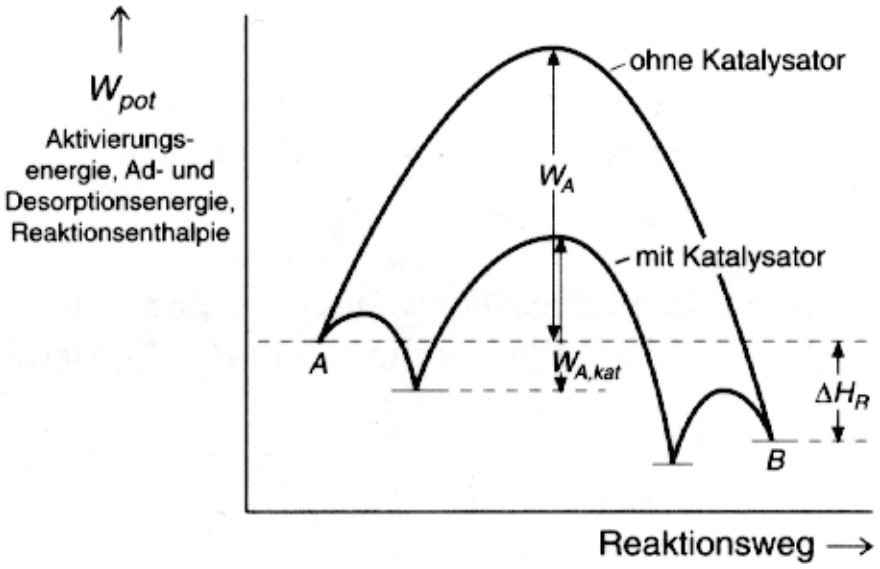


Bild 3.4: Schematische Darstellung der Energie entlang des Reaktionspfades mit und ohne Katalysator [2]

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion hängt von der Temperatur und der Konzentration der Reaktionspartner ab. Für eine Reaktion des Typs

$$\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k}} \mathrm{P} \tag{3.6}$$

gilt – falls die Geschwindigkeit der Rückreaktion vernachlässigbar klein ist – für die zeitliche Änderung der Molzahl n_A

$$\frac{dn_A}{dt} = -kVf(c_A) \tag{3.7}$$

V: Volumen
c_A: Konzentration von A

Die Funktion $f(c_A)$ hängt vom Reaktionstyp ab. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k ist durch eine Arrhenius-Beziehung gegeben

$$k = k_0 \exp \frac{-W_A}{RT} \tag{3.8}$$

Die Kinetik einer Reaktion wird durch mehrere Elementarprozesse bestimmt. So wird bei einer heterogenen Katalyse zuerst das Edukt auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und anschließend kommt es zur Spaltung und/oder Bildung von chemischen Bindungen der adsorbierten Reaktanden und zur Desorption der Produkte. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch den langsamsten Einzelschritt bestimmt, so dass es ausreichend ist, einen kinetischen Ansatz auf Basis dieses geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zu formulieren.

Wird das entstehende Produkt oder ein Übergangszustand zu stark an die Katalysatoroberfläche gebunden, so dass Desorption bzw. Weiterreaktion gehemmt sind, spricht man von einer Vergiftung des Katalysators.

3.2 Chemisch sensitiver Feldeffekttransistor

Durch Einsatz von MOS-Techniken (MOS: metal-oxide-semiconductor) können chemische Sensoren in Halbleiter-Oberflächenbauelemente integriert werden. Dadurch kann die Empfindlichkeit von chemischen Sensoren, die auf Oberflächeneffekten basieren, erhöht werden. Bauelemente dieser Art werden unter dem Begriff CHEMFET (chemically sensitive field effect transistor) zusammengefasst. Eine Untergruppe zur Detektion von Gasmolekülen sind die GASFETs. Im Unterschied zu einem normalen MOSFET mit einem Aluminium- oder Polysilizium-Gate, besitzt ein GASFET ein Gate aus einer chemisch sensitiven Schicht (Bild 3.5a). Der erste GASFET auf Palladium-Basis zur Detektion von Wasserstoff wurde 1975

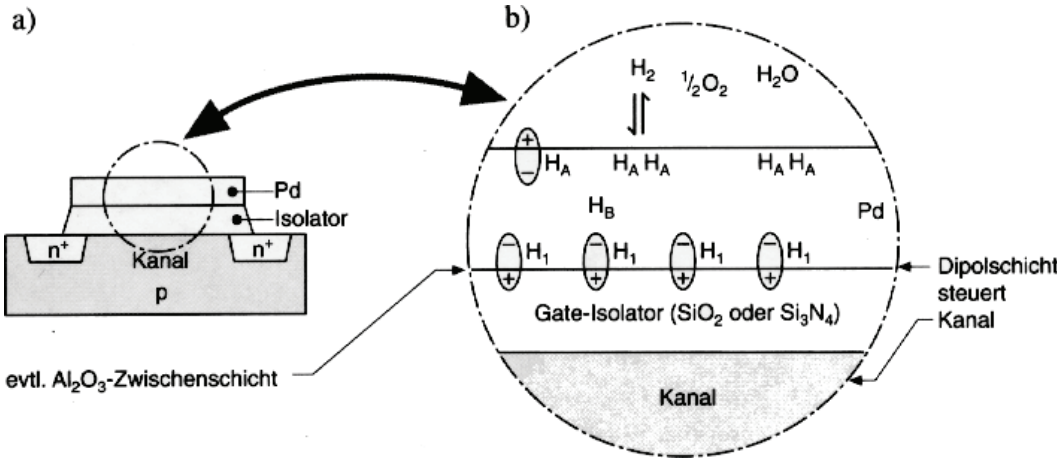


Bild 3.5: Wasserstoff-GASFET mit Palladium-Gate [2]

a) Aufbau des GASFETs

b) Entstehung der Ladungsdoppelschicht

von Lundström vorgestellt. Wie in Bild 3.5b dargestellt, wird H_2 an der dünnen Pd-Schicht katalytisch dissoziiert (H_A) und wird als H^+-Ion ins Metallgitter eingebaut. Anschließend diffundieren die H^+-Ionen an die Grenzfläche zwischen Gatemetall und Gateisolator und erzeugen dort eine Ladungsdoppelschicht (H_1). Aufgrund der hohen Diffusionskonstanten von H_2 ist sie im Gleichgewicht mit der äußeren Schicht aus chemisorbiertem Wasserstoff und somit der Gasphase. Die Ladungsdoppelschicht wirkt wie eine Gatespannung und setzt die effektive Austrittsarbeit des Metalls herab. Die I_D-U_G-Kennlinie des GASFET wird dadurch

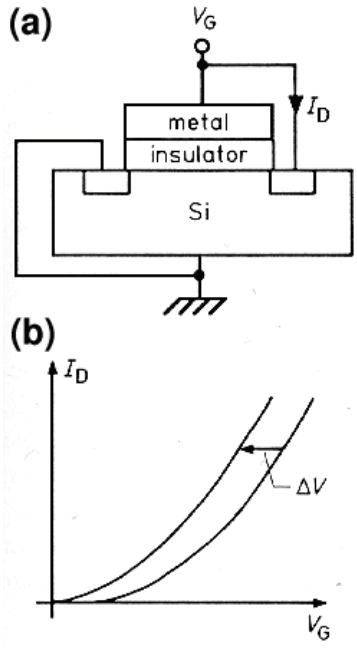


Bild 3.6: Verschaltung (a) und I_D-U_G-Kennlinie (b) eines GASFETs [17]

abhängig von der Wasserstoffkonzentration zu negativen Werten hin verschoben (Bild 3.6). Die Verschiebung ist direkt proportional der Anzahl der Wasserstoffdipole.
Eine Verringerung der Wasserstoffkonzentration in der Gasatmosphäre bewirkt eine Rekombination von H-Atomen an der Oberfläche zu Molekülen und deren anschließende Desorption. Bei Anwesenheit von Sauerstoff dominiert die Bildung von Wasser. Die Metall/Isolator-Grenzschicht wird ebenfalls von Wasserstoff geleert, so dass die Verschiebung der I-U-Kennlinie geringer wird. Der ganze Prozess ist somit reversibel, wenn auch eine vollständige Wiederherstellung des Ausgangspunkts sehr langsam vonstatten geht.
Obwohl die chemische Reaktion an Palladium bereits bei Raumtemperatur abläuft, wird der Sensor bei Temperaturen von 100 - 150 °C betrieben, um die Ansprechzeit zu erniedrigen und die Ablagerung von Wasser an der Oberfläche zu vermeiden. Da es aufgrund der Wechselwirkung von H_2 mit SiO_2 (aufgrund einer Kontamination mit Natrium während der Herstellung) zu einer Drift des Signals und einer starken Erhöhung der Antwortzeit kommt, wird eine Al_2O_3-Zwischenschicht eingesetzt oder SiO_2 durch Si_3N_4 ersetzt. Da die Haftung von Pd am Isolatormaterial sehr schlecht ist, wird noch eine zusätzliche Haftvermittlerschicht aus Titan benutzt.
Sensoren dieser Art sind sehr empfindlich und werden meist zur Überwachung von Wasserstoffleitungen eingesetzt. Durch Variation der Sensortemperatur und des eingesetzten Gatematerials können auch andere wasserstoffhaltige Gase (NH_3, H_2S, Alkohole etc.) detektiert werden. Jedoch besteht meist eine unerwünschte Querempfindlichkeit.

3.3 Ionensensoren

Zum Nachweis von Stoffen in wässrigen Lösungen werden Ionensensoren eingesetzt. Typische Anwendungen sind die pH-Messung, die Bestimmung von Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionenkonzentrationen für die Wasserhärte, CO_2-Messung im Blut etc. Neben den klassischen ionensensitiven Elektroden (ISE) wie z. B. der pH-Elektrode [2] sind ionensensitive Feldeffekttransistoren (ISFET), deren Prinzip 1970 von Bergveld vorgeschlagen wurde, weit verbreitet. Sie gehören ebenfalls zur Gruppe der CHEMFETs und besitzen eine ionenempfindliche Schicht als Gate. Die Gateoberfläche ist in direktem Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten, der die zu untersuchende Messlösung darstellt und über eine Referenzelektrode mit Source verbunden ist (Bild 3.7 links). Zwischen Elektrolyt und Gateoberfläche bildet sich ei-

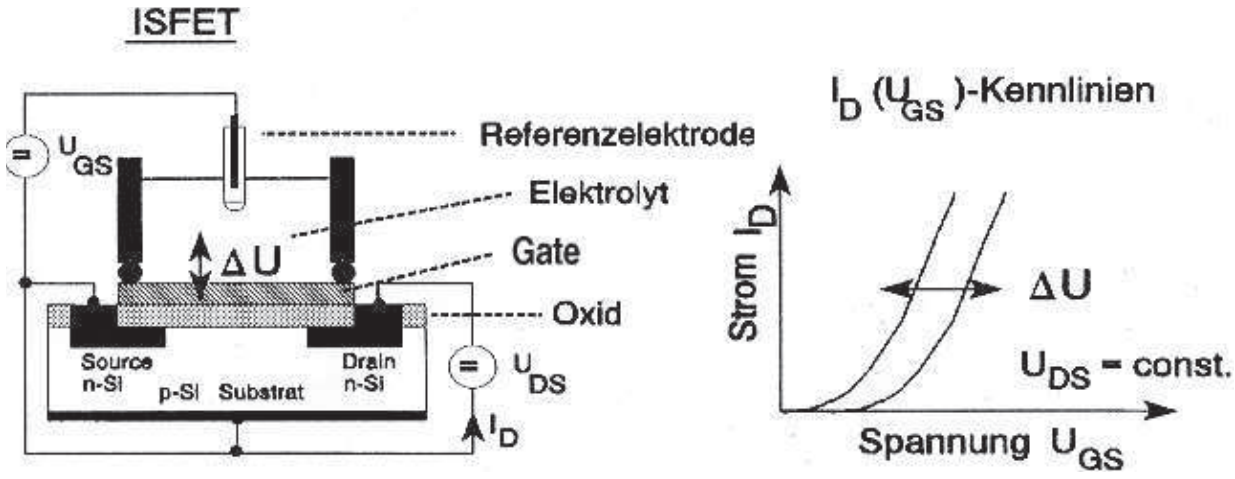


Bild 3.7: Schematischer Aufbau und Kennlinie eines ISFETs [16]

ne konzentrationsabhängige elektrochemische Spannung (EMK) ΔU aus, die in Reihe zur Gatespannung liegt und eine konzentrationsabhängige Verschiebung der I_D-U_G-Kennlinie hervorruft (Bild 3.7 rechts). Der Vorteil eines ISFETs zu einer ionensensitiven Elektrode ist das niederohmige Signal, welches kaum von äußeren Störungen beeinflusst wird, sowie die Miniaturisierbarkeit. Die Empfindlichkeit wird üblicherweise ausgedrückt als Spannungsverschiebung ΔU der Kennlinie pro Dekade Konzentrationsänderung.

Die ersten hergestellten ISFETs besaßen ein Gate aus SiO_2, welches sensitiv für H^+-Ionen ist, und wurden als pH-Sensor eingesetzt (Bild 3.8). Jedoch ist das Sensorsignal nichtlinear und die Sensitivität von 20-40 mV/pH zu gering. Des Weiteren kommt es wie bei GASFETs zur Drift des Sensorsignals aufgrund der Wechselwirkung von Na-kontaminiertem SiO_2 mit H^+. Als Ersatz wird Si_3N_4, Al_2O_3 oder Ta_2O_5 als ionenempfindliche Schicht verwendet, wodurch die Sensitivität auf bis zu 59 mV/pH erhöht werden kann, des Weiteren kann aufgrund der hohen Dielektrizitätszahl der letzten beiden Materialien die Dicke des Gates gering ge-

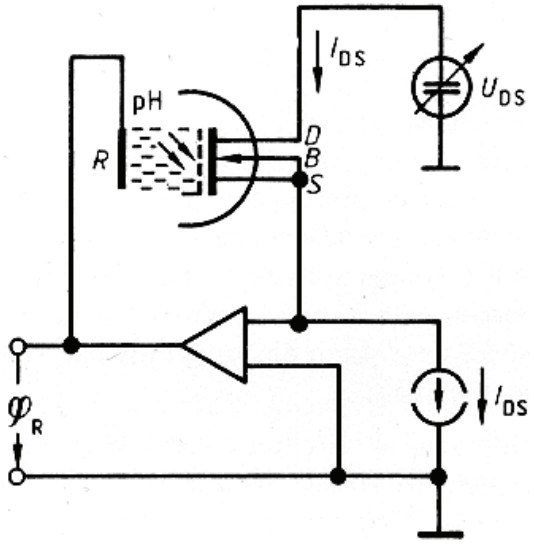


Bild 3.8: Schaltungsprinzip der pH-Messung mit einem ISFET [19]
S Source B Substrat R Steuerelektrode
D Drain L Elektrolyt φ_R Ausgangssignal

halten werden.

Möchte man ISFETs sensitiv für andere Ionen als H^+ machen, kann man das Gatematerial modifizieren (Implantation mit verschiedenen Ionen). Jedoch besteht dann meist noch das Problem der Querempfindlichkeit gegenüber H^+. Alternativ werden deshalb ionensensitive organische Membranen wie z. B. PVC für den Nachweis von K^+-Ionen auf den ISFET aufgebracht.

3.4 Biosensoren

Bisher wurden chemische Sensoren behandelt, bei denen es um den Nachweis einzelner Ionen oder einfacher Moleküle ging. Zum Nachweis komplexer biologischer Makromoleküle (Harnstoff, Glukose, Penicillin etc.) setzt man Biosensoren ein, die die hohe Empfindlichkeit und Trennschärfe biologischer Systeme nutzen. Biosensoren beruhen prinzipiell auf der Kopplung einer biologischen Substanz (Rezeptor) mit einem physikochemischen Signalumwandler (Transduktor) und einer elektronischen Signalverarbeitung (Bild 3.9). Man unterscheidet zwei grundsätzliche Arten von Biosensoren:

Bioaffinitätssensoren Nachweis des Analyten mittels einer selektiven Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung mit dem Rezeptor, die zu einer physikochemischen Veränderung des Komplexes führt. Ionophoren genannte Moleküle, die mit bestimmten Ionen einen reversiblen Komplex bilden können, werden hierzu eingesetzt – daher auch die Bezeichnung Bindungssensor. Nach dem Messvorgang muss dieser Komplex aufgespalten

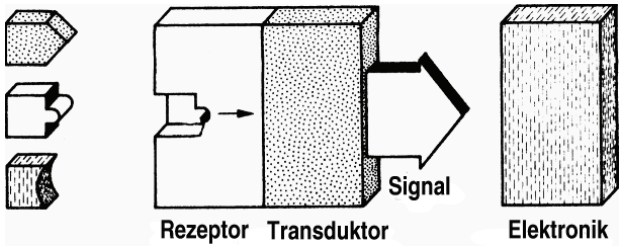


Bild 3.9: Schema eines Biosensors [21]

werden, um wieder den Ausgangszustand zu erhalten.

Metabolismussensoren Enzyme fungieren als Katalysatoren für die chemische Umsetzung des Analyten. Der Sensor ist nach der Umsetzung des Analyten wieder im Ausgangszustand.

Zur Detektion der physikochemischen Veränderung werden optoelektronische Sensoren, CHEMFETs, potentio- oder amperometrische Elektroden, Thermistoren etc. eingesetzt. In Bild 3.10 ist der schematische Aufbau eines amperometrischen Biosensors (Metabolismussensor) zum Nachweis von Glukose dargestellt. Amperometrische Sensoren basieren auf

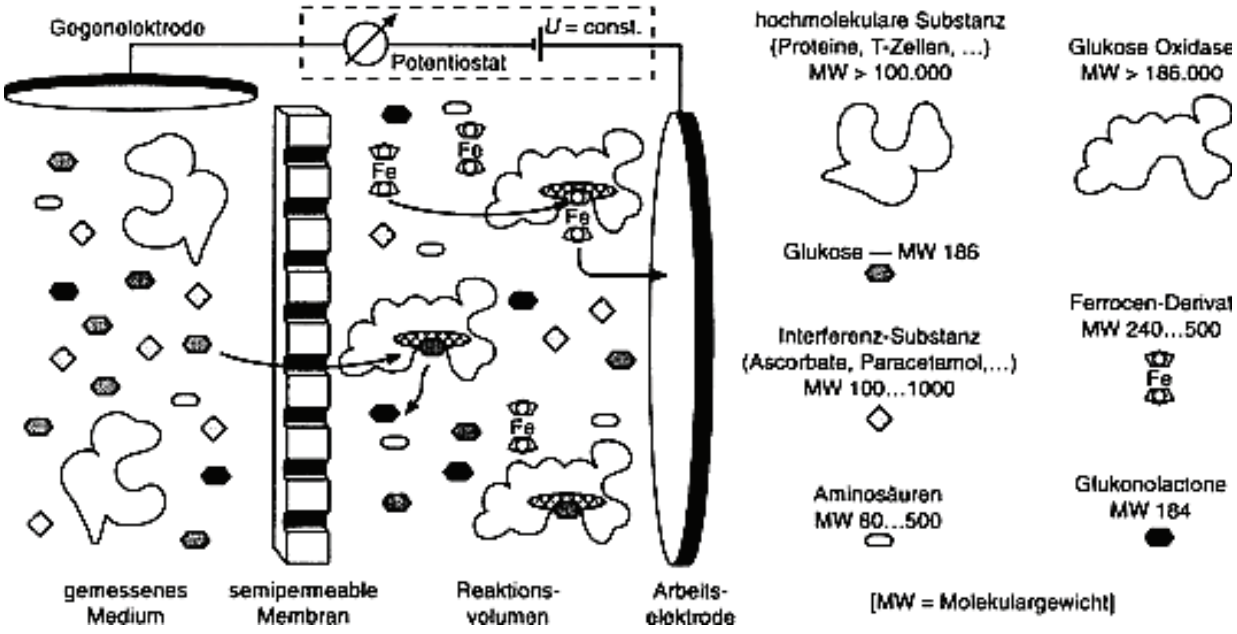


Bild 3.10: Aufbau eines amperometrischen Biosensors zum Nachweis von Glukose [2]

heterogenen Elektronentransferreaktionen, d. h. auf der Oxidation/Reduktion elektrodenaktiver Substanzen (Mediatoren). Die Selektivität wird hier auf mehreren Ebenen erreicht. Erstens trennt die Diffusion durch eine semipermeable Membran höhermolekulare Spezies ab. Anschließend kommt es zur selektiven Reaktion des Analyten (Glukose) am katalytisch aktiven Zentrum des Enzyms (Glukoseoxidase). Ein ausgesuchter Mediator (Ferrocen) dient

zur Kommunikation zwischen aktiviertem Enzymzentrum und der Elektrode. Des Weiteren kann aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale verschiedener Substanzen eine Selektion durch die Einstellung des Elektrodenpotentials erfolgen [21].
Bei genügend hoher Spannung ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungsübertragungsprozesses so groß, dass der Stofftransport limitierend wirkt. Der Diffusionsgrenzstrom I_d ist nun der Volumenkonzentration S_0 direkt proportional:

$$I_d = nAFD_S S_0/\delta \tag{3.9}$$

δ: Diffusionsschichtdicke
D_S: Diffusionskoeffizient
A: Elektrodenfläche
n: Anzahl ausgetauschter Ladungsträger

Vorteile amperometrischer Sensoren sind die niedrige Nachweisgrenze von 10^{-8} mol/l und der lineare Messbereich über 3 bis 6 Konzentrationsdekaden.
Ein weiterer Metabolismussensor ist der Harnstoffsensor. Harnstoff ist ein wichtiges Endprodukt des Eiweißabbaus im Körper, und der Nachweis der Harnstoffkonzentration in Ausscheidungsprodukten gestattet Aussagen über die Funktionsfähigkeit der Niere. Die enzymatischen Methode zur Bestimmung der Harnstoffkonzentration beruhen auf der Spaltung des Harnstoffs durch das Enzym Urease.

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \xrightarrow{\text{Urease}} 2NH_4^+ + OH^- + HCO_3^- \tag{3.10}$$

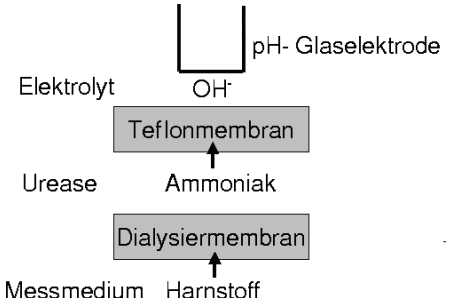


Bild 3.11: Prinzipielle Funktionsweise eines Harnstoffsensors auf Basis des Enzyms Urease [2]

Bei dem in Bild 3.11 gezeigten Sensor gelangt der Harnstoff über eine Dialysiermembran in eine Reaktionsschicht mit Urease. Das bei der Harnstoffspaltung entstehende Ammoniak (NH_4) diffundiert dann durch eine Kunststofffolie in einen Elektrolyten, dessen pH-Wert sich daraufhin ändert und von einer pH-Messkette angezeigt wird.

Ein prinzipielles Problem von Enzymsensoren ist die Alterung aufgrund der Deaktivierung des Katalysators. Da Enzyme komplexe Moleküle sind, können sie vielfältig chemisch angegriffen werden, so dass sie ihre Struktur und Wirksamkeit verlieren.

3.5 Elektrophorese

Zum Nachweis komplexer Molekülstrukturen wie verschiedener Proteine oder DNA-Stränge kommt häufig die Technik der Elektrophorese zum Einsatz. Unter Elektrophorese versteht man die Wanderung geladener Moleküle in einem flüssigen Elektrolyten im elektrischen Gleichstromfeld. Legt man an zwei Elektroden eine elektrische Spannung U, so erzeugt man in der Elektrolytlösung ein elektrisches Feld, welches eine Kraft auf darin befindliche geladene Teilchen mit der Ladung q auswirkt. Infolge dieser Kraft erfahren die Teilchen eine Beschleunigung. Die Geschwindigkeit v erhöht sich solange, bis sich elektrische Kraft und Reibungskraft ausgleichen. Für kugelförmige Teilchen kann die Reibungskraft durch das Stokessche Gesetz beschrieben werden

$$F_R = 6\pi\eta R v \tag{3.11}$$

η: dynamische Viskosität
R: Radius der Teilchen

Somit erhält man für die Geschwindigkeit geladener Teilchen in einer Elektrolytlösung unter Einfluss eines elektrischen Feldes

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta R} = \mu E \tag{3.12}$$

Teilchen unterschiedlicher Ladung und Masse (Größe) bewegen sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, so dass eine Trennung und Charakterisierung möglich ist (Bild 3.12). Man unterscheidet drei unterschiedliche elektrophoretische Trennmethoden:

Zonen-Elektrophorese Ein homogenes Puffersystem mit stabilem pH-Wert wird benutzt und die Trennung erfolgt nach Masse, Gestalt und Ladung. Als Maß für die elektrophoretische Beweglichkeit gilt die innerhalb einer bestimmten Zeit zurückgelegte Strecke.

Isoelektrische Fokussierung (IEF) Ein permanenter pH-Gradient entlang des elektrischen Feldes verursacht bei amphoteren Substanzen (Stoffe, die – je nach Milieu – sowohl als Säure als auch als Base wirken können) eine Änderung der Ladung während des Durchwanderns des Gradienten. Da die Substanz somit irgendwann eine Ladung von null aufweist (isoelektrischer Punkt), bewegt sie sich nicht mehr weiter und wird an dieser Stelle fokussiert.

Isotachophorese (ITP) Ein diskontinuierliches, mitwanderndes Puffersystem mit einem schnellen Leitionenelektrolyt und einem langsamen Folgeionenelektrolyt sorgt für eine stapelförmige Anordnung nach der elektrophoretischen Mobilität der Substanzen. Diese Methode wird oftmals bei der quantitativen Analyse angewandt.

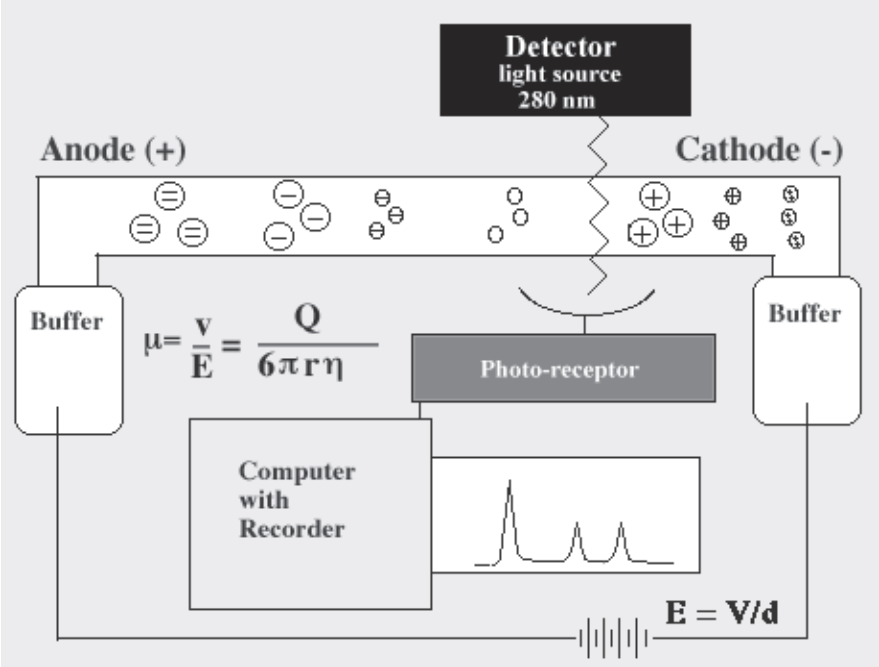


Bild 3.12: Schematischer Messaufbau zur Elektrophorese

Man unterscheidet elektrophoretische Trennmethoden in freier Lösung und Auftrennung in stabilisierenden Medien (Agarose-Gel).

Der pH-Bereich und die Ionenstärke sind die wichtigsten Merkmale eines Puffers und sind der Probenart anzupassen. Der pH-Wert sollte während der Elektrophorese stabil bleiben und den pH-Wert der Proben überdecken. Da die Pufferionen im elektrischen Feld ebenfalls mitwandern, müssen ausreichend große Puffervorräte vorhanden sein. Die Ionenstärke sollte bei stabiler Pufferkapazität gerade so hoch liegen, dass die zur Trennung benötigte Leistung möglichst gering ausfällt. Höhere Leistung führt zu einer Erwärmung des Trägermaterials und der Probe, was zu Veränderungen im Verhalten führen kann.

Die Wahl eines Trennmediums richtet sich nach der Art der zu untersuchenden Substanz. Die Medien müssen chemisch inert sein, ihre Struktur sollte weitgehend homogen und hitzestabil sein und ihr Vernetzungsgrad muss reproduzierbar eingestellt werden können. Die in der Biologie am häufigsten verwendeten polymeren Trägermaterialien sind die Agarose und das Polyacrylamid.

Polyacrylamid-Gele ermöglichen eine sehr genaue Auftrennung, da aufgrund der geringen Porengröße des Gels die Diffusion der Probenmoleküle unterbunden wird (daher auch

die Bezeichnung restriktives Gel). Eine Rückgewinnung von Substanzen aus dem Gel ist schwierig, weil der Prozess nicht reversibel ist.
Agarose wird aus roten Meeresalgen gewonnen und zeichnet sich durch eine großporige Matrix aus, so dass die Molekülgröße eine geringe Rolle spielt und nur nach der Ladung getrennt wird. Der Nachteil von Agarose ist das geringe Auflösungsvermögen. Vorteile sind die einfache Herstellung und die Möglichkeit, nach der Auftrennung aus dem Gel Stücke mit angereicherter Substanz herauszuschneiden.
Weitere Infos zu diesem Thema in [22, 23].

3.6 SAGAS-Sensor

Die mechanische Kompression eines piezoelektrischen Materials (z. B. Quarz) erzeugt eine elektrische Spannung, und umgekehrt führt eine elektrische Spannung zu einer mechanischen Verformung. Setzt man den Quarz einer periodischen elektrischen Spannung aus, breiten sich akustische Wellen im Volumen aus (BAW: bulk acoustic waves) und der Quarz wird in Schwingung versetzt (Oszillation). Da die Oszillationsfrequenz u. a. von der Masse des Schwingquarzes abhängt, kann man mit Hilfe einer aufgebrachten chemisch-sensitiven Sorptionsschicht kleine Masseänderungen aufgrund der Adsorption verschiedener Spezies detektieren.
Es existieren je nach Schnitt des Quarzkristalls verschiedene Wellenmoden (longitudinal, transversal, torsional). Um eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit und eine hohe Masseempfindlichkeit zu erreichen, werden für Schwingquarze Quarzkristalle mit einem AT-Schnitt (siehe Kap. 2.4) eingesetzt. Die Schwingfrequenz f_0 ist dann umgekehrt proportional der Dicke d des Kristalls

$$f_0 = N/d \tag{3.13}$$

mit der Frequenzkonstanten $N = 0.168$ MHz cm bei Raumtemperatur.
Bei einer Erhöhung der Schwingermasse um Δm und unter den Annahmen, dass die zusätzliche sensitive Schicht nur aufgrund ihrer Masse die Frequenz ändert sowie $\Delta m \ll m$, erhält man wegen $m = \varrho A d$ für die Frequenzverschiebung

$$\Delta f = -f_0 \frac{\Delta m}{m} \tag{3.14}$$

Bei typischen Schwingfrequenzen von 10 MHz und einer messbaren Frequenzänderung von 0.1 Hz sind Masseänderungen von 10^{-10} g/cm^2 nachweisbar.
Durch eine Erniedrigung der Kristalldicke könnte die Schwingfrequenz und somit die messbare Masseänderung erhöht werden. Jedoch sind dieser Erniedrigung Grenzen gesetzt auf-

grund der geringeren mechanischen Stabilität. Lord Rayleigh entdeckte 1885, dass es im Kristall auch Wellen gibt, die sich nur in einer relativ dünnen Oberflächenschicht ausbreiten. Dadurch haben sie eine um eine Größenordnung höhere Schwingfrequenz. Diese Oberflächenwellen (SAW: Surface acoustic waves) haben ihre mechanische und elektrische Komponente nur in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche. In Bild 3.13 ist die Ausbreitung einer Oberflächenwelle, erzeugt durch einen IDT (Interdigitaler Transducer) auf der Oberfläche eines Substrats, dargestellt. Ein IDT ist eine Metallelektrodenstruktur, deren Elektroden wie

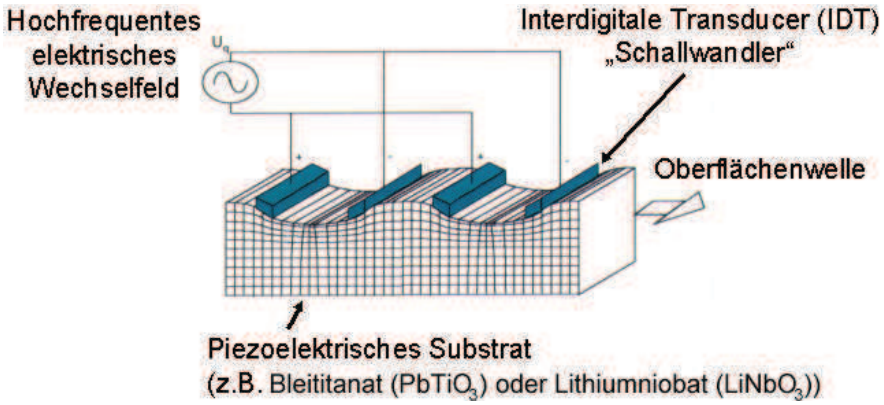


Bild 3.13: Anregung einer Oberflächenwelle mittels des hochfrequenten elektrischen Wechselfelds eines IDTs

in Bild 3.14 gezeigt eine Fingerstruktur aufweisen und auf unterschiedlichem elektrischem Potential liegen. Legt man ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld an, so erzeugt man

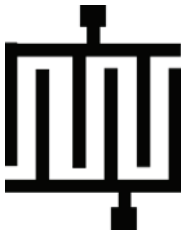


Bild 3.14: Schema eines Interdigitalen Transducers: Metallelektrodenstruktur mit benachbarten Elektroden auf unterschiedlichem Potential

periodische mechanische Spannungen zwischen den Elektroden, die sich zu einer Oberflächenwelle ausbilden. Ein IDT wirkt wie eine Reihe von Ultraschallquellen, die bei einem Fingerabstand von $\lambda/2$ konstruktiv interferieren und eine Oberflächenwelle bilden. Je mehr Finger ein IDT hat, desto schmaler ist seine Bandbreite.

Ein Gassensor basierend auf dem Prinzip der Oberflächenwellen (SAGAS) ist im einfachsten Fall aufgebaut wie in Bild 3.15 dargestellt. Auf einem piezoelektrischen Substrat (Quarz, $LiNbO_3$, $PbTiO_3$) werden zwei IDTs zur Erzeugung bzw. Detektion von Oberflächenwellen

aufgebracht. Dazwischen befindet sich eine selektive Sorptionsschicht, an der sich die zu detektierenden Spezies anlagern und durch ihre zusätzliche Masse die Schwingfrequenz entsprechend Gl. 3.14 ändern. Über einen HF-Verstärker wird das Signal zur weiteren elektronischen Auswertung weitergegeben. Der Vorteil dieser Anordnung ist die Integration von Signalerzeuger und Signaldetektor auf demselben Substrat.

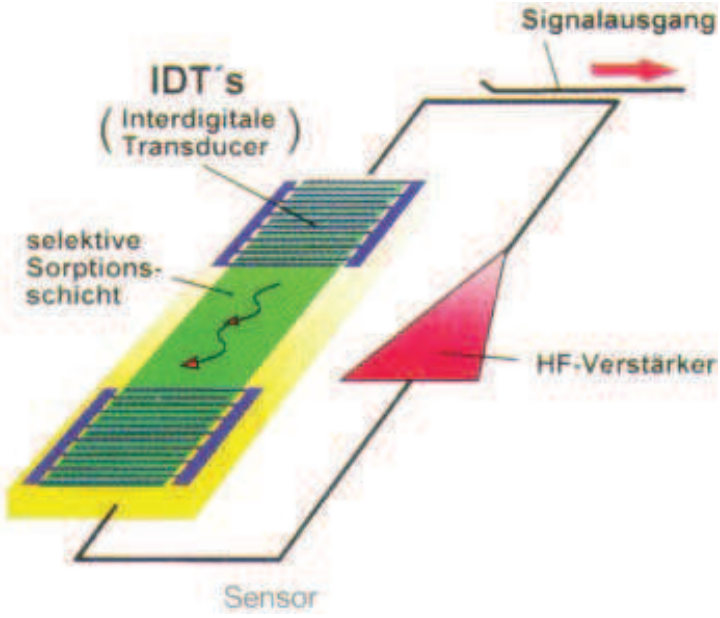


Bild 3.15: Messprinzip eines SAGAS-Sensors: Über einen Sende-IDT wird eine Oberflächenwelle angeregt und mit einem Empfänger-IDT detektiert. Die Adsorption des Analyten an der Sorptionsschicht führt aufgrund der zusätzlichen Masse zu einer messbaren Frequenzverstimmung.

Aufgrund der zweidimensionalen Struktur eines SAGAS-Sensors kann auch auf die bewährte planare Siliziumtechnologie zurückgegriffen werden. Da Silizium jedoch nicht piezoelektrisch ist, wird eine zusätzliche Schicht aus ZnO oder CdS benötigt. Für die Sorptionschicht werden meist Polymere eingesetzt.

Da diese Anordnung jedoch temperaturempfindlich ist und die Bestimmung der Frequenzänderung von solchen hohen Frequenzen (um die 400 MHz) technisch aufwendig ist, wird meist parallel zum eigentlichen Sensor ein Referenzsensor ohne Sorptionsschicht geschaltet (Bild 3.16). Die Frequenz der beiden Sensoren wird über einen Mischer geleitet, so dass man eine leicht messbare Differenzfrequenz <10 MHz erhält. Zusätzlich ergibt sich dadurch eine Temperaturkompensation.

Der Vorteil eines SAGAS-Sensors, verschiedene Spezies nur aufgrund ihrer Eigenmasse zu detektieren, ist auch sein Nachteil, da es schwierig ist, eine sensitive Schicht, die eine hohe

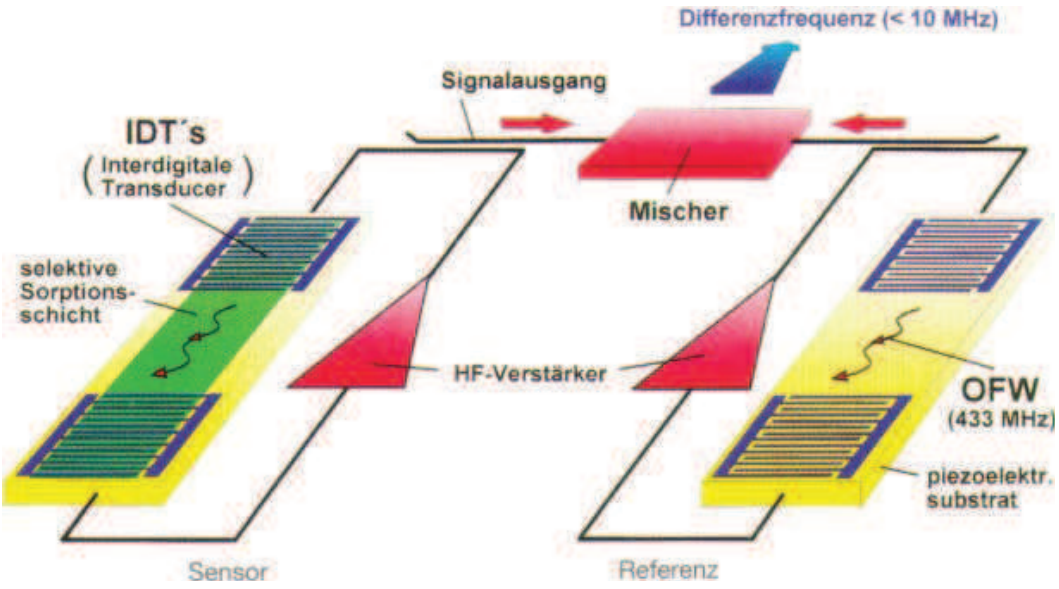


Bild 3.16: Erweiterung des SAGAS-Sensors durch einen Referenzsensor zur Minderung der Temperaturanfälligkeit und Erniedrigung der Messfrequenz durch einen Mischer

Empfindlichkeit, d. h. Adsorptionsrate für eine bestimmte Spezies, schnelle Antwortzeiten und Reversibilität besitzt, zu finden. Es kommen chemische oder biochemische Systeme zum Einsatz. Der Analyt kann entweder durch Chemisorption oder Absorption/Adsorption mit der sensitiven Schicht interagieren. Für die Selektivität ist die Chemisorption zu bevorzugen, jedoch wird der Analyt dann stark und oftmals irreversibel gebunden. Um Reversibilität zu garantieren, werden deshalb Sorptionsschichten auf Basis der Adsorption verwendet. Es existieren verschiedene SAW-Sensoren zum Nachweis von H_2, O_2, Halogenen, Wasserdampf, H_2S, SO_2, NH_3, NO_2 etc., die sich unterscheiden im Material für das Substrat und die sensitive Schicht, der Frequenz und der Betriebstemperatur.

Da die Querempfindlichkeit bei SAGAS-Sensoren meist groß ist und sich mehrere Signale überlagern, werden oftmals Sensorarrays aus verschiedenen Sensortypen in Kombination mit einer Mustererkennung eingesetzt wie in Bild 3.17 dargestellt. Mittels des Einsatzes neuronaler Netze können die verschiedenen Muster (siehe Bild 3.18) ausgewertet werden, so dass auch komplexe Analyten detektiert werden können.

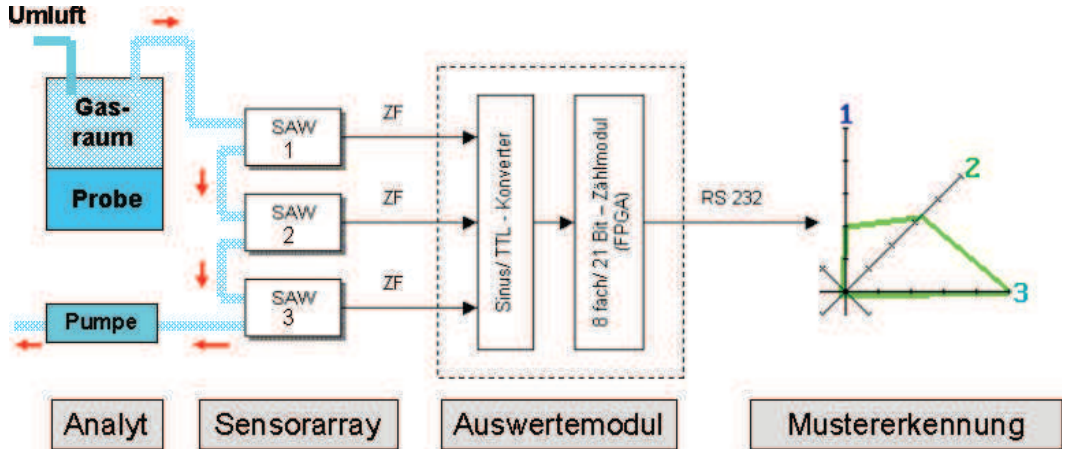


Bild 3.17: Sensorarray mit angeschlossenem Auswertemodul für die Mustererkennung

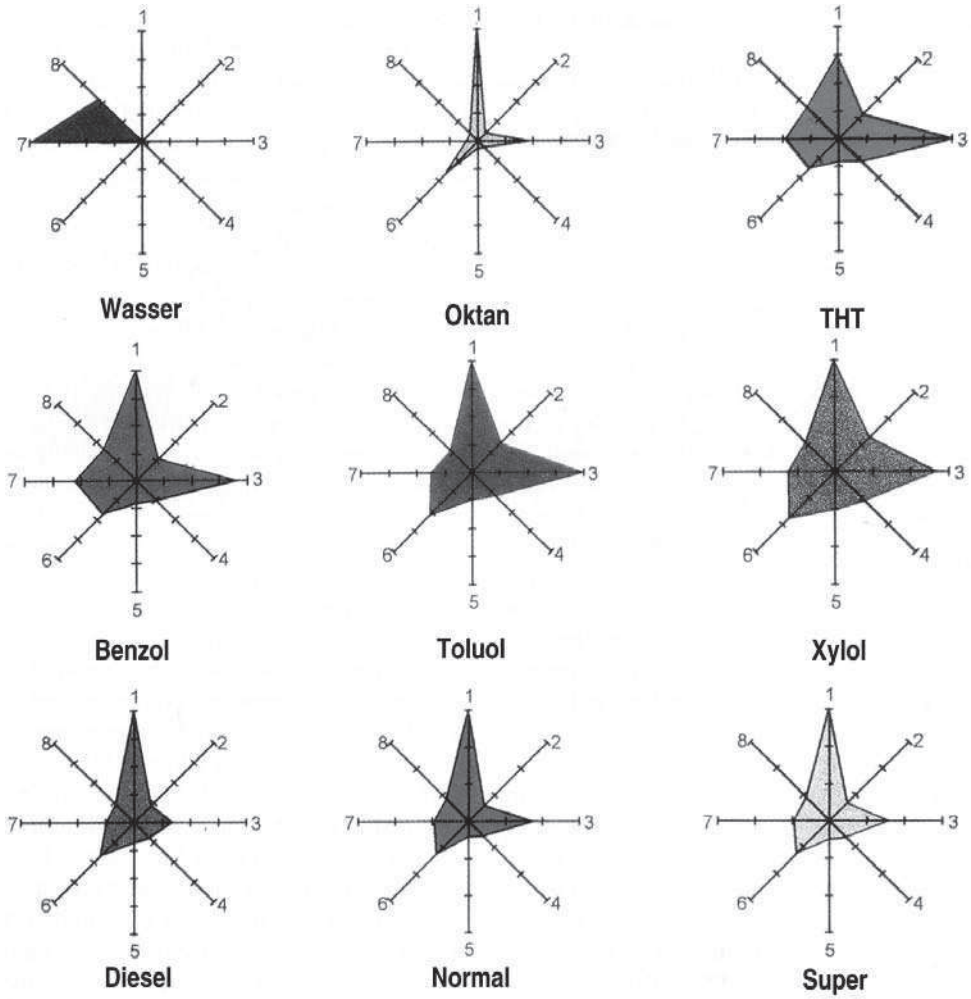


Bild 3.18: Verschiedene Analyten erzeugen unterschiedliche Muster, die dann mit neuronalen Netzen ausgewertet werden können. Nach M. Rapp, *Nachrichten aus der Chemie. Technik und Laboratorium* **44** (1996), 1088-1092

Kapitel 4

Gassensoren

Die Entwicklung von Sensoren zur Messung und Überwachung von Gasen hat ihren Ursprung in der progressiven Industrialisierung im 20. Jahrhundert. Der spezielle Bedarf an Gassensoren leitet sich aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern wie Kohle, Gas und Erdöl ab. Derzeitig finden Gassensoren in drei wesentlichen Bereichen Verwendung:

(1) Als Sauerstoffsensoren zur Kontrolle und Steuerung von Verbrennungsprozessen (0 ... 20 % Sauerstoff)
(2) Sensoren im Explosionsschutz für brennbare Gase (Überwachungsbereich bis wenige Prozent)
(3) Sensoren für toxische Gase (Überwachungsbereich 0 ... 100 ppm)

Zukünftige Entwicklungen zielen auf die selektive Unterscheidung von Gasen ab, bis hin zur Detektion von Gerüchen (elektronische Nase). Im Folgenden werden wir einen Schwerpunkt auf Abgassensoren im Automobil legen, da diese in großen Stückzahlen bei der Schadstoffreduktion von Verbrennungsprozessen zum Einsatz kommen.

4.1 Verbrennung und Emissionen

Die Verbrennung von Kraftstoff (fossiler Energieträger) ist die Oxidation von Kohlenwasserstoffen (HC) mit dem Sauerstoff der zugeführten Luftmenge (Bestandteile der Luft: 21 % O_2, 78 % N_2, 1 % Edelgase). Bei einer idealen Verbrennung wird 1 kg Kraftstoff mit 14,9 kg Luft (3.4 kg O_2, 11,5 kg N_2) zu 3,1 kg CO_2, 1,3 kg H_2O und 11,5 kg N_2 umgewandelt. Bei der vollständigen Verbrennung durchläuft der Stickstoffanteil der zugeführten Verbrennungsluft hierbei die Verbrennung unverändert, es entstehen also neben der thermischen Energie lediglich unschädliches Wasser und CO_2. CO_2 ist jedoch als Treibhausgas mit verantwortlich für die Erwärmung der Erdatmosphäre. Ein wirksamer Klimaschutz ist also direkt von der

Reduzierung/Einsparung an fossilen Energieträgern/Kraftstoff bzw. der Einführung alternativer Energien abhängig. In der Realität läuft die Verbrennung jedoch nicht ideal/vollständig

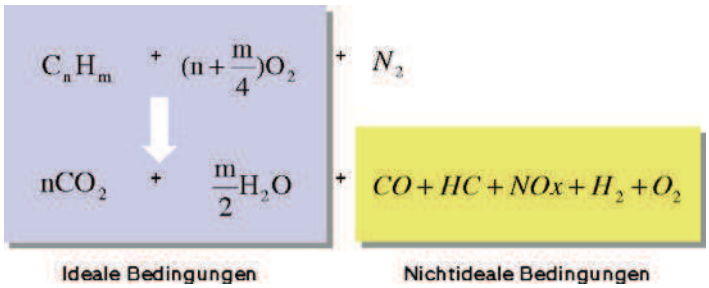


Bild 4.1: Chemie einer Verbrennung

ab, siehe Bild 4.1. Im Motorenabgas sind beispielsweise zusätzliche Produkte unvollständiger Oxidation vorhanden: H_2 (ungiftig), CO und HC (giftig). Außerdem enthält das Abgas die Oxidationsprodukte des Stickstoffs NO_x (giftig). Auch die im Kraftstoff enthaltenen luftfremden Komponenten, wie Blei, Schwefel und Ruß, bilden Schadstoffe.
Zur Charakterisierung einer Verbrennung wird die Luftzahl λ definiert als das Verhältnis des aktuellen Luft/Kraftstoff-Verhältnisses zum stöchiometrischen Luft/Kraftstoff-Verhältnis.

$$\lambda = \frac{(M_{Luft}/M_{Kraftstoff})_{aktuell}}{(M_{Luft}/M_{Kraftstoff})_{stöchiometrisch}} \tag{4.1}$$

Stöchiometrische Verhältnisse entsprechen $\lambda = 1$. Bei Luftmangel ($\lambda < 1$) spricht man von einem „fetten“, bei Luftüberschuss ($\lambda > 1$) von einem „mageren“ Gemisch.
Die Abgaszusammensetzung (Emissionen) ist sehr stark von λ abhängig (Bild 4.2). Bei fettem Gemisch entstehen hohe Konzentrationen von CO, H_2 und HC, während bei magerem Gemisch die Anteile an NO_x und freiem Sauerstoff ansteigen. Bei einer Gemischzusammensetzung von $\lambda > 1,2$ nimmt aufgrund niedriger Brennraumtemperaturen die NO_x-Konzentration wieder ab, während die HC-Konzentration zunimmt. Die CO_2-Emission erreicht bei leicht magerem Gemisch ($\lambda \approx 1,1$) ihr Maximum. Um die heute gültigen Abgas-Grenzwerte zu erfüllen, ist eine katalytische Nachbehandlung des Abgases, d.h. Oxidation von CO, H_2 und HC zu CO_2 und H_2O, sowie Reduktion von NO_x zu N_2 und O_2 notwendig. Als effektivstes Konzept hat sich der Dreiwegekatalysator mit Lambda-Regelung erwiesen, womit eine Reduzierung aller drei Schadstoff-Komponenten möglich ist. Für eine optimale Funktion des Katalysators muss der Motor in einem engen Bereich $\Delta\lambda < 0,005$ um $\lambda = 1$ (Katalysatorfenster) betrieben werden (Bild 4.3). Dies ist nicht mehr mit einer reinen Gemischsteuerung erreichbar, sondern nur mit einer Gemischregelung, die mit Hilfe der Lambda-Sonde den λ-Wert vor dem Katalysator bestimmt und nachführt. Die Wirkung einer Katalysatorregelung auf die Schadstoffemissionen verdeutlicht Bild 4.4. Mit einem ge-

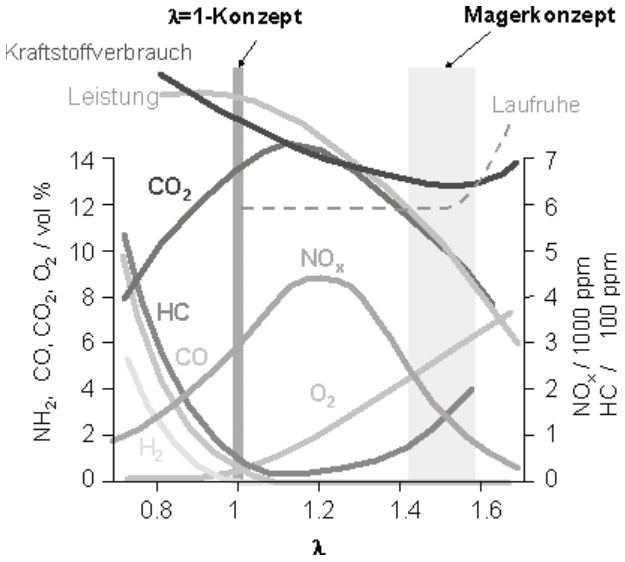


Bild 4.2: Typischer Verlauf von Kraftstoffverbrauch, Leistung und Rohabgaszusammensetzung in Abhängigkeit von Lambda (λ) für Ottomotoren [24]

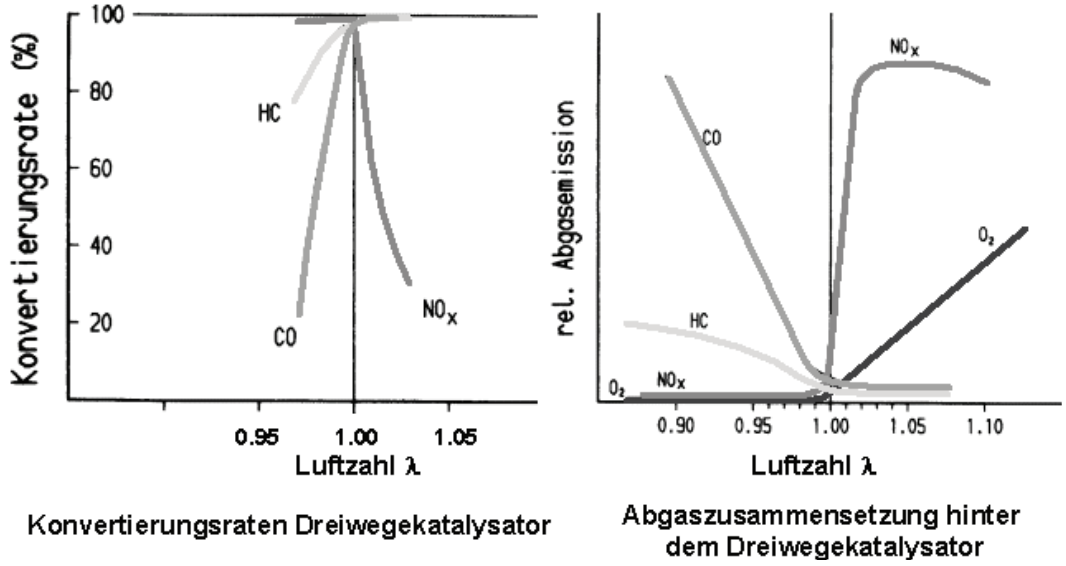


Bild 4.3: Konvertierungsrate (links) und Abgaszusammensetzung (rechts) hinter einem 3-Wege-Katalysator

regelten 3-Wege-Katalysator lassen sich die 3 Hauptemissionen (HC, CO, NO_x) auf 1/10 der Rohemissionen senken. Als Alternative zum λ=1-Konzept werden heute auch Mager- und Mager-Mix-Konzepte untersucht, wobei letzteres schon in Serienfahrzeugen eingesetzt wird. Beim Mager-Mix-Konzept werden neben λ=1-Phasen auch Magerphasen bis zu $\lambda = 1,6$ gefahren. Der maximale λ-Wert stellt einen Kompromiss zwischen niedrigem Kraftstoffverbrauch, erlaubten Emissionswerten und akzeptabler Motorlaufruhe dar. Wenn eine höhere Motorleistung erforderlich ist, regelt man auf $\lambda = 1$, das nahe am Leistungsmaximum bei $\lambda = 0,9$ liegt. Da ein Mager-Mix-Motor insgesamt sparsamer (theoretische Einsparung max.

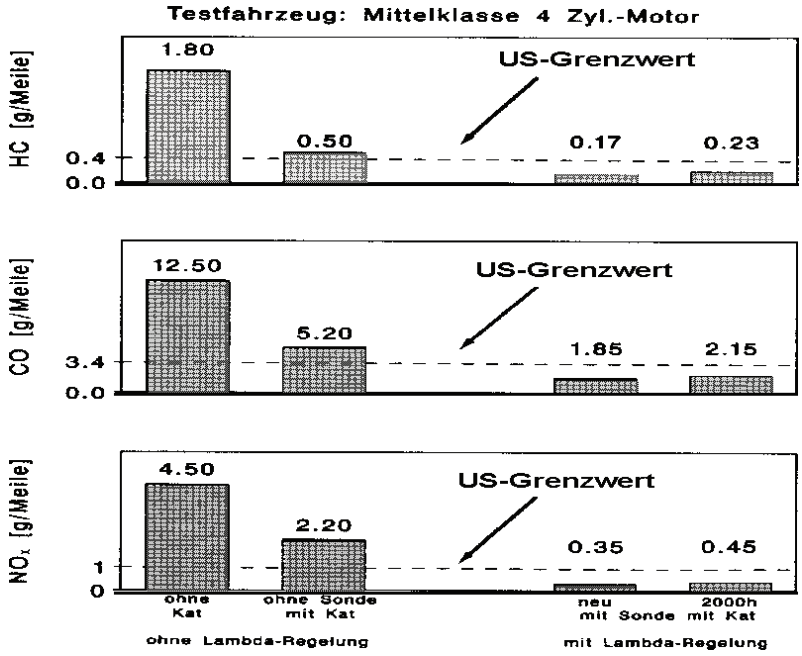


Bild 4.4: Vergleich der Abgaswerte ohne, mit ungeregeltem und geregeltem Katalysator [24]

15 %) als ein reiner λ=1-Motor ist, wird zwar ein geringerer CO_2-Ausstoß erreicht, allerdings erhält man während der Magerphase höhere NO_x-Werte in Verbindung mit einem Dreiwegekatalysator. Daher ist ein zusätzlicher NO_x-Reduktionskatalysator zur Schadstoffreduzierung für Magermotoren notwendig. Diese neuen Katalysatorstrategien führten zur Weiterentwicklung in der Lambdasensorik (Breitbandsonde) und forcieren die Forschung auf dem Gebiet alternativer Sensorstrategien (NO_x-Sonde).

4.2 Feststoffelektrolyt-Abgassensoren

4.2.1 Nernstspannung

Der Arbeitsweise potentiometrischer Sensoren liegt das Nernst-Sonde-Prinzip und somit die Nernstsche Gleichung zugrunde. Es wird stromlos das Potential zwischen einer „Referenz“- und einer „Messelektrode“ gemessen. Am Beispiel der λ-Sonde (yttriumdotierter ZrO_2-Festelektrolytsensor zur O_2-Messung) soll das Nernst-Sonde-Prinzip erklärt werden.
Bei der λ-Sonde wird als gasundurchlässiger ionenleitender Elektrolyt yttriumdotiertes Zirkonoxid (YSZ) verwendet. Der Elektrolyt wird so eingesetzt, dass er Abgas (Messraum) und Umgebungsluft (Referenzumgebung), in denen unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke herrschen, voneinander trennt. Als Elektroden werden auf beiden Seiten katalytisch aktive Platin-Elektroden (Platin-Cermet-Schichten; Cermet: Ceramic Metal) verwendet. Man erhält eine

vom Sauerstoffpartialdruck[1] abhängige elektrische Spannung nach der Nernstschen Gleichung (Bild 4.5). Die an den Elektroden und im Elektrolyten ablaufenden Vorgänge und die

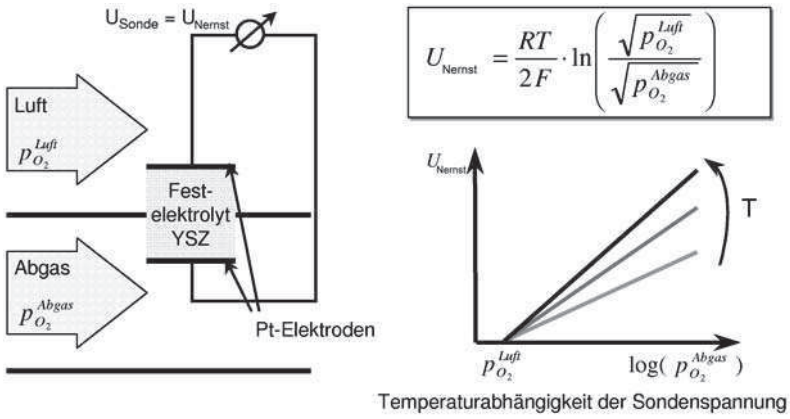


Bild 4.5: Prinzipskizze der λ-Sonde und Nernstsche Gleichung [25]

Nernstsche Gleichung sollen im Folgenden genauer erklärt werden.
Bild 4.6 zeigt vereinfacht die Vorgänge, die an der Pt-Innenelektrode (Referenzelektrode), im Elektrolyten und an der Pt-Außenelektrode (Abgaselektrode) stattfinden.

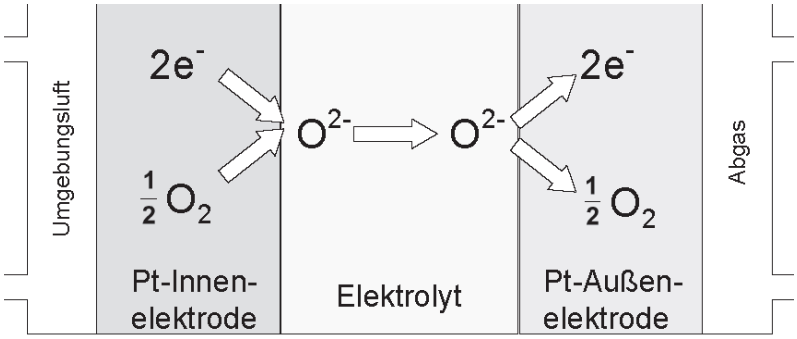


Bild 4.6: Vorgänge an der Pt-Innenelektrode und Pt-Außenelektrode [26]

Die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke erzeugen über dem Festelektrolyten einen Konzentrationsgradienten, der einen Diffusionsstrom von Sauerstoffionen bewirkt. Auf der Seite mit höherem Sauerstoffpartialdruck (Pt-Innenelektrode auf Umgebungsluftseite, $p_{O_2} = 0,2$ als Referenzwert) wird der Sauerstoff entsprechend der Reaktion $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ negativ aufgeladen, er *dissoziiert* in O^{2-}-Ionen. Die O^{2-}-Ionen werden in das Gitter des Festelektrolyten eingebaut und diffundieren aufgrund des O_2-Konzentrationsgradienten zur Abgasseite, es entsteht ein Sauerstoffionen-Diffusionsstrom. Auf der Abgasseite (an der Drei-Phasengrenze Festelektrolyt/Pt-Außenelektrode/Abgas, vgl. Bild 4.8) findet eine Entla-

[1] Der *Partialdruck* p_A einer Gaskomponente A ist ihrem Molenbruch (Stoffmengenanteil) x_A proportional: $p_A = x_A \cdot p_{Gesamt}$ (p_{Gesamt} ist der Gesamtdruck des Gasgemischs).

dung gemäß der Reaktion $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ statt.
Durch die Ionenleitung (Diffusion der O^{2-}-Ionen) im Festelektrolyten bauen sich an den Grenzschichten zwischen den Pt-Elektroden und dem Festelektrolyten Ladungsansammlungen (Ladungsdoppelschichten) auf (Bild 4.7). Es existieren *elektrochemische Doppelschichten* an den beiden Grenzschichten Pt-Innenelektrode/Festelektrolyt bzw. Pt-Außenelektrode/Festelektrolyt. Da durch den Elektrolyten keine Elektronen zum Ladungsausgleich flie-

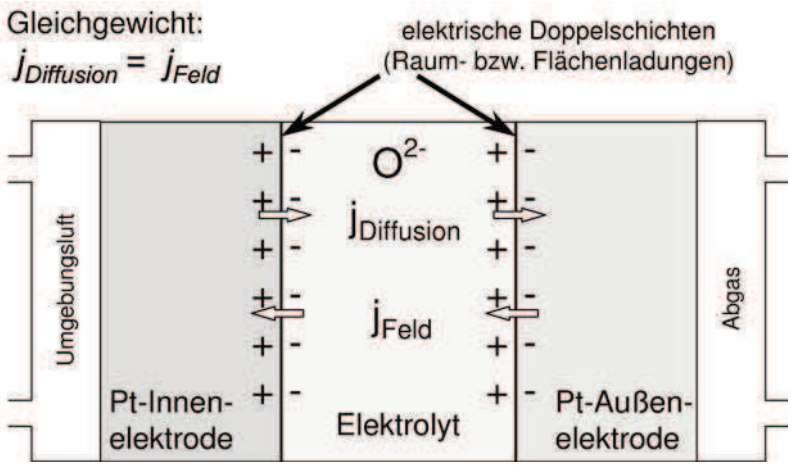


Bild 4.7: Entstehung der elektromotorischen Kraft (EMK) an elektrochemischen Doppelschichten [26]

ßen können, baut sich ein elektrisches Feld auf, das der Diffusion der O^{2-}-Ionen entgegenwirkt. Die auf die O^{2-}-Ionen ausgeübte Feldkraft kompensiert schließlich die von der Partialdruckdifferenz abhängige Diffusionskraft (im Gleichgewicht gilt : Diffusionsstrom $j_{Diffusion}$= Feldstrom j_{Feld}, siehe auch Bild 4.7). Das elektrische Feld erzeugt eine Spannung U_{Nernst}, die über die Pt-Elektroden an beiden Seiten des Festelektrolyten abgegriffen werden kann. Diese Spannung wird auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Sie ist von der Temperatur und den Sauerstoffpartialdrücken auf Abgas- und Umgebungsluftseite abhängig.

$$\text{EMK} = U_{Nernst} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{\sqrt{p_{O_2}^{Luft}}}{\sqrt{p_{O_2}^{Abgas}}}\right) \tag{4.2}$$

R: Gaskonstante
$p_{O_2}^{Luft}$: Sauerstoffpartialdruck in der Luft
$p_{O_2}^{Abgas}$: Sauerstoffpartialdruck im Abgas

Eine ausführliche Herleitung der Nernstschen Gleichung ist in [26] zu finden.

4.2.2 Lambda-1-Sonde

Eine eindeutige Messung des λ-Wertes im Abgas ist nur möglich, wenn sich an der katalytisch wirksamen Pt-Außenelektrode ein thermodynamisches Gleichgewicht der reagierenden Gase einstellen kann. Alle Gaskomponenten müssen an der Außenelektrode vollständig miteinander reagieren. Durch die katalytische Aktivität des Platins wird das aus dem Zylinder strömende Abgas mit dem Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2}^{Abgas}$ ins Gleichgewicht „gesetzt“ (nachverbrannt), so dass sich der Gleichgewichtspartialdruck $p_{O_2}^{Abgas}$ einstellt.

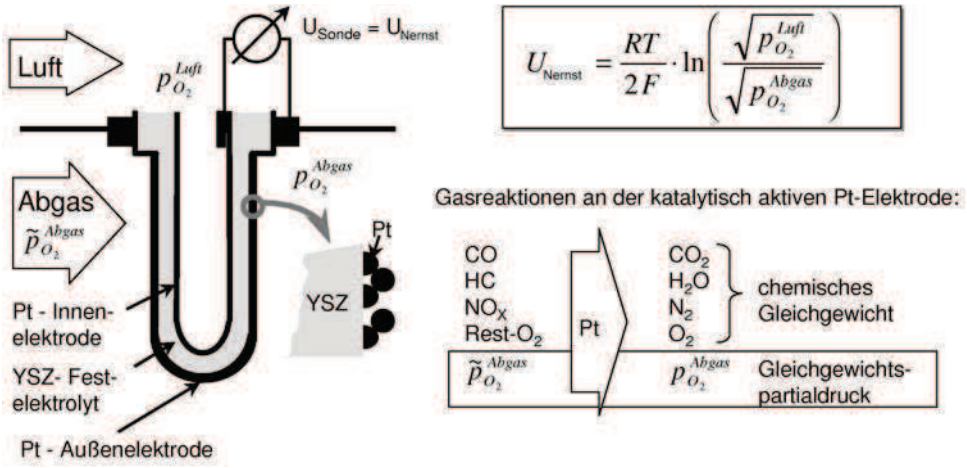


Bild 4.8: Schematischer Aufbau und Funktion der λ-Sonde [25]

Nur der übrigbleibende „Rest-Sauerstoff“ ist bestimmend für die Funktion der λ-Sonde. Eine unvollständige Reaktion würde das Lambdasignal verfälschen, da sich durch den höheren Sauerstoffpartialdruck aufgrund der unvollständigen Reaktion an der 3-Phasen-Grenze ein (bezogen auf den dem λ-Wert entsprechenden O_2-Partialdruck) „falscher“ Sauerstoffpartialdruck einstellen würde.

Da sich die Konzentration des „Rest-Sauerstoffs“ in der Nähe der stöchiometrischen Luft-Kraftstoff-Zusammensetzung ($\lambda = 1$) um mehrere Zehnerpotenzen ändert, ergibt sich in diesem Bereich eine große Spannungsänderung. Daraus folgt die charakteristische Kennlinie der λ-Sonde, die in Bild 4.9 dargestellt ist und der Sonde ihren Namen gab.

Weil das Motorabgas je nach Fahrzustand (Warmlaufen, Beschleunigung, konstante Geschwindigkeit, Bremsen) extrem hohe Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Gaskomponenten hat, muss die λ-Sonde das Gasgemisch an der Abgaselektrode vollständig ins thermodynamische Gleichgewicht bringen können. Neben der katalytischen Wirksamkeit der Elektroden muss die Sonde dazu mit einer Schutzschicht („Diffusionsbarriere“) versehen werden, durch die nur eine begrenzte Gasmenge an die Elektrode gelangt. Wird das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht, weil eine zu große Gasmenge an die

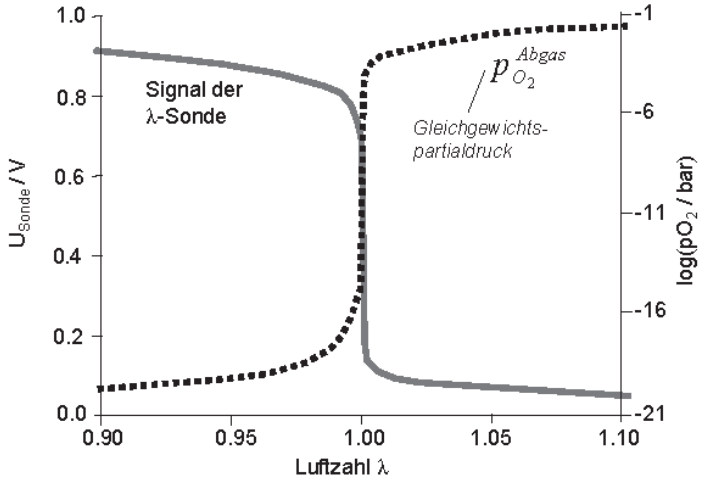


Bild 4.9: Zusammenhang zwischen Luftzahl λ und Sondenspannung der λ-Sonde. Die gepunktete Kurve zeigt den Verlauf des Gleichgewichtspartialdrucks [24]

Elektrode gelangt, „misst“ die Sonde einen falschen Wert, der nichts mit der ursprünglichen Kraftstoffmischung zu tun hat.

Der konstruktive Aufbau der konventionellen λ-Sonde ist in Bild 4.10 links dargestellt. Die

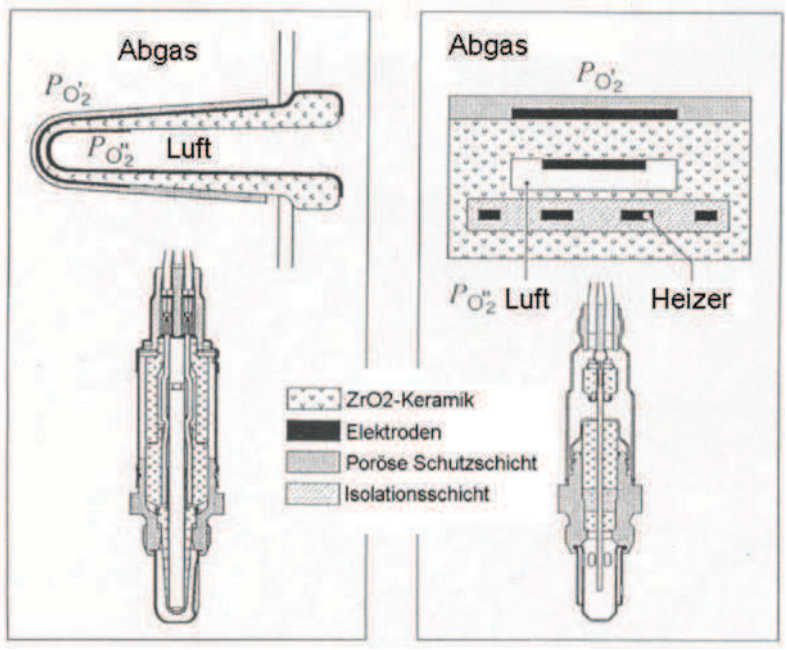


Bild 4.10: Technische Realisierung einer λ-Sonde: Finger-Typ (links) und Planar-Typ (rechts) [25]

ZrO_2-Keramik ist dabei in Form eines Bechers („Finger“) ausgeführt. Dieses eigentliche ZrO_2-Sensorelement mit Pt-Elektroden und poröser Schutzschicht ist unter einer Schutzkappe verborgen. Das Element ist etwa 5 cm lang. Das aufwendige keramische Gehäuse sorgt dafür, dass die Gasvolumina voneinander getrennt werden und der Sensor ausreichend stoßfest ist. Bei Fingersonden mit eingebautem Heizelement beträgt die Leistungs-

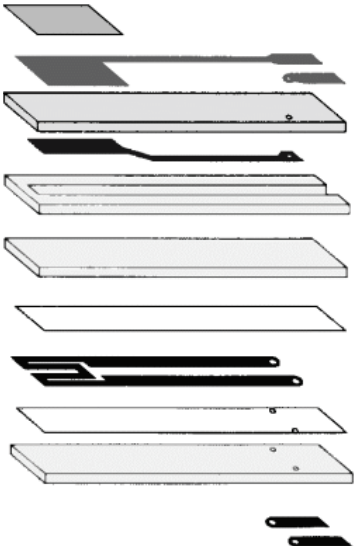
aufnahme 7 bis 18 W. Diese Ausführung führt im Wesentlichen zu besseren Kaltstarteigenschaften.

Um die verschärften Abgasgrenzwerte auch in Zukunft erfüllen zu können, wird an neuen Sensorkonzepten gearbeitet. Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Realisierung einer herkömmlichen beheizten λ=1-Sonde in planarer Herstellungstechnologie (Bild 4.10 rechts). Die planare Sonde arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die Fingersonde. Die Planartechnologie bietet gegenüber der Fingersonde jedoch folgende Vorteile:

- geringere Leistungsaufnahme des Heizelements (5 ... 7 W) aufgrund der geringeren zu heizenden Masse und damit auch
- kürzere Aufheizphase (≈ 10 s gegenüber 30 s bis 1 min. bei Finger-Sonden) und damit schnellere Betriebsbereitschaft der Abgasregelung (etwa 80 % der Gesamtemissionen fallen bei konventionellen Regelungen in der Startphase ($\approx$ 1 min.) des Motors an, deshalb liegt hier das größte Optimierungspotential)
- kleiner ($64 \times 4 \times 1$ mm^3) und leichter

Weil die planare λ=1-Sonde die gleiche Charakteristik hat wie die Finger-Sonde, kann sie direkt in der herkömmlichen Regelung eingesetzt werden. Die einzelnen Kompenenten der planaren Sonden und die dafür verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Planares Baukonzept für die λ-Sonde [25]



Schicht	*Werkstoffe*	*Technologie*
Schutzschicht	YSZ/Spinell	Siebdruck/Plasmaspritzen
Außenelektrode	Pt-Cermet	Siebdruck
Sensorfolie	YSZ	Folientechnik
Innenelektrode	Pt-Cermet	Siebdruck
Referenzluftkanal	YSZ	Folientechnik
Mittelfolie	YSZ	Folientechnik
Isolation	Al_2O_3	Folientechnik
Heizmäander	Pt	Siebdruck
Isolation	Al_2O_3	Folientechnik
Heizersubstrat	YSZ	Folientechnik
Anschlüsse	Pt	

4.2.3 Grenzstromsonde

Die Zweipunkt-λ-Sonde ist für die Regelung des λ-Verhältnisses im Magerbetrieb ($\lambda > 1$) aufgrund ihrer geringen Empfindlichkeit (Beispiel: $U_s < 65\,\text{mV}$ für $\lambda > 1,05$) in diesem Sauerstoffpartialdruckbereich nicht geeignet. Daher ergeben schon geringe Spannungsstörungen von wenigen mV eine deutliche Verfälschung des Messwertes. Die Breitband-λ-Sonde ist deshalb die notwendige Weiterentwicklung der etablierten Zweipunkt-λ-Sonde. Sie arbeitet als Grenzstromsonde nach dem amperometrischen Prinzip und ermöglicht die uneingeschränkte Bestimmung des gesamten λ-Bereichs (im fetten wie im mageren Gemisch). Das Funktionsprinzip (Bild 4.11) basiert auf einer ZrO_2-Pumpzelle mit vorgelagerter Diffusionsbarriere, die den Sauerstofftransport vom Abgasraum in die Zelle begrenzt. Für den Pumpstrom ergibt sich daraus eine annähernd proportionale Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck des Abgases. Derartige Sonden werden zur Zeit durch Integration mehrerer keramischer Folien in relativ komplexen Strukturen realisiert. Bei diesem Sensorprinzip wird

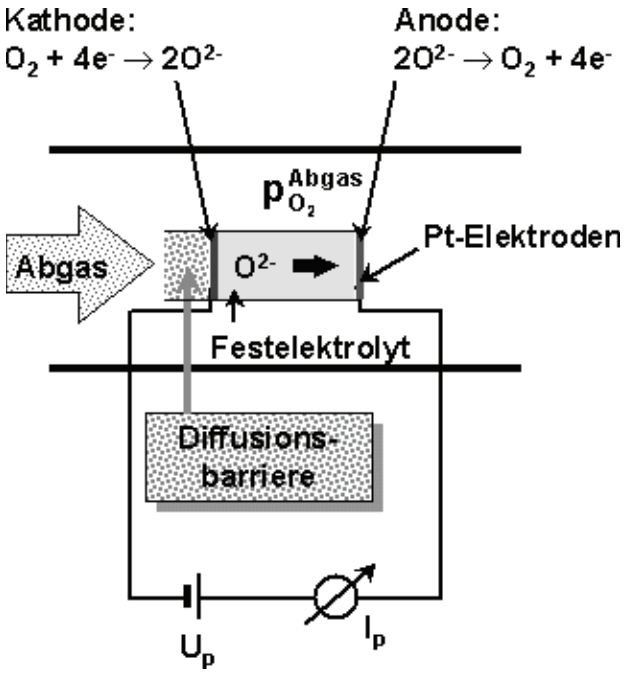


Bild 4.11: Funktionsprinzip des Grenzstromsensors (amperometrischer Sauerstoff-Sensor) [25]

das Sensorelement als elektrochemische Sauerstoffpumpe verschaltet. Im Prinzip arbeitet die Sauerstoffpumpe als „Festelektrolyt-Brennstoffzelle“ in umgekehrter Richtung, d.h. durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden wird ein Sauerstoffionenstrom von der Kathode zur Anode (Elektrodenmaterial: Platin) durch den Elektrolyten (Zirkonoxid) hervorgerufen. Aus dem Kathodenraum wird nun kontinuierlich Sauerstoff abgepumpt. Aus dem Abgasraum strömt Sauerstoff nach. Zwischen Gasraum und Kathode befindet sich eine Dif-

fusionsbarriere, die das Nachfließen der O_2-Moleküle zur Kathode begrenzt, so dass sich oberhalb einer bestimmten Pumpspannung ein Maximalwert des Pumpstroms (Diffusionsgrenzstrom) einstellt, der vom Sauerstoffpartialdruck im Abgasstrom abhängig ist. Für den Diffusionsstrom I_p gilt allgemein

$$I_p = -\frac{4F}{RT} D_{O_2} \frac{A}{L} p \ln\left(1 - \frac{p_{O_2}}{p}\right) \tag{4.3}$$

F: Faraday-Konstante
D_{O_2}: Diffusionskoeffizient (Sauerstoff in porösem Körper)
A: Querschnittsfläche
L: Diffusionslänge

und bei geringer Sauerstoffkonzentration gilt annähernd

$$I_p \cong \frac{4F}{RT} D_{O_2} \frac{A}{L} p_{O_2} \qquad D_{O_2} \propto T^{1,75} \Rightarrow I_p \propto T^{1,75} \tag{4.4}$$

Der Diffusionsgrenzstrom ist dem Sauerstoffpartialdruck im Abgas in erster Näherung proportional und damit eine Funktion der Luftzahl λ. Für den Pumpstrom gilt der Zusammenhang nach Gl. 4.3. Die Temperaturabhängigkeit der Kennlinien (Bild 4.12 rechts) wird hauptsächlich über die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten bestimmt. Der Pumpstrom steigt demnach mit der Temperatur. In Bild 4.12 links sind gemessene

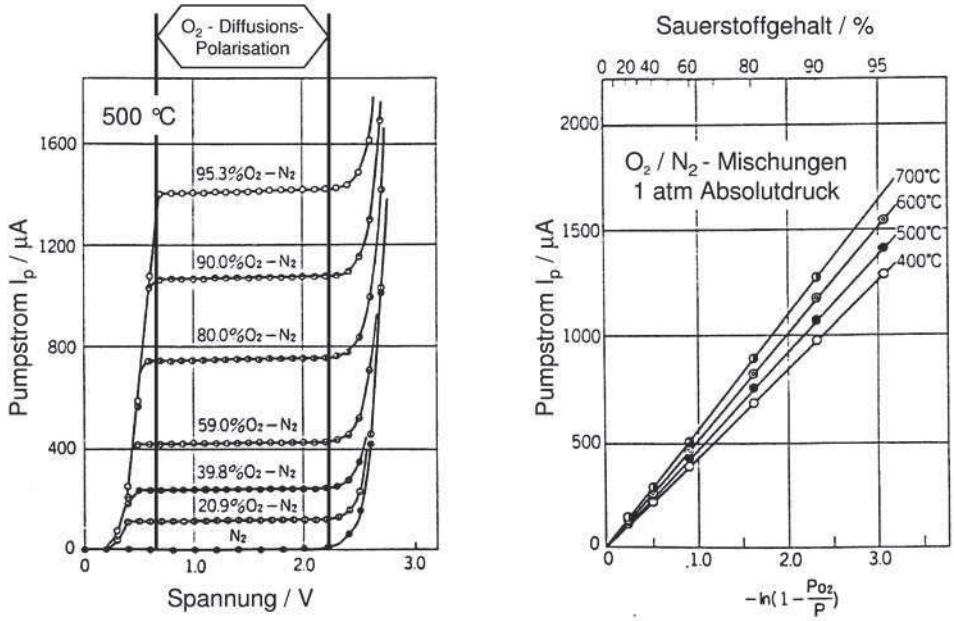


Bild 4.12: Amperometrischer Sauerstoffsensor, Strom/Spannungs-Kennlinien [25]

Strom-Spannungs-Kennlinien einer Grenzstromsonde für T = 500 °C mit dem Sauerstoffpartialdruck als Parameter gezeigt. Trägt man die charakteristischen Stromplateaus aus Bild 4.12 links in ein Kennfeld ein, ergeben sich die Sensorkennlinien in Bild 4.12 rechts.

4.2.4 Katalytisch modulierte Sensoren: Mischpotential-Sensor

Verbrennungsabgase bestehen aus Gasmischungen von N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O, HC und NO_x, die alle Einfluss auf den Sauerstoffpartialdruck an der Sensorelektrode, bzw. bei einer Nernstzelle auf die Potentialbildung, nehmen können. Welche dieser Reaktionen entscheidend das Potential (Sauerstoffpartialdruck an der Elektrode) bestimmt, hängt von der Temperatur, den katalytischen Eigenschaften der Elektrode/Sensormaterial, den beteiligten Gaskomponenten sowie ihrer Konzentration ab. Im Folgenden sprechen wir weiterhin von Potentialbildung, da wir am Schluss des Kapitels ein Beispiel mit einer Nernstzelle (potentiometrische Sonde) zeigen. Es können aber genauso gut andere Sauerstoffsensoren (resistive Sensoren) beim Mischpotential-Prinzip zur Detektion des resultierenden Sauerstoffs eingesetzt werden.
Die relevanten Gasreaktionen lassen sich in drei Mechanismen einteilen.

Mechanismus A: Sauerstoffelektrode

Das Elektrodenpotential ist eine Funktion der Sauerstoffkonzentration im Abgas: $p(O_2)_{\text{Elektrode}} = p(O_2)_{\text{Abgas}}$. Dies ist bei Temperaturen $T > 600\,^{\circ}\text{C}$ der Fall, wo die katalytische Aktivität der Elektrode aber klein ist, so dass der Sauerstoffpartialdruck an der Sensorelektrode nicht von den konkurrierenden Gasreaktionen beeinträchtigt wird. Dies kann durch Verwendung von katalytisch inaktiven Elektrodenmaterialien (Au, Ag, oder einigen Pt/Bi-Legierungen) erreicht werden. Das Potential resultiert in diesem Fall wesentlich aus der folgenden Reaktionsgleichung.

$$O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-} \tag{4.5}$$

Mechanismus B: Gleichgewichtselektrode

Im Falle von katalytisch aktiven Materialien (Pt, Rh, Pd, Pb) und hohen Temperaturen ($T > 600\,^{\circ}\text{C}$) spiegelt das Potential nicht den freien Sauerstoffpartialdruck im Abgas wider, $p(O_2)_{\text{Elektrode}} \neq p(O_2)_{\text{Abgas}}$, sondern den Sauerstoffpartialdruck, der aus dem thermischen Gleichgewicht aller beteiligten Gasreaktionen resultiert. Dies ist beispielsweise bei der λ=1-Sonde der Fall.

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2 \tag{4.6}$$

$$H_xC_y + \left(\frac{x}{4} + y\right) O_2 \rightleftharpoons \frac{x}{2}H_2O + yCO_2 \tag{4.7}$$

$$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2 \tag{4.8}$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2 \tag{4.9}$$

Mechanismus C: Mischpotentialelektrode

Ist die katalytische Aktivität der dem Abgas ausgesetzten Elektrode einer galvanischen Zelle deutlich eingeschränkt, so kann das thermodynamische Gleichgewicht an der Elektrode nicht eingestellt werden und konkurrierende Gasreaktionen treten auf. Dies ist der Fall bei Temperaturen $T < 600\,^{\circ}\mathrm{C}$ und katalytisch selektiven Elektroden. Das Potential an der Elektrode wird somit von den Partialdrücken der Abgaskomponenten $p(\mathrm{O_2})$, $p(\mathrm{CO})$, $p(\mathrm{HC})$, $p(\mathrm{NO})$ ... bestimmt, d. h. bei entsprechender Wahl von selektiv katalytisch aktiven Elektrodenmaterialien können einzelne Gasreaktionen verstärkt ablaufen und somit einzelne Gaskomponenten über den resultierenden Sauerstoffpartialdruck gemessen werden.

$$\mathrm{CO} + \mathrm{O^{2-}} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + 2\mathrm{e^-} \tag{4.10}$$

$$\mathrm{H_xC_y} + \left(\frac{\mathrm{x}}{4} + \mathrm{y}\right)\mathrm{O^{2-}} \rightleftharpoons \frac{\mathrm{x}}{2}\mathrm{H_2O} + \mathrm{yCO_2} + (\mathrm{x} + 4\mathrm{y})\mathrm{e^-} \tag{4.11}$$

$$2\mathrm{NO} + 4\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{N_2} + 2\mathrm{O^{2-}} \tag{4.12}$$

$$\mathrm{NO} + \mathrm{O^{2-}} \rightleftharpoons \mathrm{NO_2} + 2\mathrm{e^-} \tag{4.13}$$

Bei Mischpotentialsonden ist immer eine Querempfindlichkeit gegenüber O_2 vorhanden. Es ist offensichtlich, dass die genaue Bestimmung einer Gaskomponente (z.B. HC) mittels einer Mischpotentialelektrode deshalb äußerst schwierig ist. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Differenzmethode.

Bild 4.13 zeigt einen Mischpotentialsensor auf der Basis zweier Nernst-Zellen, wie er beispielsweise zur Detektion von HC verwendet wird. Beide Elektroden sind demselben Gas ausgesetzt, unterscheiden sich aber in ihrer katalytischen Aktivität. Aufgrund der unterschiedlichen katalytischen Aktivität kommt es zu unterschiedlichen Potentialen an den Elektroden, die als Spannungsdifferenz abgegriffen wird.

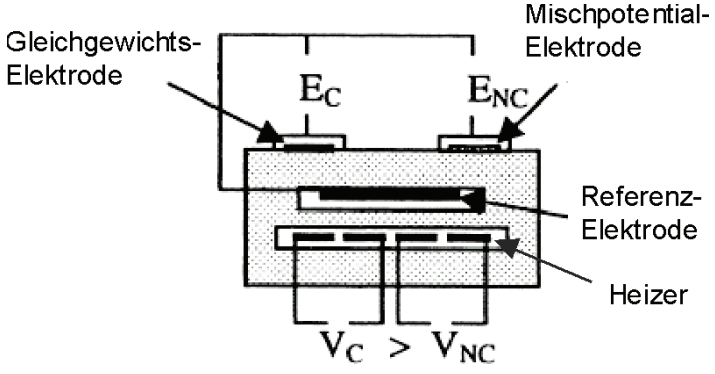


Bild 4.13: Aufbau eines Mischpotentialsensors

Da bei Mischpotentialen primär nicht eine vollständige katalytische Aktivität, sondern eine genau definierte katalytische und kinetische Aktivität die Größe des Mischpotentials bestimmen, ist eine Stabilität des Sensors gegenüber Alterungs- und Vergiftungsprozessen bei Mischpotential-Sonden schwieriger zu erreichen als bei Lambdasonden.

4.2.5 NO_x-Sensor

Beim Betrieb eines Verbrennungsmotors im Magerbereich entstehen neben Sauerstoff und Stickstoff Stickoxide NO_x und Kohlenwasserstoffe HC. Zur Reduzierung des NO_x-Ausstoßes werden spezielle Katalysatoren und Sensoren entwickelt. Bild 4.14 zeigt schematisch einen Grenzstromsensor zur Messung des NO_x-Gehaltes im Abgas. Die Funktion des Sensors beruht auf der Zersetzung von NO_x in N_2 und O_2. Diese Reaktion kann durch eine geringe Beigabe von Rh als Katalysator zur Pt-Cermetelektrode begünstigt werden. Wird der entstehende Sauerstoff fortlaufend abgepumpt, so ist die Menge des abgepumpten Sauerstoffs ein Maß für den NO_x-Gehalt im Abgas. Der Sensor ist aus zwei Kammern aufgebaut. Das Ab-

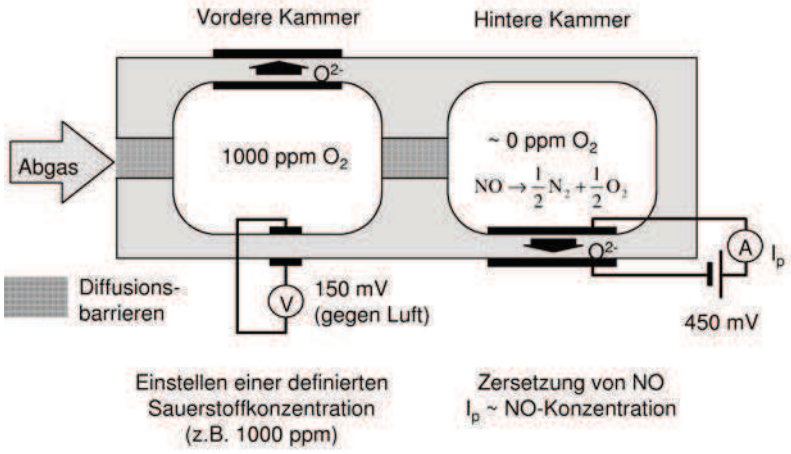


Bild 4.14: Funktionsprinzip des amperometrischen NO_x-Sensors [27]

gas diffundiert über eine Barriere in die vordere Kammer. Dort wird über eine elektronische Regelung eine bestimmte Sauerstoffkonzentration eingestellt, z. B. 1000 ppm O_2. Bei diesem Sauerstoffgehalt sind die Stickoxide NO_x noch stabil. Das Abgas mit definiertem Sauerstoffgehalt gelangt nun über eine zweite Diffusionsbarriere in die hintere Kammer. Durch Anlegen einer festen Pumpspannung ist in der hinteren Kammer kein Sauerstoff vorhanden. Die NO_x-Moleküle werden an der katalytisch aktiven Rh/Pt-Cermetelektrode zersetzt und das freiwerdende O_2 aus der Kammer gepumpt. Der Pumpstrom setzt sich zusammen aus dem Sauerstoff, der aus der vorderen Kammer in die hintere Kammer diffundiert, und aus dem Sauerstoff, der zuvor im NO_x gebunden war. Da die Sauerstoffkonzentration in der

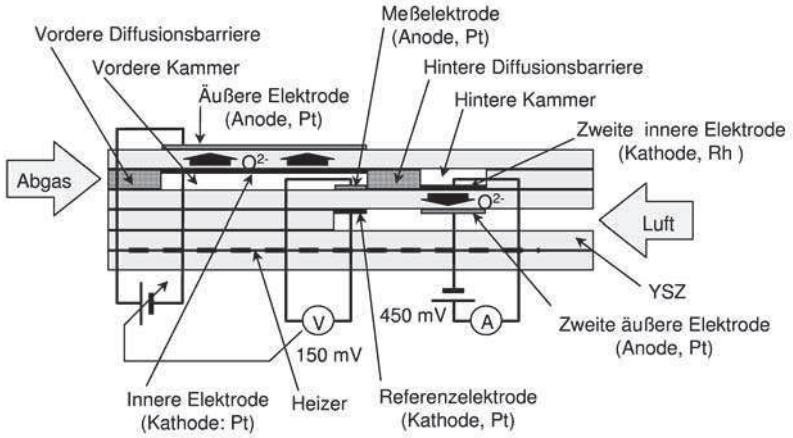


Bild 4.15: Entwicklungsmuster eines amperometrischen NO_x-Sensors [27]

vorderen Kammer konstant ist, ist der Pumpstrom proportional zum NO_x-Gehalt im Abgas. In Bild 4.15 ist der Aufbau eines NO_x-Sensors in Vielschichttechnik dargestellt. Die Pump- und Messelektroden werden auf keramische Grünfolien aus Zirkonoxid siebgedruckt, verpresst und gemeinsam versintert.

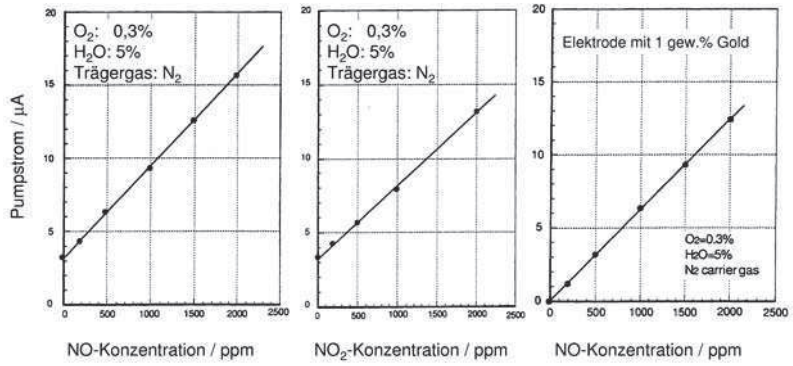


Bild 4.16: Kennlinien des amperometrischen NO_x-Sensors [27]

Die Kennlinien in Bild 4.16 zeigen die Beziehung von Pumpstrom zur NO- bzw. NO_2-Konzentration. Diese Messungen wurden jeweils mit reinem NO bzw. NO_2 durchgeführt. Im Abgas sind normalerweise etwa 70 - 80 % NO enthalten, der Rest ist NO_2. Der Großteil des NO_2 zersetzt sich jedoch schon in der vorderen Kammer ($NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2}O_2$). Der Offset-Pumpstrom, der bei Abwesenheit von NO_x auftritt, kommt durch den Sauerstoff zustande, der aus der vorderen in die hintere Kammer diffundiert. Um diesen Pumpstrom kleiner zu machen, muss der Sauerstoffgehalt in der vorderen Kammer so klein wie möglich gemacht werden. Damit die Zersetzung von NO nicht schon dort einsetzt, bringt man Gold auf die Elektroden in der vorderen Kammer auf und senkt so deren katalytische Aktivität. Bild 4.16 rechts zeigt, dass der Offset-Pumpstrom mit dieser Methode zu null gebracht werden kann. Bild 4.17 zeigt das Ansprechverhalten des amperometrischen NO_x-Sensors auf einen Sprung

in der NO_x-Konzentration im Vergleich mit einem herkömmlichen Analysegerät. Der NO_x-Sensor reagiert schneller, der NO_x-Endwert stimmt gut mit dem Messwert des Gasanalysators überein. Durch die kompakte Bauweise lässt sich ein solcher Sensor im Gegensatz zu herkömmlichen, sehr teuren Analysegeräten direkt im Abgas zur Messung und – im Verbund mit speziellen Katalysatoren – zur Regelung des NO_x-Gehalts einsetzen.

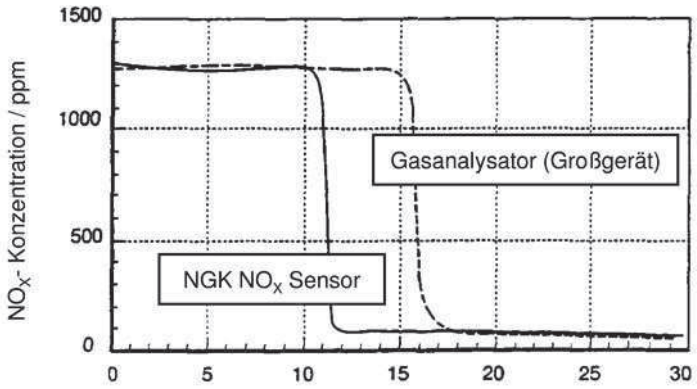


Bild 4.17: Vergleich Ansprechverhalten NO_x-Sensor und herkömmlicher Gasanalysator [27]

4.3 Halbleitende Metalloxide

4.3.1 Resistive Sauerstoffsensoren (Volumeneffekt)

Resistive Sauerstoffsensoren nutzen den Effekt, dass der elektrische Widerstand eines halbleitenden Metalloxids von dessen Sauerstoffgehalt abhängt, der wiederum bei genügend hohen Temperaturen ($T > 600\,°\text{C}$) von dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} der umgebenden Gasatmosphäre (z. B. Luft: $p_{O_2} \approx 0,2\,\text{bar}$) bestimmt wird. Aus der Messung des elektrischen Widerstands eines halbleitenden Oxids kann die Sauerstoffkonzentration im Abgas und somit der λ-Wert bestimmt werden (Bild 4.18). Die resistiven Sauerstoffsensoren stellen somit eine Alternative zu den Sauerstoffsensoren auf der Basis ionenleitender Werkstoffe (ZrO_2) dar, die nur eine ionische, aber keine elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Die im Folgenden betrachteten Werkstoffe sind Mischleiter: sie besitzen eine ionische *und* eine elektronische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_{\text{elektronisch}} + \sigma_{\text{ionisch}} = \mu_n \cdot e \cdot n + \mu_p \cdot e \cdot p + \sum_i \mu_{\text{Ion}_i} \cdot z_i \cdot e \cdot [\text{Ion}_i] \qquad (4.14)$$

μ_n, μ_p und μ_{Ion_i} sind dabei die Beweglichkeiten der Elektronen, Löcher bzw. Ionen, z_i die Wertigkeit des Ions i und $[\text{Ion}_i]$ seine Konzentration.

TiO_2 war eines der ersten Oxide, die für eine Abgasanwendung vom Automobilhersteller

Ford in den 70ern untersucht wurden. Dieses binäre Metalloxid besitzt aber eine hohe Temperaturabhängigkeit (siehe Bild 4.18), eine unzureichende chemische Stabilität und somit ein schlechtes Langzeitverhalten.

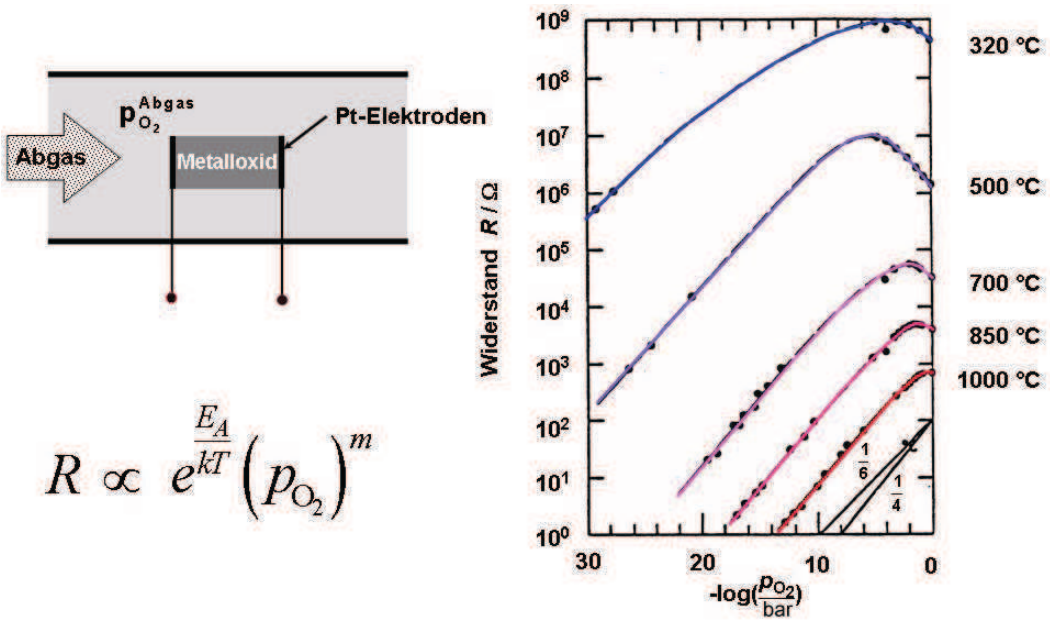


Bild 4.18: Partialdruckabhängiger Widerstand eines Metalloxids am Beispiel von TiO_2. m ist eine materialabhängige Konstante (Empfindlichkeit der Kennlinie), die Aktivierungsenergie E_A bestimmt die Temperaturabhängigkeit der Kennlinie

Somit ließen sich nicht alle hohen Anforderungen an Abgassensoren wie

- Strukturstabilität bis zu hohen Temperaturen (1000 °C)
- chemische Stabilität auch bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken (10^{-15} mbar)
- kurze Ansprechzeiten $t_{90} < 100$ ms
- eindeutige Kennlinie $R = \mathrm{f}(p_{O_2})$ im Messbereich
- hohe Empfindlichkeit
- geringe Temperaturabhängigkeit
- chemische Beständigkeit gegenüber Abgasverunreinigungen (S, Si, Fe...)

erfüllen. Gegenüber dem binären Titanoxid TiO_2 ist das ternäre Strontiumtitanat $SrTiO_3$ chemisch deutlich stabiler, weshalb seine Eignung als Sauerstoffsensor im Abgas von Verbrennungsmaschinen seit Jahren untersucht wird. Zudem können hohe Konzentrationen von Dotierungen ins Kristallgitter eingebaut werden, ohne dass sich die Kristallstruktur verändert. Halbleitende Oxide beherbergen ein großes Potenzial für die Gassensorik, weshalb im Folgenden die wichtigsten Grundlagen dargestellt werden.

Der funktionale Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ, dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und der Temperatur T lässt sich für halbleitende Metalloxide auf den Ein-

bzw. Ausbau von Sauerstoff ins Kristallgitter (Volumeneffekt) zurückführen. Allgemein kann die Leitfähigkeit halbleitender Oxide bei Temperaturen oberhalb von 600 °C als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre beschrieben werden:

$$\sigma(p_{O_2}, T) \propto \exp^{-\frac{E_A}{kT}} \cdot (p_{O_2})^m \tag{4.15}$$

Der erste Term beschreibt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit mit der thermischen Aktivierungsenergie E_A, der zweite Term die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} mit der Materialkonstante m („Empfindlichkeit“) im Exponenten. Bild 4.19 ordnet einige für die Sauerstoffsensorik interessante halbleitende Oxide nach E_A und m ein.

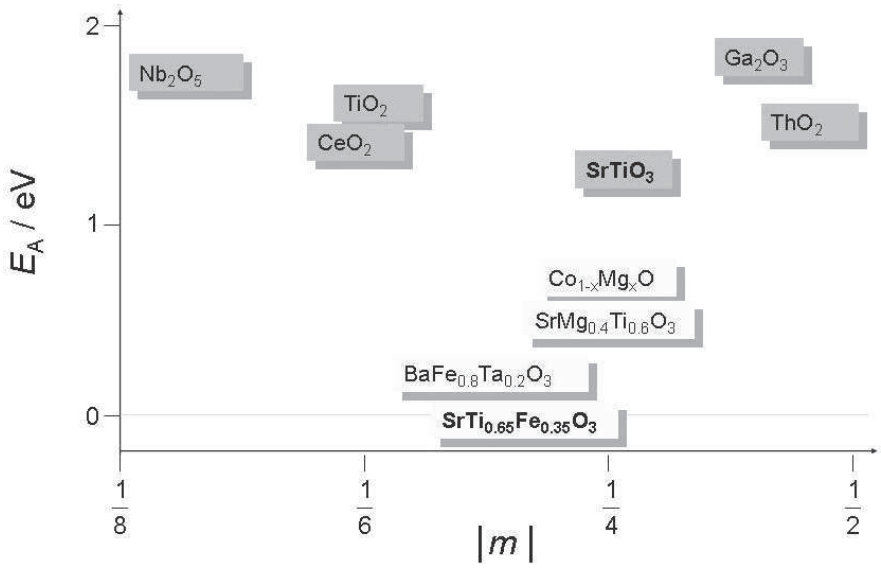


Bild 4.19: Werkstoffe für Sauerstoffsensoren, eingeteilt nach E_A (Temperaturabhängigkeit) und Empfindlichkeit m

Die halbleitenden Oxide überstreichen ein großes Spektrum in der Empfindlichkeits- und Temperaturskala. Halbleitende Oxide mit n-Leitung zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, was aus der hohen thermischen Aktivierungsenergie ($E_A > 1\,\text{eV}$) entnommen werden kann. Oxide mit p-Leitung haben dagegen eine deutlich reduzierte Temperaturabhängigkeit ($E_A < 1\,\text{eV}$), die für eine Anwendung als Sauerstoffsensor von Vorteil ist. Allerdings sind diese p-leitenden Bereiche nur für begrenzte Sauerstoffpartialdrücke gültig. Deshalb wird versucht die Kennlinie des p-leitenden Bereichs dieser halbleitenden Oxide mittels Dotierungen auszuweiten. $SrTiO_3$ besitzt neben einer hohen chemischen Stabilität den Vorteil, dass es hohe Konzentrationen an Fremdatomen (Dotierungen) in sein Kristallstruktur einbauen kann, ohne dass sich diese verändert, weshalb dieses Material oft als Modellsubstanz für passive Bauelemente verwendet wird. Als Beispiele für ein solches *materials engineering* in der Sauerstoffsensorik seien hier die Verschiebung der Kennlinie durch Do-

tierung oder die Unterdrückung der Temperaturabhängigkeit durch Eisenzugaben genannt ($Sr(Ti_{0,65}Fe_{0,35})O_3$). Dies verdeutlicht, welches Potenzial die halbleitenden Oxide als resistive Gassensoren beherbergen.

Im Folgenden soll der funktionale Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur am Beispiel von akzeptordotiertem $SrTiO_3$ hergeleitet werden, allerdings nur für den als Magersonde relevanten p_{O_2}-Bereich von $10^{-5} \ldots 0,2$ bar, in dem p-Leitfähigkeit vorherrscht.

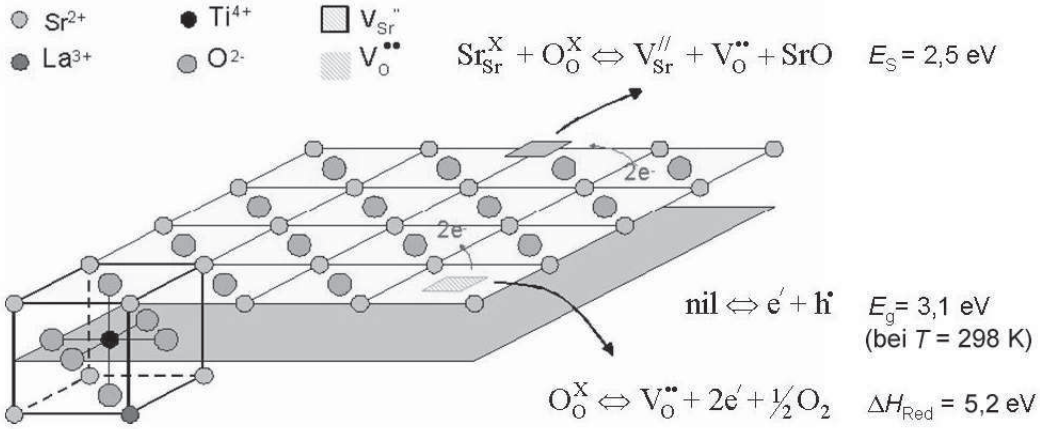


Bild 4.20: Kristallstruktur des Ionenkristalls $SrTiO_3$. Dargestellt ist eine Kristalloberfläche. Die Bezeichnung der Reaktionspartner folgt der defektchemischen Notation nach Kröger-Vink [44]. Mit V (vacancy) wird eine Leerstelle im Kristallgitter bezeichnet. Die Superskripte bezeichnen den Ladungszustand des betreffenden Defekts (relative Ladung bezüglich des Idealgitters). So ist eine – eigentlich neutrale – Sauerstoffleerstelle $V_O^{\bullet\bullet}$ zweifach positiv geladen (da zur idealen Gitterstruktur ein Sauerstoffion fehlt, das zweifach negativ geladen wäre), dementsprechend ist eine Strontiumleerstelle V''_{Sr} zweifach negativ geladen

$SrTiO_3$ besitzt eine Perowskitstruktur, deren Gitter in Bild 4.20 dargestellt ist. Wesentliche Ursache für die sauerstoffpartialdruckabhängige Leitfähigkeitsänderung ist die Bildung bzw. Vernichtung von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter, die die Ladungsträgerkonzentrationen und somit die elektrische Leitfähigkeit ändert. Die Reaktionsgleichung 4.16 beschreibt das Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff O_2 der Gasatmosphäre und den Sauerstoffleerstellen im Oxid.

$$O_O^x \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \tag{4.16}$$

Verlässt ein neutrales Sauerstoffatom seinen regulären Kristallgitterplatz O_O^x (Sauerstoff geht als O_2-Molekül in die umgebende Gasatmosphäre), so hinterlässt es eine zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle $V_O^{\bullet\bullet}$ und zwei negativ geladene Elektronen e', die über

das Band-Band-Gleichgewicht

$$\mathrm{nil} \rightleftharpoons \mathrm{e}' + \mathrm{h}^{\bullet} \tag{4.17}$$

mit Löchern (Defektelektronen) $\mathrm{h}^{\bullet}$ reagieren. Das Massenwirkungsgesetz, auf Gl. 4.17 angewandt, setzt die Elektronenkonzentration n mit der Konzentration p der Löcher in Bezug:

$$n \cdot p = K_1 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}} \tag{4.18}$$

wobei E_g der Bandabstand (für $SrTiO_3$ bei Raumtemperatur 3,1 eV) und K_1 eine Konstante ist. Das zu Gl. 4.16 gehörige Massenwirkungsgesetz lautet

$$\frac{[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot p_{\mathrm{O}_2}^{1/2}}{[\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}}]} = K_2 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{Red}}{kT}} \tag{4.19}$$

Es setzt die Konzentrationen (in eckigen Klammern dargestellt) der Reaktionspartner in Gl. 4.16 miteinander in Beziehung, wobei bereits berücksichtigt ist, dass die Konzentration $[\mathrm{O}_2]$ des gasförmigen Sauerstoffs dem Partialdruck p_{O_2} proportional ist. Die Reduktionsenthalpie ΔH_{Red} ist die Energie, die zur Generation einer Sauerstoffleerstelle benötigt wird; K_2 bezeichnet wiederum eine temperaturunabhängige Konstante. Weiterhin können auch Metall-Leerstellen im Kationengitter gebildet werden durch die (thermodynamisch bedingte) Schottky-Fehlordnung des Ionenkristalls

$$\mathrm{Sr}_{\mathrm{Sr}}^{\mathrm{x}} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} \rightleftharpoons \mathrm{V}_{\mathrm{Sr}}'' + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + \mathrm{SrO} \tag{4.20}$$

Für die weitere Beschreibung wird noch berücksichtigt, dass der gesamte Kristall ladungsneutral sein muss. Diese Elektroneutralitätsbedingung setzt die Summe der Konzentrationen aller positiv geladenen Defekte mit der Summe aller negativ geladenen gleich[2]:

$$n + 2[\mathrm{V}_{\mathrm{Sr}}''] + [\mathrm{A}'] = p + 2[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}] \tag{4.21}$$

wobei $[\mathrm{A}']$ die (konstante) Konzentration der Akzeptoren (z. B. Eisen) im $SrTiO_3$ bezeichnet, die alle als vollständig ionisiert angenommen werden. Für hohe Sauerstoffpartialdrücke ($p_{\mathrm{O}_2} > 10^{-5}$ bar) überwiegen im Fall von $SrTiO_3$ bei hoher Akzeptorkonzentration einige wenige Defekte die anderen deutlich, so dass sich Gl. 4.21 vereinfachen lässt zu

$$[\mathrm{A}'] \approx p + 2[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}] \tag{4.22}$$

Da die Beweglichkeiten der ionischen Ladungsträger im Temperaturbereich, in dem der Sensor betrieben wird (unterhalb 1000 °C), wesentlich kleiner als die der Elektronen und Löcher

[2] Einfach geladene Defekte (z. B. $\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet}$) werden der Übersichtlichkeit halber vernachlässigkeit.

sind, wird die Leitfähigkeit im betrachteten p_{O_2}-Bereich allein von den elektronischen Ladungsträgern getragen. Gemäß Gl. 4.16 verschiebt sich für höhere Sauerstoffpartialdrücke das Gleichgewicht immer stärker zur linken Seite hin, d. h. Sauerstoffleerstellen werden vernichtet (mit Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt), wobei die Elektronenkonzentration verringert wird. Wie man an Gl. 4.18 erkennt, bedeutet dies eine Zunahme der Löcherkonzentration (p-Leitung). Um eine Beziehung für die Kennlinie $\sigma = \sigma(p_{O_2}, T)$ zu erhalten, muss also die Löcherkonzentration berechnet werden. Dazu setzen wir Gl. 4.18 in Gl. 4.19 ein und berücksichtigen, dass die Konzentration $[O_O^x]$ der regulären Sauerstoffgitterplätze prinzipiell konstant bleibt. Alle Konstanten zu einer neuen Konstante K_3 zusammengefasst, ergibt sich

$$\frac{[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p^2} = K_3 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{Red} - 2E_g}{kT}} \tag{4.23}$$

Führt man die „Aktivierungsenergie“

$$E_A \equiv \frac{2E_g - \Delta H_{Red}}{2} \tag{4.24}$$

ein und berücksichtigt Gl. 4.22, so ergibt sich

$$p \approx \sqrt{\frac{[A'] - p}{2}} \cdot K_3^{-1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4} \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \tag{4.25}$$

Mit $[A'] \gg p$ folgt daraus für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \mu_p e p \approx K_0 \cdot p_{O_2}^{1/4} \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \tag{4.26}$$

mit einer temperaturunabhängigen Konstanten K_0 (wobei die Beweglichkeit μ_p als konstant angenommen wurde). Gl. 4.26 hat dieselbe Form wie Gl. 4.15, mit der Empfindlichkeit $m = 1/4$. Auf die analoge Herleitung des n-leitenden Bereichs ($m = -1/4$ bei tiefen Partialdrücken) soll hier verzichtet werden. In Bild 4.21 ist die Kennlinie (Leitfähigkeit über Sauerstoffpartialdruck im doppelt-logarithmischen Maßstab) einer Keramik aus eisendotiertem Strontiumtitanat ($Sr(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$) dargestellt. Wie man erkennt, zeigt die Kennlinie für einen molaren Eisengehalt von 1 % einen ausgeprägt temperaturabhängigen Verlauf. Das liegt am deutlich von null verschiedenen Wert von E_A (Bild 4.21 rechts). Für wachsenden Eisengehalt x sinkt jedoch der Bandabstand E_g von $Sr(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$ sukzessive, so dass – gemäß Gl. 4.24 – schließlich E_A für einen Eisengehalt von 35 % verschwindet. Das bedeutet, dass für $Sr(Ti_{0,65}Fe_{0,35})O_3$ der p-leitende Ast der Kennlinie in einem gewissen Temperaturbereich (750...950 °C) temperaturunabhängig wird (obere Kennlinie in Bild 4.21 links).

Die Ansprechzeit von Sauerstoffsensoren wird durch das kinetische Verhalten der Sauerstoffleerstellen bestimmt. Zeitbestimmend sind deshalb die Einbaureaktion des Sauerstoffs

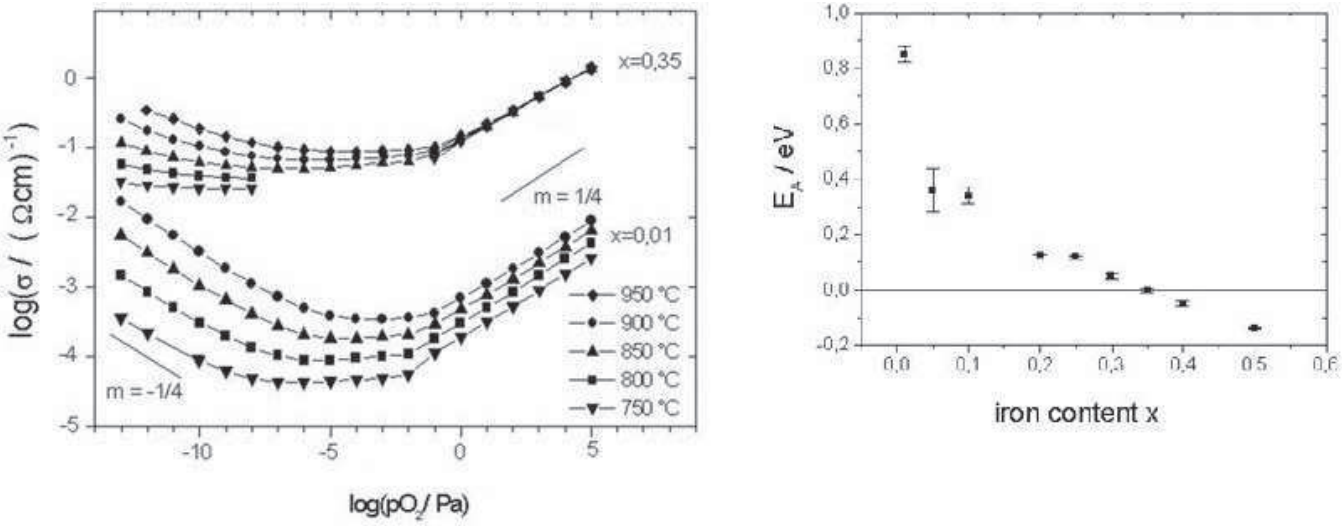


Bild 4.21: Leitfähigkeit von $Sr(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$ als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks für zwei verschiedene Eisenanteile x (links). Im Falle von x = 0,35 wird die Kennlinie $\sigma(p_{O_2})$ zwischen 750 °C und 950 °C im p_{O_2}-Bereich von 1 ... 10^5 Pa temperaturunabhängig, was im Verschwinden der Aktivierungsenergie E_A für x = 0,35 begründet liegt (rechts) [43]

ins Oxid (Oberflächenreaktion) und die Diffusionsgeschwindigkeit der Leerstellen im Oxid. Kurze Sensoransprechzeiten lassen sich durch kurze Diffusionswege, d. h. dünne Schichten bewerkstelligen. Technisch werden diese in Dickschichttechnik (Siebdruckschichten mit Dicken von 5 ... 15 µm) oder in Dünnschichttechnik (Sputterschicht < 1 µm) hergestellt. Da halbleitende Oxide erst ab ca. 600 °C eingesetzt werden, wird die sensitive Schicht auf einen beheizten Substratträger aufgebracht. Bild 4.22 zeigt beispielhaft einen Sauerstoffsensor in Dickschichttechnik mit Pt-Kontaktierung und sensitiver Schicht. Mit derartigen Sensoren lassen sich Ansprechzeiten um 10 ms erzielen.

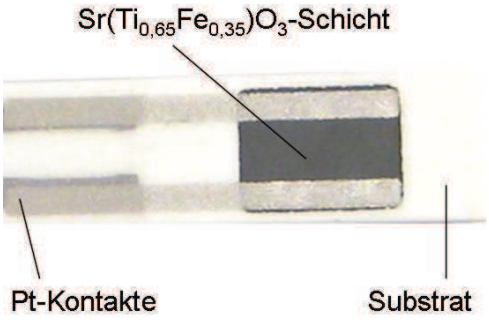


Bild 4.22: Resistiver Abgassensor aus $Sr(Ti_{0,65}Fe_{0,35})O_3$ in Dickschichttechnik auf isolierendem Substratträger

4.3.2 Taguchi-Gassensor (Grenzflächeneffekt)

Bereits 1962 berichteten Seiyama et al. über eine Empfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit dünner ZnO-Schichten auf verschiedene Gase. Im Gegensatz zu den Festelektrolyt-Sensoren ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Halbleitersensoren rein elektronischer Natur. Da die Patentierung dieses Effekts durch Taguchi von der japanischen Firma Figaro erfolgte, ist dieser Sensortyp auch als Taguchi-Sensor bekannt. Er arbeitet bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von ca. 300 °C und dient zum Nachweis geringer Mengen brennbarer Gase in Luft, wobei die Nachweisgrenze im ppm-Bereich liegt. Als Materialien werden Keramiken oder polykristalline Dünnschichten aus n-leitendem ZnO oder SnO_2 verwendet [24].

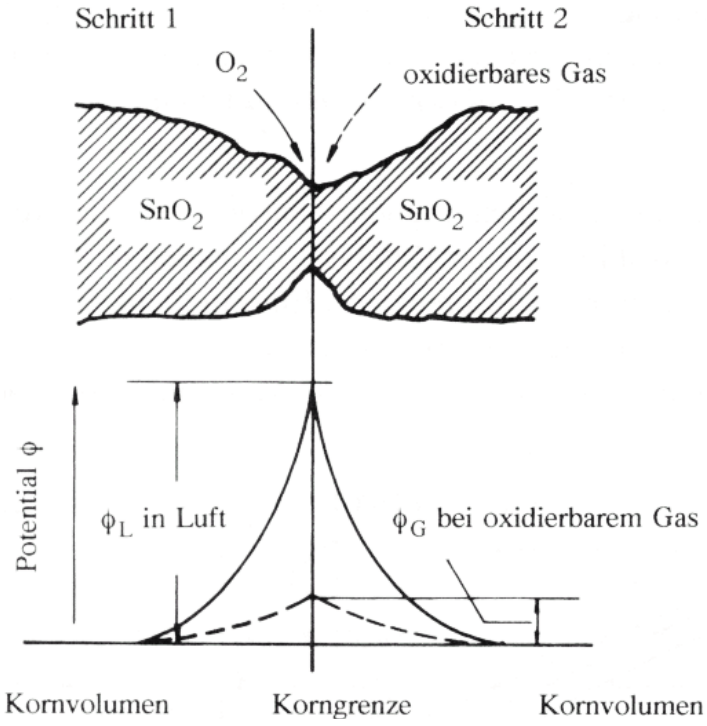


Bild 4.23: Modell der Potentialaufwölbung an einer SnO_2-Korngrenze, Φ_L: Potentialaufwölbung in Luft, Φ_G: Potentialaufwölbung bei Anwesenheit von oxidierbarem Gas

Zum Nachweis dient bei diesen Sensoren die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in oberflächennahen Schichten. Im Gegensatz zum Volumeneffekt (Abschnitt 4.3.1) sind die bestimmenden Effekte die chemische Adsorption der Gase an der Sensoroberfläche sowie Oberflächeneffekte. Ein Austausch von Sauerstoff mit dem Volumen findet hierbei *nicht* statt. In einem ersten Schritt entziehen Sauerstoffmoleküle aus der Luft, die sich an der Oberfläche des oxidischen Werkstoffs anlagern, dem n-leitenden ZnO oder SnO_2 Elektronen aus dem Leitungsband und reduzieren so seine Leitfähigkeit. Dieser Effekt bewirkt in einem polykristallinen Material eine erhebliche Leitfähigkeitsänderung, da der Sauerstoff sich auch an

Korngrenzen anlagert und so durch Elektronenentzug zu hochohmigen Verarmungsrandschichten mit hoher Potentialaufwölbung Φ_L führt (Bild 4.23).
Befinden sich in der Luft auch brennbare Gase, wie z.B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffe, so werden diese in einem zweiten Schritt an der Oberfläche mit dem angelagerten Sauerstoff reagieren. Nach der Desorption der Reaktionsprodukte wird die Potentialaufwölbung von Φ_L auf Φ_G erniedrigt und eine Widerstandsabnahme beobachtet:

$$\Delta\varrho = \Delta\varrho_0 \, exp\left(\frac{|q|(\Phi_L - \Phi_G)}{kT}\right) \tag{4.27}$$

Da wir es hier mit einem Oberflächeneffekt zu tun haben und nicht mit einem Volumeneffekt wie im Fall der Festelektrolyt-Sensoren, sind die Betriebstemperaturen niedriger. Allerdings ist eine externe Heizung des Sensors auf ca. 300 °C notwendig. Die Widerstandsabnahme steigt mit der Konzentration eines brennbaren Gases allgemein gemäß

$$R \propto e^{\frac{E}{kT}} \cdot p_{O_2}^{-m} \tag{4.28}$$

Dabei liegt m meistens zwischen 0,2 und 0,6. Der Wert von m schwankt jedoch stark mit der Art des oxidierbaren Gases, der Betriebstemperatur und den Herstellungsbedingungen des Sensors.
Nach diesen Überlegungen sollten Taguchi-Sensoren für alle brennbaren Gase empfindlich sein. Durch Wahl spezieller Katalysatorzugaben oder unterschiedlicher Herstellungsweisen lässt sich eine differenzierte Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Gasen und damit eine gewisse Selektivität erreichen. Dies ist im Bild 4.24 beispielhaft durch Variation der Pd-Katalysatorkonzentration demonstriert.
Mit Hilfe von Sensorsystemen, bestehend aus mehreren Sensoren unterschiedlicher Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen oxidierbaren Gasen, und mit Mustererkennungsalgorithmen lässt sich die Selektivität entscheidend verbessern. Der Entwicklungsstand der Halbleitersensoren ist bisher weitgehend durch Empirie gekennzeichnet. Dies ist nicht verwunderlich, da die in einem Halbleitersensor ablaufenden Prozesse sehr komplex sind. Die den Widerstandswert eines derartigen Sensors bestimmenden Wechselwirkungseffekte von physisorbierten und chemisorbierten Gasen (Sauerstoff und oxidierbare Gase), von Oberflächeneffekten, von Halbleitermaterial und Katalysator bedürfen noch einer gründlichen wissenschaftlichen Klärung. Trotz dieses Mangels ist auch heute schon der Taguchi-Sensor ein sehr nützliches, hochempfindliches Messelement, das bereits in vielen Millionen Stückzahlen mit einem breiten Anwendungsspektrum eingesetzt wird.
Bild 4.25 zeigt einen Taguchi-Sensor der Firma Figaro. In einem Edelstahlgehäuse befindet sich das Sensorelement. Es besteht im Wesentlichen aus einem geheizten Substrat, auf

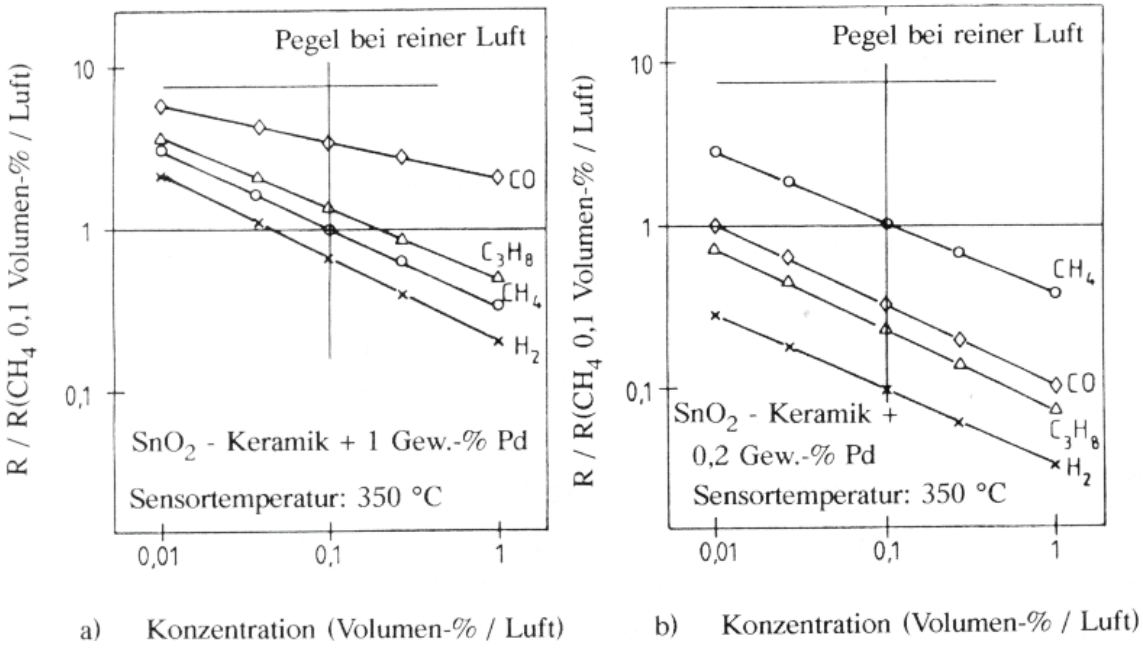


Bild 4.24: Empfindlichkeit eines SnO_2-Sensors mit unterschiedlichen Pd-Katalysatorkonzentrationen gegenüber verschiedenen oxidierbaren Gasen. Die Diagramme zeigen die relative Widerstandsänderung normiert auf ein Gasgemisch, das aus 0,1 vol% CH_4 in Luft besteht, als Funktion der Gaskonzentration in Luft

dem eine SnO_2-Schicht in Dick- oder Dünnschichttechnologie aufgebracht wurde. Mit zwei Elektroden wird die Leitfähigkeitsänderung gemessen. Das gesamte Bauelement ist nur wenige Millimeter groß.

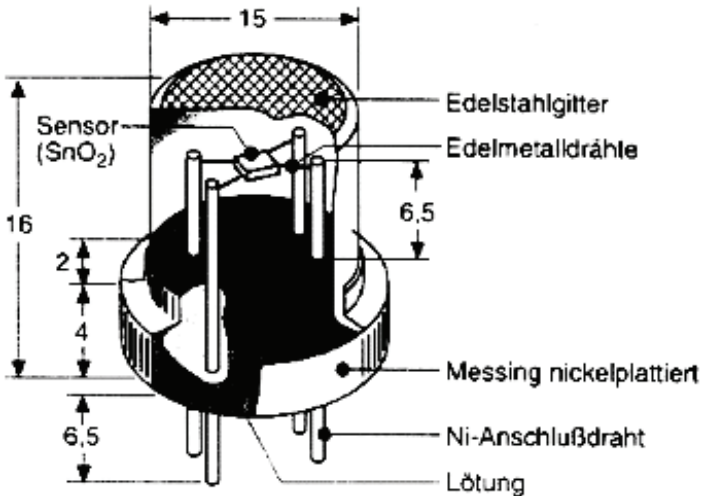


Bild 4.25: Taguchi-Sensor [2]

4.3.3 Sensor-Arrays: Elektronische Nase

Gasförmige Atmosphären lassen sich durch die in der Gassensorik weit verbreitete Leitfähigkeitsmessung an halbleitenden Metalloxiden analysieren. Die Leitfähigkeitsmessung beruht auf dem Prinzip, dass in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre eine Adsorption von Sauerstoffteilchen an der Oberfläche einer auf mehrere hundert Grad erwärmte Metalloxidoberfläche (z. B. SnO_2 oder WO_3) stattfindet. Die Sauerstoffteilchen entziehen dem Metalloxid Elektronen aus dem Leitungsband, was zu einer Absenkung der Leitfähigkeit führt. Kommt nun beispielsweise ein oxidierendes Gas mit der Oberfläche in Kontakt, werden die Sauerstoffteilchen wieder dem Metalloxid entzogen und die Leitfähigkeit steigt (Bild 4.26). Die Leitfähigkeitsänderung ist von Eigenschaften des umgebenden Gases abhängig.

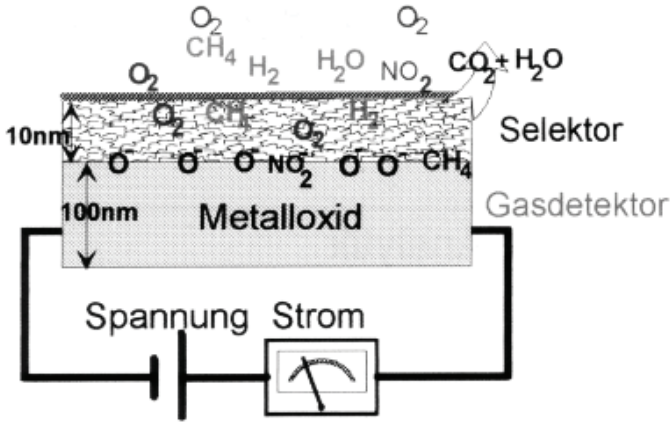
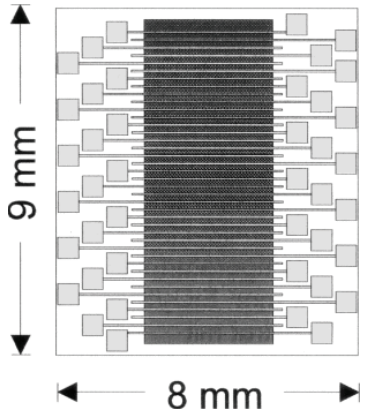


Bild 4.26: Prinzip der Gasdetektion durch Leitfähigkeitssensoren am Beispiel der Methandetektion

Die *KAMINA* (Karlsruher Mikronase) [42] stellt zu den sonst üblichen Einzelsensoren (z. B. Taguchi-Gassensoren, kurz TGS) ein neuartiges Konzept dar, bei dem mehrere Sensorelemente kostengünstig in einem einzigen Prozessschritt gefertigt werden. Dazu wird ein monolithisches Metalloxidfeld durch Platinstreifen in 40 parallele Segmente unterteilt (Bild 4.3.3).

Die unterschiedlichen Segmentempfindlichkeiten, die für eine Mustererkennung erforderlich sind, ergeben sich durch Anwendung der sogenannten Gradiententechnik. Das heißt, gassensorische Einflussgrößen der Segmente werden gezielt beeinflusst. Konkret wird derzeit jedem Segment eine stabilisierte Temperatur zugeordnet, die von Segment zu Segment ansteigt. Dazu werden die vier Pt-Heizelemente, geregelt durch die von den beiden Temperaturfühlern gelieferten Werte, mit unterschiedlichen Heizleistungen betrieben. Die auf der Rückseite angebrachten vier Pt-Heizelemente sorgen für die nötige Betriebstemperatur von ca. 200 bis 300 °C. Die Abnahme der Messwerte erfolgt an den Platinstreifen, die zwi-



- 40 Metalloxidsegmente, 41 Messelektroden
- 2 Temperaturfühler auf $10 \times 12\,\mathrm{mm}^2$ $SiO_2/Si/SiO_2$-Substrat
- 4 Pt-Heizelemente (Rückseite)

Bild 4.27: Gassensormikrochipsegmente

schen den einzelnen Metalloxidsegmenten angebracht sind. Die Messergebnisse werden dann auf der Basis von künstlichen neuronalen Netzen oder einer Hauptkomponentenanalyse (Bild 4.28) ausgewertet. Die Auswertung bzw. Wiedererkennung über die neuronalen Netze basiert, einfach gesagt, auf dem Vergleich der Messergebnisse mit bereits vorliegenden Leitfähigkeitsmustern.

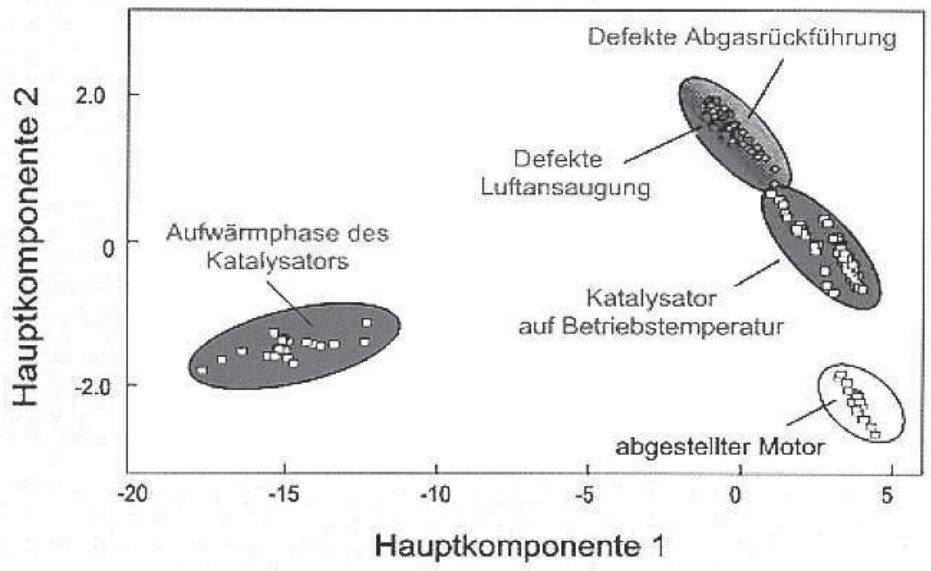


Bild 4.28: Anwendungsbeispiel: Fehlerdiagnose durch Abgasuntersuchung eines Dieselmotors. Durch Hauptkomponentenanalyse kann eine zweidimensionale Darstellung der Signalmuster des Sensorarrays erfolgen. Die Auswertung der Muster erlaubt einfache Unterscheidungen verschiedener Betriebszustände des Motors und eine Erkennung von Fehlern in der Motorsteuerung [42]

Bild 4.29 zeigt Signalmuster der KAMINA mit Temperaturgradient. Zur Steigerung der Selektivität wird der Temperaturgradient mit einer Membrane kombiniert. Dazu wird auf der

Detektorschicht (ca. 100 nm SnO_2) eine zusätzliche poröse Schicht (wenige nm WO_3) aufgebracht, deren Dicke über die Sensorlänge variiert. Explizit wird durch die Dicke der Membranschicht der Gaszugang zum darunterliegenden Metalloxid bestimmt. Sie dient darüber hinaus der Detektorschicht als chemischer und mechanischer Schutz. Einsetzbar ist die KAMINA für fast alle Gase, wie H_2, CO, NO, NO_2, Kohlenwasserstoffe und Alkohole. Die Nachweisgrenzen für Gaskonzentrationen liegen im Bereich 1 ppm und darunter.

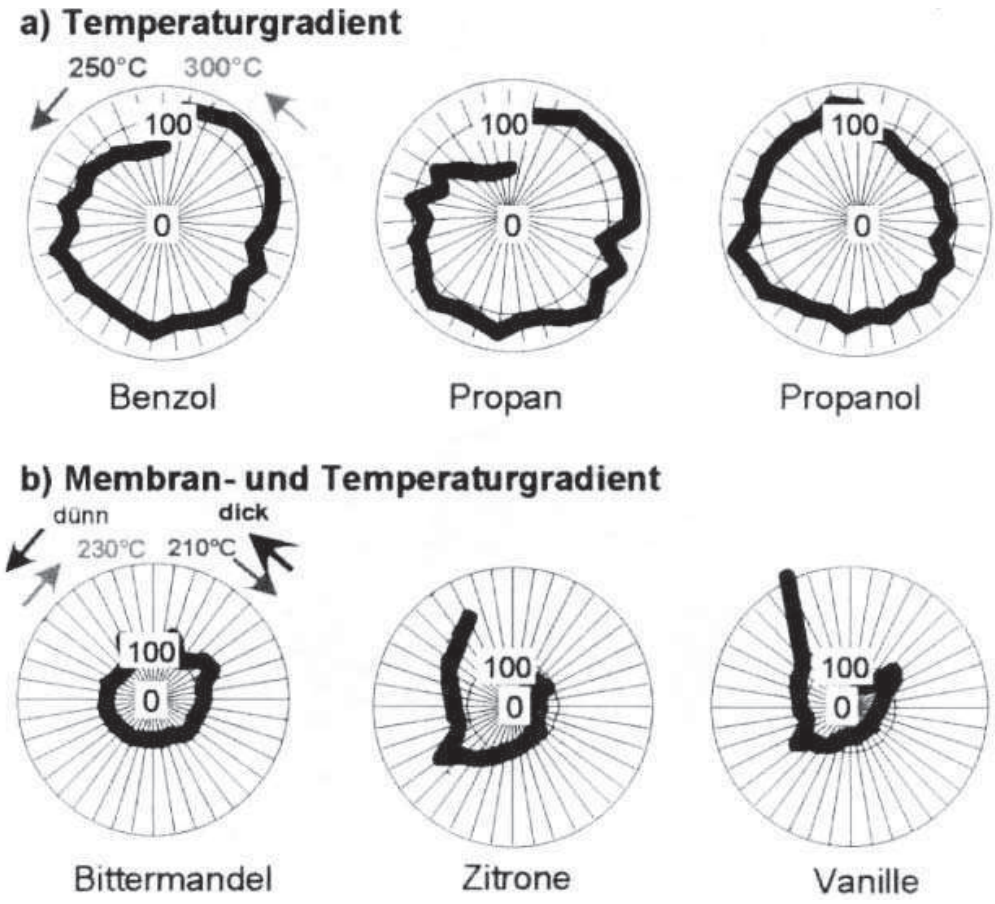


Bild 4.29: Gaserkennung durch Signalmusterauswertung. Die Signalmuster sind in Form normierter Radialdarstellungen gegeben. Jeder Strahl im Kreis gibt die Leitfähigkeitsänderung eines einzelnen Sensorelementes bezogen auf das Mittel aller Sensorelemente wieder. Der Innenkreis mit dem Wert 100 stellt das Mittel dar. Signalmuster a) einzelner organischer Gase bei Differenzierung der Sensorelemente durch inhomogene Beheizung (Temperatur-Gradient), b) Differenzierung von Backaromen durch Kombination eines Temperatur- und eines Membrandicke-Gradienten [42]

Kapitel 5

Feuchtesensoren

Die genaue Messung der Feuchte gehört zu einer der schwierigsten Aufgaben in der Sensormesstechnik. Dennoch ist sie in vielen Anwendungsgebieten unabkömmlich.
Die absolute Feuchte entspricht der Masse Wasserdampf, die in einem Luftvolumen enthalten ist:

$$F_{abs} = \frac{\text{Masse des Wasserdampfes}}{\text{Luftvolumen}} \tag{5.1}$$

Die Sättigungsfeuchte F_{sat} ist die maximale Masse Wasserdampf, die von der Luft bei einer gegebenen Temperatur aufgenommen werden kann:

$$F_{sat}(T) = \frac{\text{maximale Masse des Wasserdampfes}}{\text{Luftvolumen}} \tag{5.2}$$

Mit steigender Temperatur kann mehr Wasserdampf von der Luft aufgenommen werden, die Sättigungsfeuchte steigt exponentiell an (Bild 5.1). Die Temperatur, bei der eine vorhandene Luftfeuchtigkeit ihren Sättigungswert erreicht hat, wird als *Taupunkt* bezeichnet.
Die relative Luftfeuchtigkeit erhält man aus

$$F_{rel}(T) = \frac{F_{abs}}{F_{sat}} \tag{5.3}$$

In der Feuchtemesstechnik wird ein Wasserdampfbereich von mehreren Größenordnungen abgedeckt. Im Bereich der Spurenfeuchte werden Konzentrationen von wenigen ppb gemessen, wohingegegen im Hochfeuchtebereich ein Wasserdampfanteil von bis zu 100 % vorliegt. In Tabelle 5.1 und in Bild 5.2 sind verschiedene Einsatzbereiche von Feuchtesensoren abhängig von der Temperatur und der relativen Feuchte dargestellt.
Aufgrund des großen Dynamikbereichs von mehr als 10^9 und der Tatsache, dass es kaum Materialien und physikalische Effekte gibt, die nicht durch Wasserdampf im Messgas beeinflusst werden, gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Prinzipien, die Feuchte zu bestimmen. Die folgende Liste gibt einen groben Überblick über die verschiedenen Messmethoden.

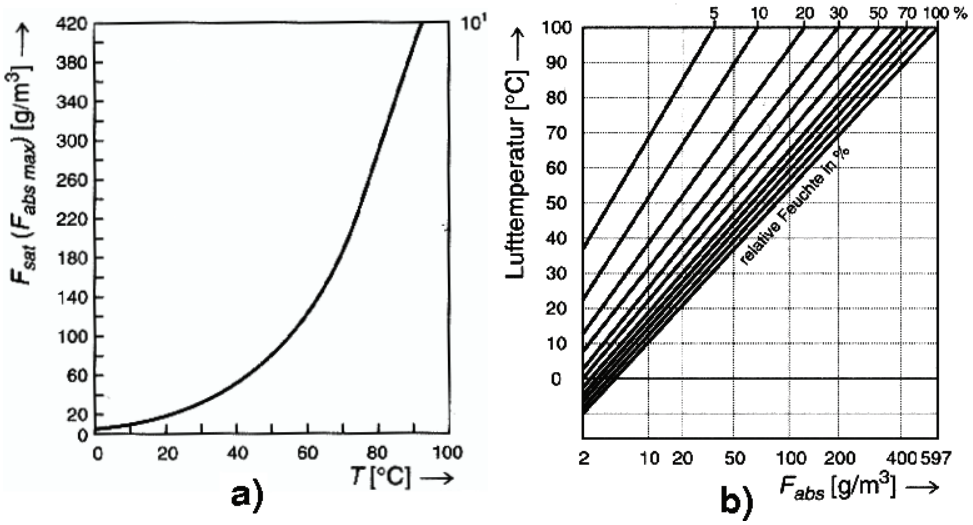


Bild 5.1: Gemessene Luftfeuchtigkeiten [3]: a) Sättigungsfeuchte in Abhängigkeit von der Temperatur, b) absolute Luftfeuchtigkeit bei verschiedenen Lufttemperaturen mit relativer Feuchte als Parameter

Coulometrisch	vollständige Absorption von Wasser durch chemische Bindung an Phosphorpentoxid (P_2O_5 + $H_2O \rightarrow$ 2 HPO_3; Zersetzung der Metaphosphorsäure durch Gleichstrom (2 $HPO_3 \rightarrow P_2O_5$ + H_2 + $1/2$ O_2); Messung des Stromes, der proportional zur absorbierten Wassermenge ist
Gravimetrisch	Ein bekanntes Volumen feuchter Luft wird einem Trockenmittel zugeführt; Messung der absoluten Feuchte durch Wiegen des Trockenmittels vor und nach Absorption
Hygroskopisch	Messung der Längen-/Volumenänderung eines Materials bei Feuchteaufnahme
Kapazitiv	Messung der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten eines Materials bei Wasseradsorption
LiCl-Temperatur	Messung der Temperatur, die ein Dampfdruckgleichgewicht über einer wässrigen LiCl-Lösung erzeugt
Piezoelektrisch	Messung der Resonanzfrequenzverschiebung eines piezoelektrischen Oszillators mit hygroskopischer Beschichtung bei Wasseraufnahme
Psychrometrisch	Messung der Kühlgrenztemperatur beim Anblasen eines thermisch isolierten Wasserreservoirs
Resistiv	Messung der Veränderung der Leitfähigkeit eines Materials bei Wasseradsorption
Spektroskopisch	Absorptionsmessungen nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz; ausgenutzt wird UV-Strahlung (Lyman-α-Spektrometer, elektronische Anregung des H-Atoms), IR-Strahlung (Vibrations- und Rotationsanregung des H_2O-Moleküls) und Mikrowellenstrahlung (Polarisation des H_2O-Moleküls)
Taupunkt	Messung der Temperatur, bei der eine gekühlte Oberfläche im Dampfdruckgleichgewicht mit ihrer Umgebung ist

In Bild 5.3 sind die Einsatzbereiche der vorgestellten Systeme, eingeteilt nach Spuren-, Klima- und Hochfeuchte, dargestellt.

Ein generelles Problem bei Feuchtesensoren ist die Kalibrierfähigkeit und die Langzeitstabilität. Oftmals kommt ein physikalischer Messeffekt dadurch zustande, dass Wassermoleküle am Sensormaterial adsorbiert/desorbiert werden oder dass das Material durch Aufnahme von Wasser seine Eigenschaften ändert. Deshalb kann der Sensor nicht in einem Gehäuse gekapselt werden und ist somit störenden Umwelteinflüssen ausgesetzt. Aufgrund von Ver-

Tabelle 5.1: Anwendungsbereiche von Feuchtesensoren [2]

Einsatzbereich	Beispiel	Temperaturbereich / °C	rel. Feuchte / %
Elektronik	Klimaanlage	5...40	40...70
	Kleidertrockner	80	0...40
	Mikrowellenöfen	5...100	0...40
	Videorecorder	-5...60	60...100
Automobil	Heckscheibenheizung	-20...80	50...100
Medizin	Beatmungsgerät	10...30	80...100
Industrie	Textilherstellung	10...30	50...100
	Trockner	50...100	0...50
	Mikroelektronik-Produktion	5...40	0...50
Landwirtschaft	Gewächshäuser	5...40	0...100
	Tee-Anbau	-10...60	50...100
Messgeräte	Thermostatische Bäder	-5...100	0...100
	Radiosonde (Meteorologie)	-50...40	0...100
	Hygrometer	-5...100	0...100

schmutzung oder Materialveränderungen werden die Sensoreigenschaften irreparabel verändert. Die meisten Hersteller von Feuchtesensoren geben deshalb eine Frist an, innerhalb der die Abweichungen des Sensors einen gewissen Grenzwert nicht überschreiten. Teilweise sind aufwendige Systeme mit Selbstdiagnose (z. B. mit Referenzgas) im Einsatz, jedoch gestaltet sich dies oft schwierig, da die Bereitstellung der Prüfmittel für die Kalibrierung nicht einfach ist.

5.1 Kapazitive/resistive Sensoren

Das Wassermolekül besitzt ein sehr großes Dipolmoment ($\varepsilon(\mathrm{H_2O}) = \varepsilon_r^w \approx 80$). Nimmt ein Dielektrikum Wasser in der Konzentration c auf, so erhöht sich seine Dielektrizitätskonstante ε_r^i entsprechend

$$\varepsilon_r(c) = \varepsilon_r^i + c \cdot \varepsilon_r^w \tag{5.4}$$

Als Dielektrika werden isolierende Werkstoffe wie Kunststoffe oder Keramiken eingesetzt. Durch Messung der Kapazität eines Plattenkondensators, der Feuchtigkeit aufnimmt, kann die Dielektrizitätskonstante und somit die Feuchte bestimmt werden.

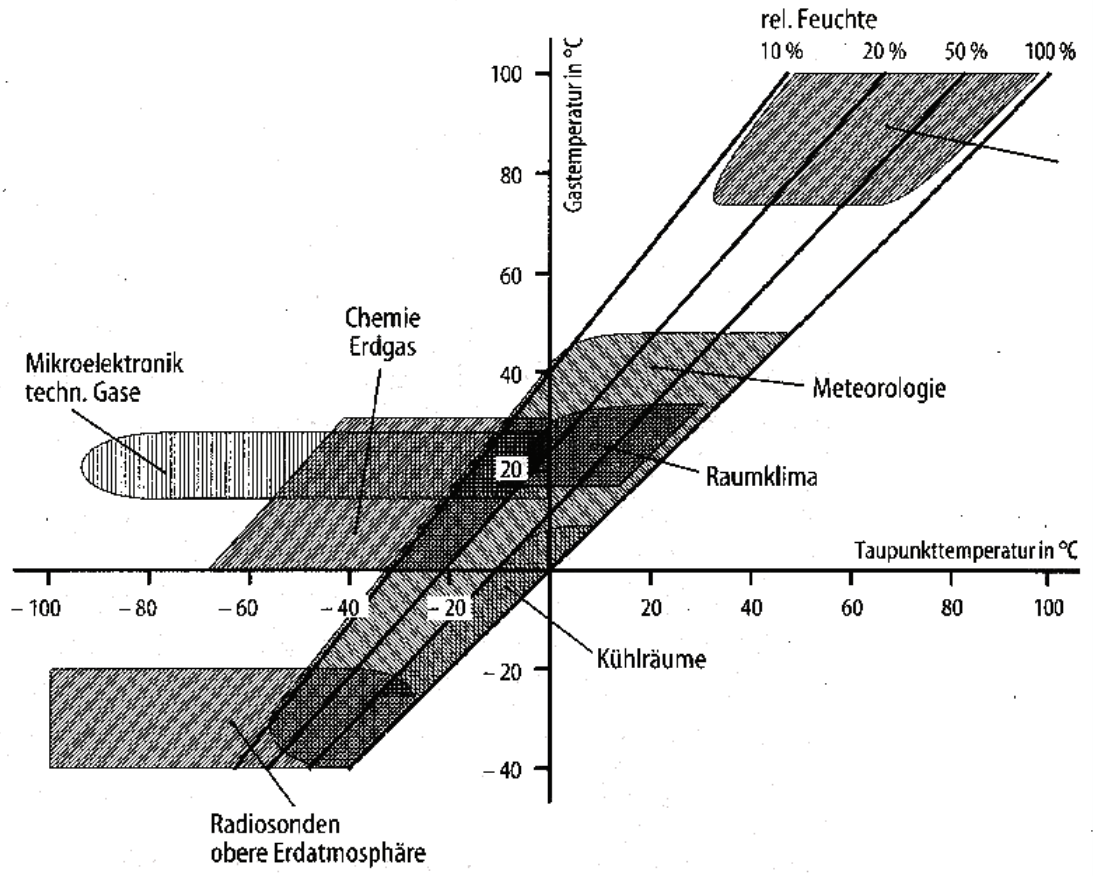


Bild 5.2: Einsatzbereiche von Feuchtesensoren [3]

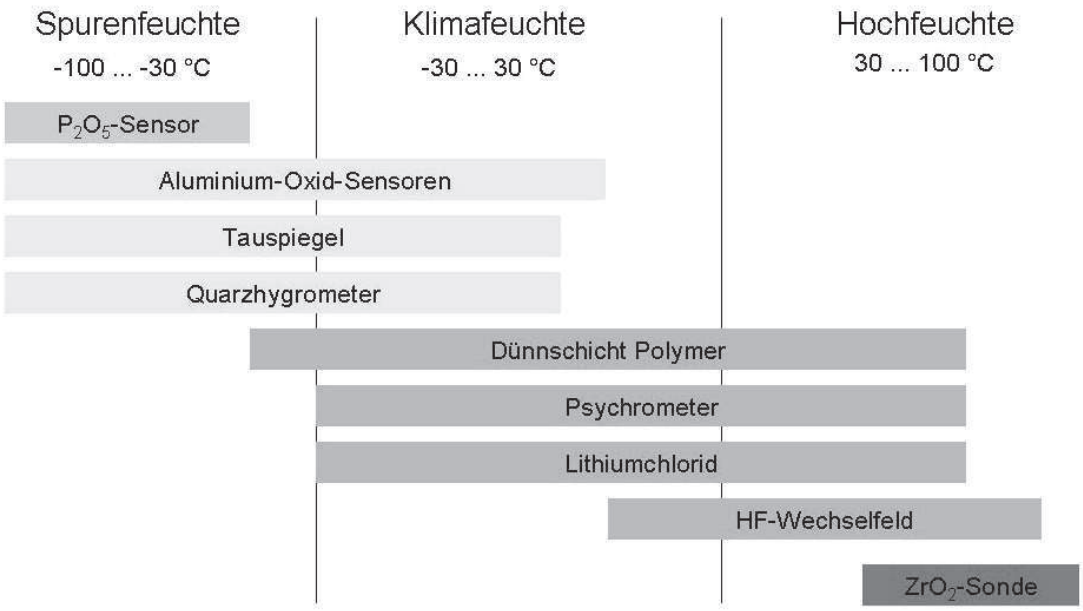


Bild 5.3: Einteilung von Feuchtesensoren

Dabei muss mindestens eine der Elektroden wasserdurchlässig sein. Ein seit mehr als 20 Jahren kommerziell eingesetzter *kapazitiver* Feuchtesensor ist der Al_2O_3-Sensor, der

aus einer porösen Al_2O_3-Schicht mit wasserdurchlässiger Goldgegenelektrode besteht (Bild 5.4). Gold wird wegen seiner chemischen Resistenz oft als Elektrodenmaterial eingesetzt. Auf eine Aluminiumelektrode wird eine Aluminiumschicht niedriger Dichte aufgesputtert, die anschließend anodisch oxidiert wird. Da die Kapazitätsänderung mit sinkender Feuchte immer geringer wird, vermindert sich die Genauigkeit und die Ansprechzeit verlängert sich.
Der Einsatzbereich dieses Sensors liegt bei Betriebstemperaturen von -110 °C bis 70 °C und der Taupunktbereich liegt bei -110 °C bis 20 °C. Ein Nachteil dieses Sensortyps ist jedoch seine Alterungsanfälligkeit.
Einen sehr großen Marktanteil nehmen Dünnschichtfeuchtesensoren mit feuchteempfindlicher Polymerschicht (Polyimide, Polyamide, Zelluloseacetate etc.) ein, deren Kapazität von der Feuchte abhängt. In Bild 5.5 ist ein Sensoraufbau mit einer 1 µm dicken Chromschicht als Gegenelektrode dargestellt. Durch thermische Behandlung entstehen mikroskopische Risse in der Elektrode und dem darunterliegenden Polymer, so dass ein Zugang zur aktiven Schicht geschaffen wird. Im elektrischen Ersatzschaltbild zeigt sich dieser Sensoraufbau als Serienschaltung von Kondensatoren (isolierende TaO_2-Schicht) und der Polymerschicht, die eine Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator mit variabler Kapazität darstellt.
Die Kennlinie – Kapazität über relativer Feuchte – von Polymersensoren ist über weite Temperaturbereiche weitgehend linear, obwohl der Wasserdampfdruck exponentiell mit der Temperatur steigt. Die Details der Sorption von Wassermolekülen an Polymeren sind jedoch bis jetzt noch ungeklärt.
Einige preiswerte Polymersensoren besitzen einen relativ hohen Temperaturkoeffizient, der über eine zusätzliche Temperaturmesung kompensiert werden muss. Bei den teuren Sensoren wird die Temperaturabhängigkeit oftmals durch geeignete Materialauswahl auf Werte von bis zu 0,02 % F_{rel}/K gesenkt.
Der Arbeitsbereich der Dünnschichtsensoren reicht von -40 °C bis 180 °C, und es kann eine maximale Genauigkeit von ± 1 % bei einer Gastemperatur von 20 °C erreicht werden.

Bei *resistiven* Feuchtesensoren wird die Widerstandsänderung elektrisch leitender Kunststoffe aufgrund von Wasseraufnahme oder bei feuchteaufnehmenden Isolatoren – porösen Keramiken – die Leitfähigkeitsänderung durch das H^+-Ion des Wassers gemessen. In Tabelle 5.2 ist eine Zusammenstellung verschiedener Keramiken, die als resistive Feuchtesensoren eingesetzt werden, gegeben.
Die Langzeitstabilität von porösen Keramiksensoren wird durch Kontamination aus der Atmosphäre vermindert. Durch regelmäßiges Aufheizen des Sensors auf mehrere hundert Grad Celsius kann er gereinigt werden.

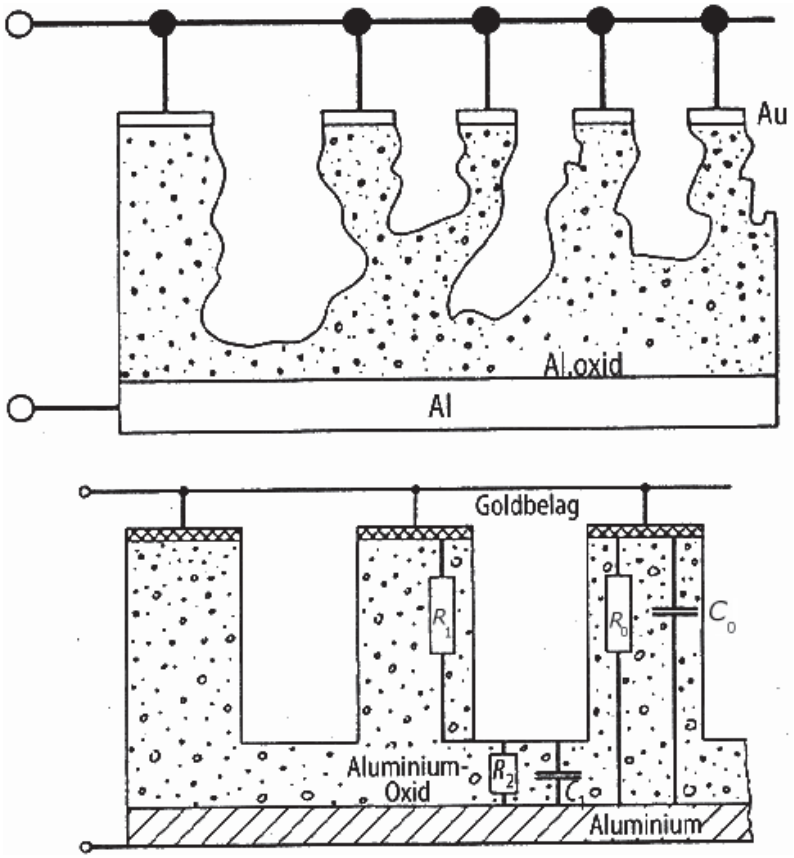


Bild 5.4: Aufbau eines porösen Al_2O_3-Sensors sowie das zugehörige Ersatzschaltbild [3]

- R_0 Widerstand der Oxidschicht
- C_0 Kapazität zwischen Goldbelag und Aluminium
- R_1 Widerstand der Porenwand
- R_2 Widerstand zwischen Porengrund und Alumnium
- C_1 Kapazität zwischen Porengrund und Alumnium

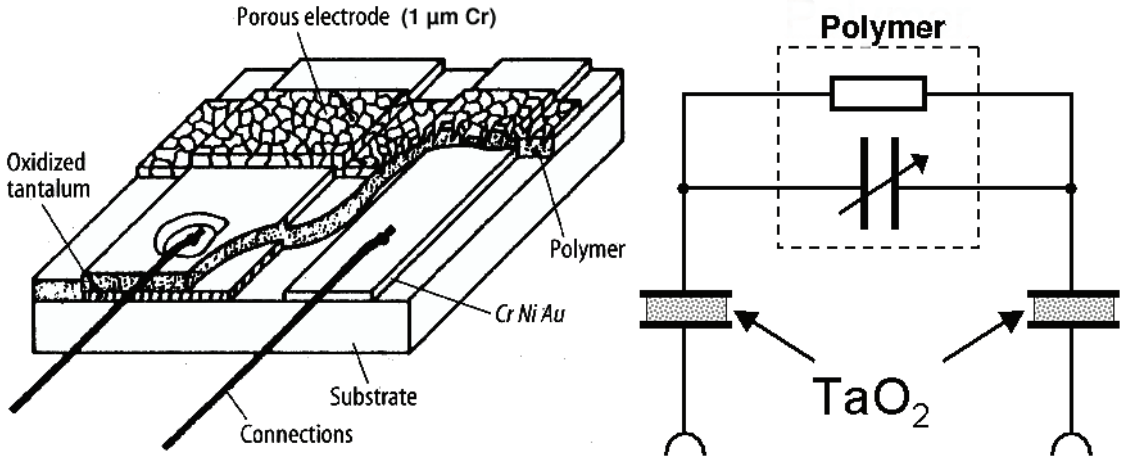


Bild 5.5: Aufbau (links) und elektrisches Ersatzschaltbild (rechts) eines Dünnschicht-Feuchtesensors mit dicker Deckelektrode [3]

Tabelle 5.2: Materialien für resistive Feuchtesensoren (n- oder p-leitend) sowie deren Temperatur- und Feuchtebereich [5]

Material	Typ	Temp.bereich / °C	rel. Feuchte / %	Ansprechzeit
$LaFeO_3$	n	RT	1-100	–
$La_{1-x}Sr_xFeO_3$ x=0.1-0.4	p	RT	1-100	–
$Sr_{0.9}La_{0.1}SnO_3$	n	300 - 400	0.5 - 100	5 min
$Sr_{0.9}La_{0.1}TiO_3$	n	300 - 400	0.1 - 100	5 min
$Ca_{0.9}La_{0.1}SnO_3$	n	400	1 - 100	5 min
$Ca_{0.9}La_{0.1}TiO_3$	n	400	0.5 - 100	5 min
$SrTiO_3$	p	300 - 400	–	5 min
$SrSnO_3$	n	300 - 400	–	5 min
$Ni_{1-x}Fe_xO_4$	p	–	1 - 100	–
$ZrO_2 - MgO$	n	-10 - 700	10 - 10^5 ppw	–
$SnO_2(Pt, Al_2O_3, MnO_2)$	n	10 - 50	1 - 100	1 min
$(ZnO)_{1-x}(WO_3)_x$ x=0.01-5	n	RT	14 - 100	–
$LaCrO_3$	-	20 - 30	0 - 100	30 - 90 s
$ZnO - Ni_{1-x}Li_xO$	-	RT	2 - 90	$<$1 min

5.2 Taupunktverfahren

Beim Taupunktverfahren nutzt man die Tatsache aus, dass die Luftfeuchtigkeit beim Unterschreiten des Taupunkts in Form kleiner Tropfen auf der gekühlten Sensoroberfläche kondensiert. Dadurch wird der Oberflächenwiderstand erheblich herabgesetzt.

5.3 Lithiumchlorid-Sensor

Wird ein geschlossenes Gefäß mit einer bekannten gesättigten Salzlösung gefüllt, so entsteht nach kurzer Zeit in dem Raum über der Salzlösung eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit, die allerdings leicht von der Temperatur abhängt. Diese Tatsache wird zur Kalibrierung von Feuchtesensoren genutzt. Dazu benötigt man ein geschlossenes Gefäß und eine Temperaturmessung. Die relative Feuchte hängt von der Salzsorte und der Temperatur ab und lässt sich Bild 5.7 entnehmen. Salze werden auch in der Sensorik eingesetzt. Beim

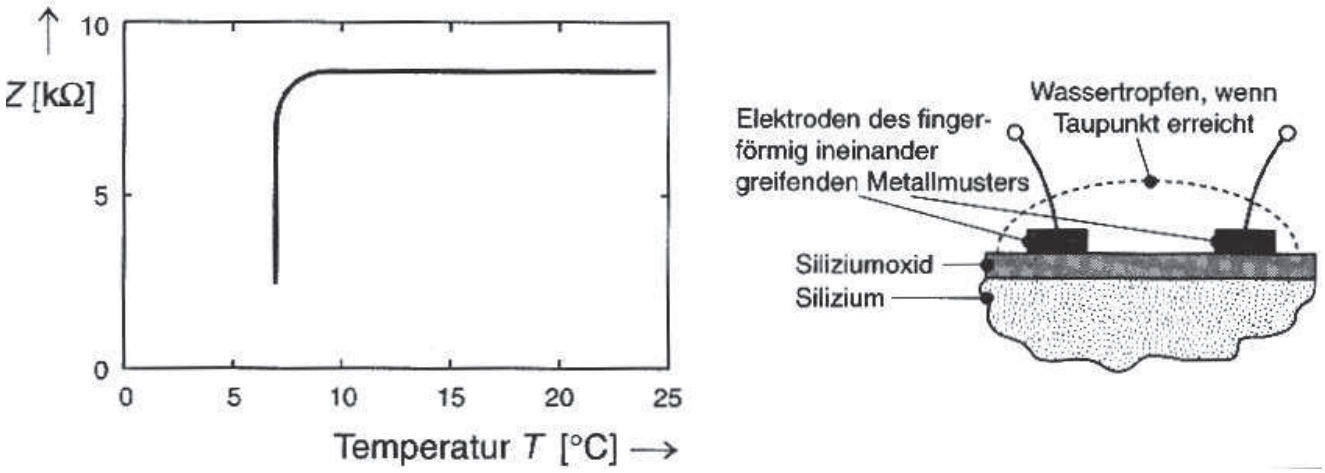


Bild 5.6: Feuchtemessung nach dem Taupunktverfahren. Der Sensor wird abgekühlt, so dass der Taupunkt unterschritten wird und der kondensierte Wasserdampf den komplexen Widerstand Z zwischen den Elektroden vermindert [2]

Lithiumchlorid-Sensor wird die Leitfähigkeit einer kleinen geheizten, mit LiCl-Salz beschichteten Fläche gemessen, die in Kontakt mit dem Messgas steht.

Salzlösung	Temperatur [°C]	15	20	25	30	35	40	45	50
	relative Feuchte [%]								
Kaliumsulfat K_2SO_4		97	97	97	96	96	96	96	96
Kaliumnitrat KNO_3		94	93	92	91	89	88	85	82
Kaliumchlorid KCL		87	86	85	85	84	82	81	80
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$		81	81	80	80	80	79	79	78
Natriumchlorid NaCl		76	76	75	75	75	75	75	75
Natriumnitrit $NaNO_2$		--	65	65	63	62	62	59	59
Ammoniumnitrat NH_4NO_3		69	65	62	59	55	53	47	42
Natriumbichromat $Na_2Cr_2O_7$		56	55	54	52	51	50	47	--
Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$		56	55	53	52	50	49	46	--
Kaliumkarbonat K_2CO_3		44	44	43	43	43	42	--	--
Magnesiumchlorid $MgCl_2$		34	33	33	33	32	32	31	30
Kaliumazetat CH_3COOK		21	22	22	22	21	20	--	--
Lithiumchlorid LiCl		13	12	12	12	12	11	11	11

Bild 5.7: Kalibrierung von Feuchtesensoren mit Salzlösungen

Dabei werden zwei Effekte genutzt:

- Das LiCl senkt in seiner unmittelbaren Umgebung den Wasserdampfpartialdruck auf

10 bis 11 % F_{rel} (je nach Gastemperatur) ab; solange die relative Feuchte der Umgebung größer ist, nimmt das Salz Feuchte auf und es entsteht eine Elektrolytlösung

- Durch die zunehmende Verdünnung der Elektrolytlösung nimmt der Leitwert zu

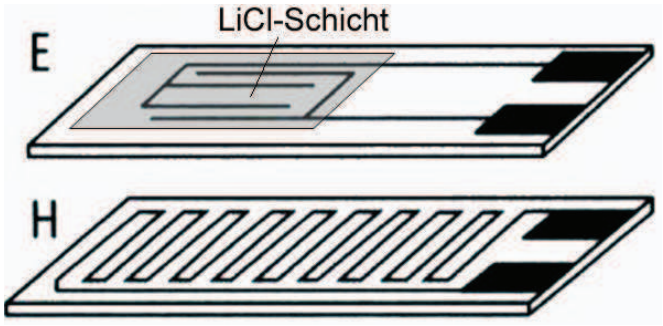


Bild 5.8: Aufbau eines LiCl-Sensors nach [3]
E Vorderseite Elektrode
H Heizer und Temperaturmesser

Der Leitwert wird durch Regelung der Heizung auf einem konstanten Wert gehalten. Wird zuviel geheizt, so verliert der Elektrolyt wieder Wasser. Dadurch steigt der Widerstand des Elektrolyten wieder an und die Heizregelung reduziert die Heizleistung. Dieser Vorgang geschieht so lange, bis ein stabiler Zustand erreicht ist, an dem weder Feuchteaufnahme noch -abgabe stattfindet. Dieser Punkt heißt *Umwandlungstemperatur* und ist ein Maß für den Wasserdampfpartialdruck im Messgas.
Ein Vorteil des LiCl-Sensors ist eine nahezu hysteresefreie Messung und die Unempfindlichkeit gegen Verschmutzungen. Jedoch muss die LiCl-Lösung von Zeit zu Zeit regeneriert werden.
Der messbare Taupunktbereich liegt zwischen -30 °C und 100 °C, wobei die Umgebungstemperatur so gewählt sein sollte, dass die relative Feuchte 10 % nicht unterschreitet. Ansonsten müsste der Sensor gekühlt werden, um ein Wasserdampfgleichgewicht zu erzeugen.

Weitere Feuchtemessverfahren seien hier noch kurz aufgeführt:

- **Haar-Hygrometer**
  Tierische Haare haben häufig die Eigenschaft, bei Aufnahme von Feuchtigkeit ihre Länge zu ändern („Rosshaar“)
- **Schwingquarz-Hygrometer**
  Änderung der Schwingfrequenz eines Quarzes bei Feuchteaufnahme, dieser Effekt wird verstärkt durch eine hygroskopische Schicht auf der Quarzoberfläche
- **Mikrowellenverfahren**

Änderung der Güte eines gasgefüllten Resonanzkreises mit dem Feuchtigkeitsgehalt

- **Optische Verfahren**
  Messung der Intensität einer optischen Absorption aufgrund der Anwesenheit von Wassermolekülen

Kapitel 6

Ultraschallsensoren

Ultraschallsensoren dienen zur berührungslosen Erfassung von Gegenständen im Abtastfeld. Ein kurzer Schallpuls wird von einem Gegenstand innerhalb der Schallkeule reflektiert, und aus der Laufzeit wird auf die Distanz oder die bloße Existenz des Gegenstands geschlossen. Anwendungsbereiche sind Abstandsmessung,Strömungsmessung, Objekterkennung und SAW. Ultraschallsensoren werden eingeteilt in Streckensensoren, die aus

Ultraschall-„Sonar"-Sensoren Beeinflussung der Ultraschallübertragung (Sendeempfangssystem)	US-Strecken-Sensoren Beeinflussung von Laufzeit, Phase und Dämpfung der Übertragung	Volumen- und Massendurchfluß-geschwindigkeit in Flüssigkeiten und Gasen durch Mitführeffekt, Wärmezähler Bestimmung von Art und Konzentration bei Flüssigkeiten und Gasen Transmission (Ultraschallschranke) schnelle Temperaturmessung Wirbel in Strömungen („Vortex"-Meter) Dichte
	US-Distanz-Sensoren Änderung der Übertragungskonfiguration, reflektierende Objekte	Präsenz von Objekten („US-Bero") Entfernung, Position, Füllstand charakteristische Objektstruktur (Partialechoseparation, „Fuzzy"-Bewertung) laterale Struktur (Korrelation, synthetische Apertur, Holographie) mehrdimensionale Erkennung Bewegung, Geschwindigkeit und Weg über Grund (Doppler)

Bild 6.1: Klassifizierung von Ultraschallsensoren [3]

getrenntem Sender und Empfänger bestehen und Änderungen der Laufzeit, Phase oder Dämpfung detektieren, und Distanzsensoren, die Sender und Empfänger in einem Gerät vereinen und mit denen Änderungen der Übertragungskonfiguration bestimmt werden können (siehe Bild 6.1).
In der Natur setzen u. a. Fledermäuse Ultraschall schon lange erfolgreich ein, um sich ein Bild von der Umgebung zu machen und ihre Beute zu lokalisieren. Jedoch ist die Leistungsfähigkeit der Fledermäuse den technischen Ultraschallsensoren um einiges überlegen.

6.1 Grundlagen

Schallwellen können sich nur in einem Medium ausbreiten – im Gegensatz zu Radiowellen, die im gleichen Frequenzbereich liegen und sich auch im Vakuum ausbreiten können. Wie in Bild 6.2 dargestellt, werden Schallwellen anhand ihrer Frequenz folgendermaßen eingeteilt:

- Infraschall unterhalb 20 Hz, der mit dem Körper wahrgenommen wird
- Hörbereich bis ca. 18 kHz, mit dem Ohr wahrgenommen
- Ultraschall bis 1 GHz
- Hyperschall über 1 GHz

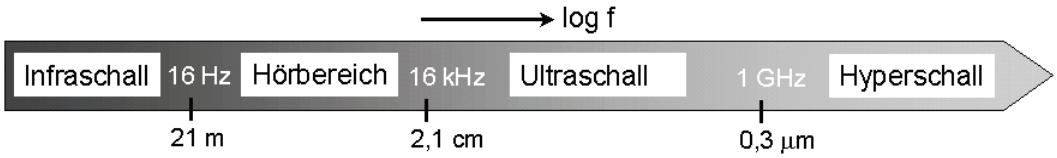


Bild 6.2: Einteilung von Schallwellen anhand ihrer Frequenz

Der technisch nutzbare Frequenzbereich von Ultraschallsensoren beschränkt sich auf 40 - 400 kHz. Bei niedrigen Frequenzen gibt es viele akustische Störeinflüsse, die mit steigender Frequenz an Bedeutung verlieren. Jedoch ist nach oben eine Grenze gesetzt, da mit steigender Frequenz die Dämpfung sehr stark zunimmt (bei 200 kHz können in Luft kaum noch 2 m überbrückt werden).
Die Schallgeschwindigkeit c eines Gases lässt sich folgendermaßen darstellen

$$c = \lambda f = \sqrt{\frac{p\gamma}{\varrho}} \tag{6.1}$$

λ: Wellenlänge
γ: Adiabatenkoeffizient (Luft: 1,4 bei 0 °C)
ϱ: Luftdichte

Der Luftdruck p hat kaum Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit, da bei konstanter Temperatur $p \propto \varrho$. Jedoch ist die Schallgeschwindigkeit temperaturabhängig, da $p \propto T\varrho$ und

somit $c \propto \sqrt{T}$. Dadurch lässt sich die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Höhe über dem Meer durch die Temperaturabhängigkeit und nicht durch die Druckabhängigkeit erklären. Die Schallgeschwindigkeit in Luft bei 20 °C beträgt 342 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$.
Der Wellenwiderstand Z (auch akustische Impedanz genannt) ist

$$Z = \varrho c \tag{6.2}$$

und ist charakteristisch für ein Medium. Die akustische Impedanz ist wichtig beim Übergang

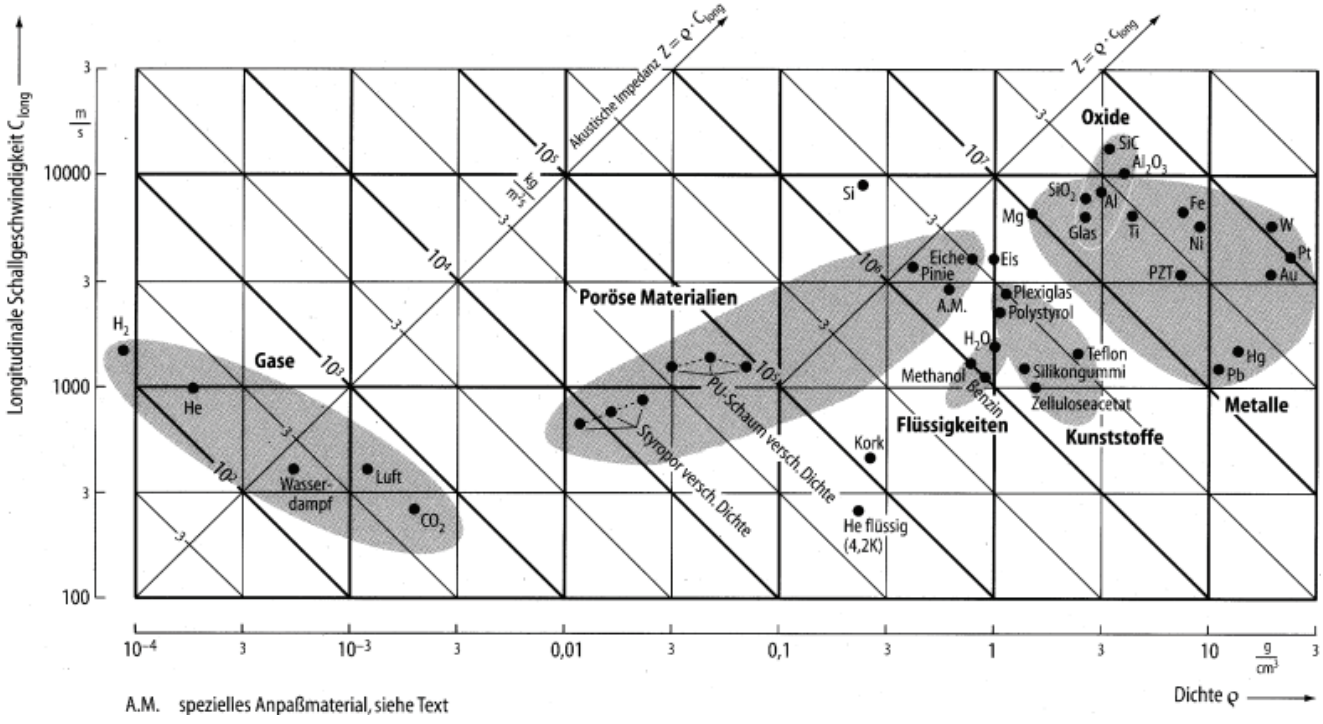


Bild 6.3: Akustische Eigenschaften verschiedener Materialien [3]

des Schalls von einem Medium in ein anderes. Bei unterschiedlicher Impedanz kommt es ähnlich wie bei Lichtwellen zu Reflexionen. Der Reflexionsgrad R berechnet sich zu

$$R = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 \tag{6.3}$$

Der Transmissionsgrad ist entsprechend $T = 1 - R$. So ist z. B. beim Übergang von Luft in Wasser der Impedanzunterschied so groß, dass nur 1 ‰ transmittiert wird. In Bild 6.3 sind die akustischen Eigenschaften verschiedener Materialien aufgeführt.

6.2 Akustische Anpassung

Ein großer Nachteil von Ultraschallwandlern ist die schlechte akustische Anpassung an Luft aufgrund der großen Impedanzdifferenz, die zu starken Reflexionserscheinungen führt. Als

Maß dafür gilt die Strahlungskopplung β, die das Verhältnis von pro Schwingung abgestrahlter Energie W_{ak} zur Blindenergie W_W darstellt.

$$\beta = \frac{W_{ak}}{W_W} = 16\frac{\varrho_L c_L}{\varrho_W c_W} = 16\frac{Z_L}{Z_W} \tag{6.4}$$

$\varrho_{L,W}$: Dichte von Luft/Wandler

Bei piezokeramischen Wandlern liegt β bei nur $3 \cdot 10^{-4}$. Das bedeutet, dass mehr als das Tausendfache der abgestrahlten Schallenergie als Blindleistung auftritt, die abgebaut werden muss, bevor das Echo den Empfänger erreicht. Dadurch vermindert sich nicht nur der Wirkungsgrad, sondern auch die Totzeit des Wandlers erhöht sich.
Im eingeschwungenen Zustand definiert sich die Wandlergüte Q_W als das Verhältnis zwischen Schwingungsenergie des Wandlers und der gesamten abgegebenen Energie, die sich aus der abgestrahlten Energie und der in der Halterung absorbierten Energie W_M ergibt.

$$Q_W = \frac{W_W}{W_{ak} + W_M} = \frac{1}{\beta + \frac{1}{Q_M}} \tag{6.5}$$

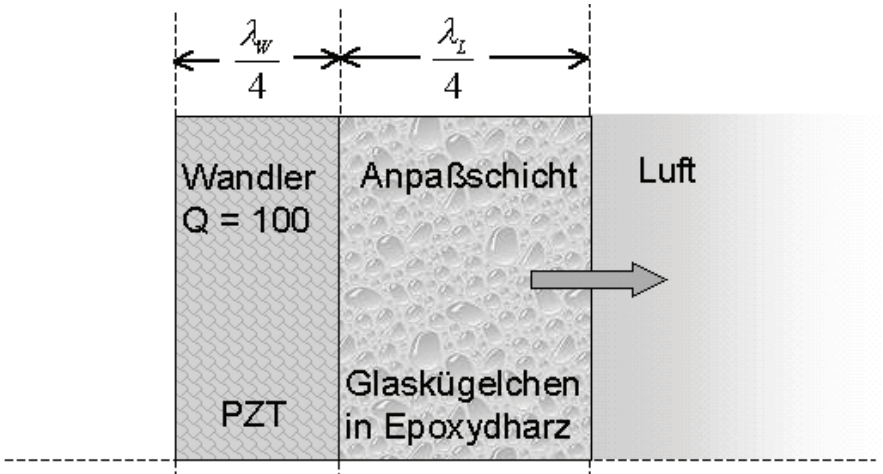
wobei $Q_M = \frac{W_W}{W_M}$ die Materialgüte beschreibt.
Aus Strahlungskopplung und Güte berechnet sich der Wirkungsgrad

$$\eta = \beta\, Q_W \tag{6.6}$$

Die Wandlergüte hängt direkt zusammen mit der Bandbreite B über

$$B = \frac{1}{Q_W} = \beta + \frac{1}{Q_M} \tag{6.7}$$

Eine verbesserte Anpassung lässt sich erreichen durch eine λ/4-Schicht wie in Bild 6.4 dargestellt. Dies ist vergleichbar mit der λ/4-Schicht auf entspiegelten Brillengläsern bzw. vergüteten Gläsern. Zwischen den am Übergang Anpassschicht-Luft und den am Übergang Wandler-Anpassschicht reflektierten Wellen besteht ein Gangunterschied von $\lambda/2$, so dass es zur destruktiven Interferenz kommt. Die verminderte Reflexion führt wegen $T = 1 - R$ zu einer erhöhten Transmission.
Die Auswahl an geeigneten Materialien für die Anpassungsschicht ist gering. Die meisten Kunststoffe weisen zwar eine hohe Impedanz auf, jedoch ist ihre Schwinggüte zu niedrig. Gute Ergebnisse lassen sich jedoch mit Verbundstoffen aus mikroskopischen Quarz-Hohlkugeln eingebettet in Epoxyd errreichen. Dieses Material besitzt die passende Impedanz (siehe Bild 6.4) und die Quarzkugeln geben dem Material hohe Zugfestigkeit und Dehnbarkeit.



$c / \frac{m}{s}$	$3 \cdot 10^3$	$2{,}6 \cdot 10^3$	343
$\rho / \frac{kg}{m^3}$	$7{,}5 \cdot 10^3$	500	1,19
$Z / \frac{kg}{m^2 s}$	$22{,}5 \cdot 10^6$	$1{,}3 \cdot 10^6$	408

Bild 6.4: Akustische Anpassung eines Schallwandlers an Luft mittels einer $\lambda/4$-Schicht

6.3 Schallwandler

Es existieren verschiedene Methoden, Ultraschallwellen zu erzeugen. Man unterscheidet elektrostatische, elektrodynamische, magnetostriktive und piezoelektrische Wandler (siehe Bild 6.5).

Bei *elektrostatischen* Wandlern befindet sich eine dünne Membran, durch einen isolierenden Spalt getrennt, gegenüber einer Rückelektrode. Zwischen Membran und Rückelektrode liegt eine Gleichspannung an, so dass eine elektrostatische Kraft auf die Membran ausgeübt wird. Überlagerung mit einer Wechselspannung bringt die Membran in Schwingung. Auf die Membran auftreffende Schallwellen verursachen umgekehrt eine elektrische Wechselspannung zwischen Membran und Rückelektrode. Resonanzfrequenz, Bandbreite und Empfindlichkeit hängen von Materialeigenschaften, der Dicke der Membran, der mechanischen und elektrischen Vorspannung und der konstruktiven Gestaltung der Aufspannung ab. Für Ultraschallanwendungen wird die Membran an vielen Stellen gestützt und bildet somit eine Vielzahl kleiner Partialwandler mit hoher Resonanzfrequenz („Sellwandler“).

Auch bei *elektrodynamischen* Wandlern wird der Schall mittels einer dünnen Membran erzeugt. Diese ist mit elektrischen Leitern gekoppelt, welche in einem Magnetfeld angeordnet sind und bei Stromdurchfluss ihre Bewegung auf die Membran übertragen.

In *magnetostriktiven* Wandlern werden magnetostriktive Materialien wie z. B. Eisen und

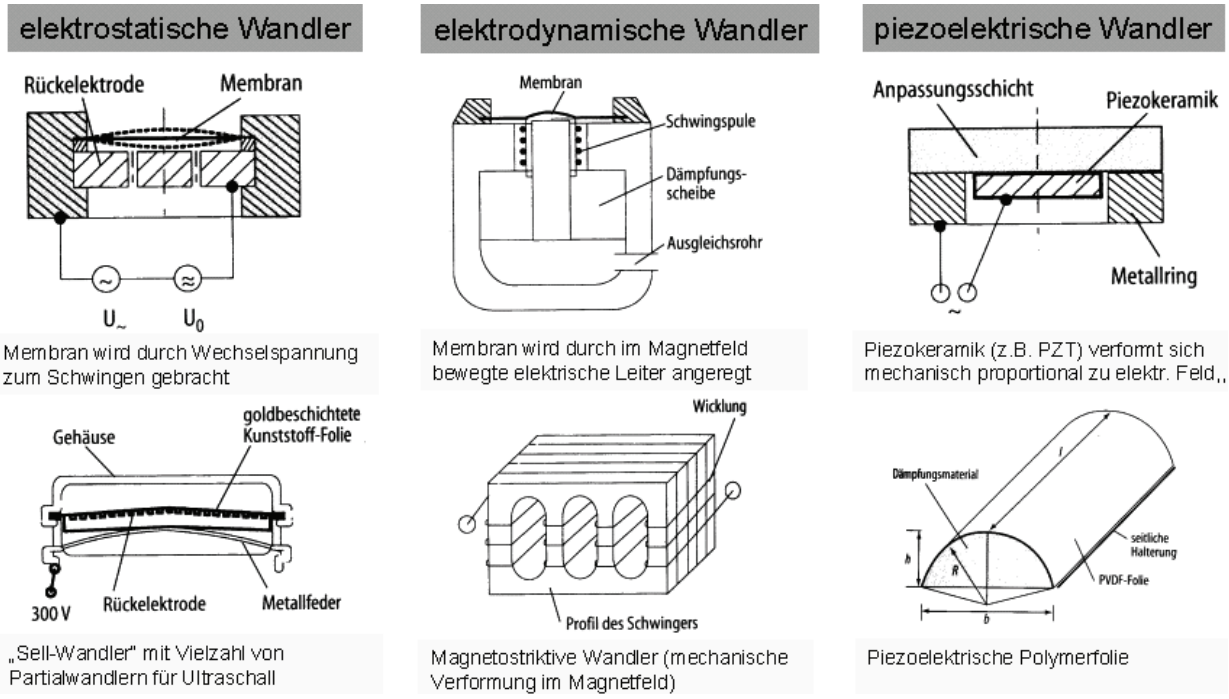


Bild 6.5: Verschiedene Prinzipien zur Erzeugung von Ultraschallwellen [3]

Nickel, die sich in einem Magnetfeld abhängig von dessen Stärke zusammenziehen, eingesetzt. Durch magnetische Wechselfelder werden diese Materialien in Schwingung versetzt und strahlen Ultraschallwellen ab. Da die Verformung unabhängig von der Richtung des Magnetfelds ist, muss der Wandler für linearen Betrieb vormagnetisiert werden. Obwohl magnetostriktive Wandler sehr robust sind, werden sie aufgrund ihres komplizierten Aufbaus kaum noch eingesetzt.

Heutzutage werden meistens *piezoelektrische* Wandler verwendet, die die Eigenschaft bestimmter Keramikmaterialien ausnutzen, bei mechanischer Deformation proportionale elektrische Signale abzugeben (direkter piezoelektrischer Effekt) bzw. sich bei angelegtem elektrischen Feld mechanisch zu verformen (indirekter piezoelektrischer Effekt). Neben keramischen Werkstoffen werden auch piezoelektrische Polymerfolien eingesetzt, die sich durch hohe mechanische Flexibilität und geringe Sprödigkeit auszeichnen.

Die Ausstrahlungscharakteristik eines Ultraschallwandlers kann durch dessen Aufbau beeinflusst werden. In Bild 6.6 ist der schematische Aufbau eines richtscharfen Ultraschallwandlers dargestellt, welcher aufgrund seiner großen Reichweite besonders für Distanzsensoren geeignet ist. Die große strahlende Oberfläche mit einem Durchmesser von 15 λ führt zu einer eng gebündelten Schallkeule mit einem Öffnungswinkel von $5°$. Das entsprechende Richtdiagramm ist in Bild 6.6 rechts zu sehen. Eine beispielhafte Anwendung eines richtscharfen Ultraschallwandlers ist ein automatischer Wasserhahn, der bei Präsenz der Hand im Erfassungsbereich die Wasserzufuhr freigibt.

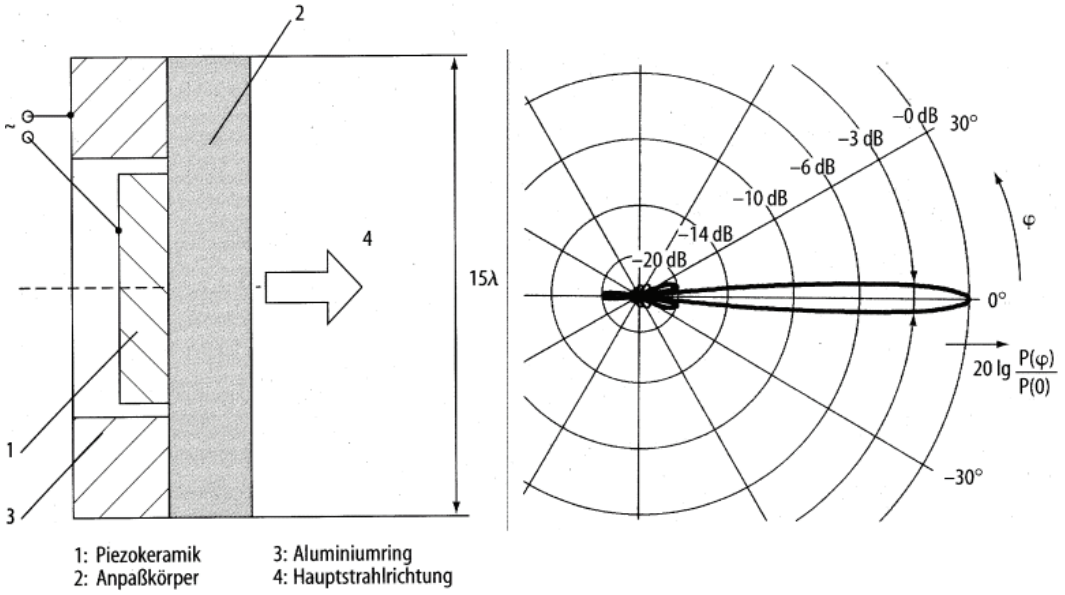


Bild 6.6: Schematischer Aufbau eines richtscharfen Ultraschallwandlers und das zugehörige Richtdiagramm [3]

Im Gegensatz dazu eignen sich Breitbandwandler, deren Ultraschallsignale sich durch kurze Anstiegs- und Abfallzeiten auszeichnen, gut für Abstandssensoren mit hoher Auflösung. Der

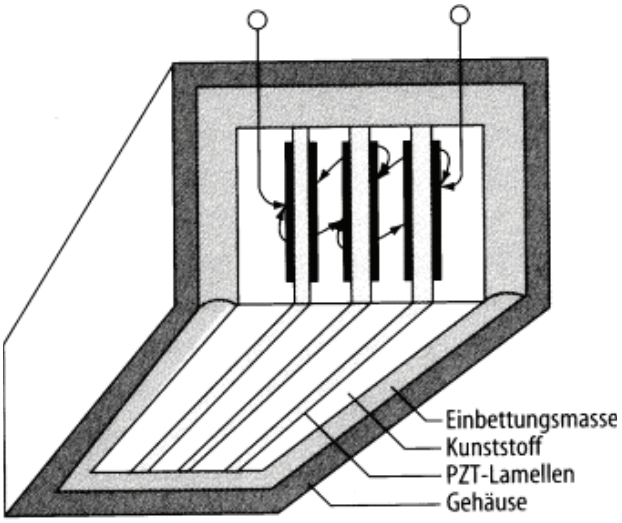


Bild 6.7: Schematischer Aufbau eines Ultraschallbreitbandwandlers [3]

Aufbau eines Breitbandwandlers ist in Bild 6.7 dargestellt. Dünne Plättchen aus Piezokeramik sind sandwichartig zwischen Kunststoffplatten eingebettet. Dadurch erhält man einen festen Körper, dessen akustische Impedanz kaum größer als die des reinen Kunststoffs ist. Da die Auslenkungen der Piezoplättchen auf den Kunststoff übertragen werden, erhöht sich die effektive Abstrahlfäche und verbessert somit das Abstrahlverhalten. Des Weiteren dämpfen die Kunststoffschichten aufgrund ihrer geringen Impedanz die Schwingungen, so

dass Ultraschallpulse mit geringen Anstiegs- und Abfallzeiten möglich sind. In Bild 6.8 wird

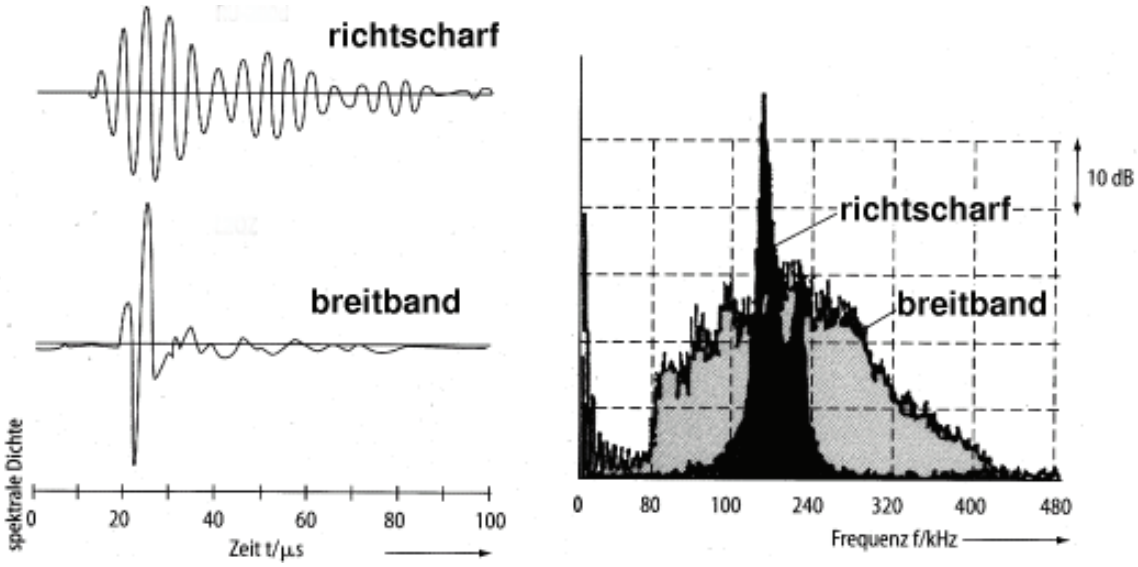


Bild 6.8: Vergleich der Impulsantworten im Zeit- (links) und Frequenzspektrum (rechts) eines richtscharfen und eines Ultraschallbreitbandwandlers [3]

die Impulsantwort eines Breitbandwandlers mit der eines richtscharfen Wandlers verglichen. Die 1/e-Bandbreite des hier gezeigten Breitbandwandlers ist ungefähr 260 kHz, womit eine zeitliche Auflösung von 3 ms möglich ist, was einer Entfernungsauflösung von 0,5 mm entspricht.

6.4 Praktischer Einsatz

Beim praktischen Einsatz von Ultraschallsensoren sollte man beachten, dass bei zu starker Kippung des Objekts aus der Senkrechten zur Strahlachse die Reflexion zu gering wird. Bei glatten Objekten darf der Winkel $10°$ nicht überschreiten und bei rauhen Oberflächen liegt die Grenze bei $\pm 30°$.

Mit Ultraschallsensoren können fast alle Materialien – auch transparente – abgetastet werden. Ausnahme sind sehr stark schallschluckende Materialien wie Watte.

Da sich die Schallgeschwindigkeit in Luft um ca. 0,17 % pro Grad Celsius erhöht, muss bei laufzeitabhängigen Messungen eine Temperaturkompensation oder zumindest eine Temperaturmessung erfolgen.

Obwohl der Luftdruck geringen Einfluss auf die Ultraschallmessung hat, kann ein Ultraschallsensor weder bei starkem Über- noch Unterdruck betrieben werden, da der Sensor sonst zerstört wird.

Luftfeuchtigkeit stellt prinzipiell kein Problem dar, jedoch ist die Kondensation von Wasser

auf der Schallwandlerfläche heikel, da beim Betrieb des Sensors nahe dem Gefrierpunkt sich eine Eisschicht bilden kann, die zu starken Empfindlichkeitseinbußen führt.
Heiße Objekte können schlecht abgetastet werden aufgrund der Schallbrechung an unterschiedlich warmen Luftschichten um das Objekt. Dies ist vergleichbar dem Luftflimmern im Sommer über einer heißen Asphaltstraße.
Abschließend lassen sich die folgenden Vor- und Nachteile von Ultraschallsensoren auflisten.
Vorteile:

- vollständig materialunabhängige Abtastung (ausgenommen Watte und ähnliche Materialien)
- keine Probleme bei Nebel, Staub und extremer Verschmutzung und Beleuchtung
- selbst kleinste Gegenstände in großer Entfernung sind erfassbar
- eine echte Distanzmessung ist möglich (mit keinem anderen Sensor so günstig)

Nachteile:

- langsamer als optische, induktive und kapazitive Sensoren
- kein Betrieb bei Über- und Unterdruck
- kein Betrieb in explosionsgefährdeten Räumen
- keine sehr heißen Objekte abtastbar

6.5 Abstandssensor

Meist werden Ultraschallsensoren als Abstandssensoren eingesetzt. In der Praxis werden hauptsächlich Geräte mit Sender und Empfänger in einem Gehäuse verwendet. Dies ist zum einen kostengünstiger, zum anderen ist eine parallaxenfreie Messung möglich.
Eine Steuerelektronik aktiviert einen Leistungsverstärker periodisch, so dass der Schallwandler als Lautsprecher fungierend einen kurzen Ultraschallpuls von 100 µs bis 1 ms aussendet. Nach einer Ausschwingzeit, die zwei bis dreimal so lange wie die Sendezeit ist, schaltet der Schallwandler auf Empfang. Ein Objekt innerhalb der Schallkeule reflektiert den Ultraschallpuls. Dieses Echo wird vom Wandler empfangen. Aus der Laufzeit kann dann auf die Entfernung des Objekts geschlossen werden:

$$d = \frac{c\tau}{2} \tag{6.8}$$

Die Frequenz des Ultraschallpulses wird bei jeder neuen Messung leicht verändert, da ein feststehendes Objekt mit glatter Oberfläche sonst nicht erkannt werden würde, wenn die Schallwelle genau mit Nulldurchgang auf die Wand trifft ($\rightarrow$ keine Reflexion). Die Frequenz wird umgekehrt proportional zur Distanz tiefer gewählt.

Bei jedem Ultraschallsensor mit nur einem Schaltelement für Senden und Empfangen gibt es einen Blindbereich wegen der Ausschwingzeit des Wandlers nach jedem Puls (Blindbereich = Ausschwingzeit$\times$Schallgeschwindigkeit). Deshalb ist eine weitere Aufgabe der Anpassschicht, die Schwingung des Wandlers zu dämpfen. Bei Sensoren mit zwei Schaltelementen ist der Blindbereich zwar kleiner, existiert aber dennoch abhängig von der Anordnung von Lautsprecher und Mikrofon. Gut reflektierende Objekte sowohl in der Nähe als

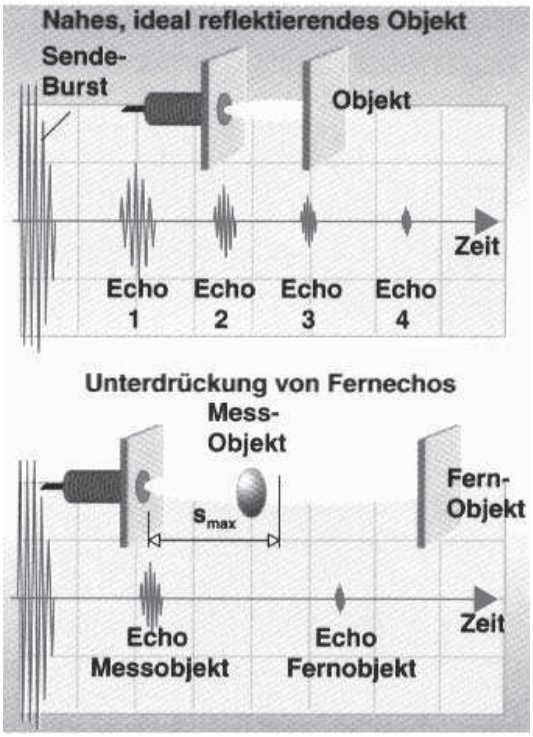


Bild 6.9: Problematik von nahen und fernen, sehr gut reflektierenden Objekten [13]

auch in der Ferne führen zu Fehlreaktionen des Sensors (Bild 6.9). Deshalb muss so lange mit dem Aussenden eines neuen Pulses gewartet werden, bis auch das letzte kleine noch eintreffende Echo ohne Reaktion bleibt. Dadurch ist die praktische Messkadenz (Taktfrequenz) nur halb bis ein fünftel so groß wie die theoretische.

6.6 Durchflussmessung

Ultraschallsensoren eignen sich ebenfalls hervorragend zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit bzw. des Durchflusses von flüssigen Medien. Sie zeichnen sich durch Folgendes aus:

- für alle Flüssigkeiten und Gase geeignet
- rückwirkungsfreie Messung

- langzeitstabiles, verschleißfreies Messprinzip ohne bewegte Mechanik
- hohe zeitliche Auflösung (Laufzeiten i. a. $< 1\,\text{ms}$)
- Richtungserkennung
- lineare Messcharakteristik (Laufzeitdifferenz proportional Strömungsgeschwindigkeit)
- Zusatzinformation über Stoffeigenschaften oder Stoffzusammensetzung
- digitale Auswertbarkeit
- geringer Platzbedarf, kleine Masse
- niedriger Leistungsbedarf
- kostengünstiger Aufbau

Schallwellen, die in Strömungsrichtung ausgestrahlt werden, breiten sich durch die Mitführung im Übertragungsmedium mit höherer Geschwindigkeit relativ zu den Schallwandlern aus als bei Abstrahlung entgegen der Strömungsrichtung. In Bild 6.10 ist der prinzipielle Messaufbau aufgezeichnet. Die Strömungsgeschwindigkeit v_M ergibt sich daraus zu

$$v_M = \frac{L}{2\cos\alpha}\left(\frac{1}{t_{ab}} - \frac{1}{t_{auf}}\right) \tag{6.9}$$

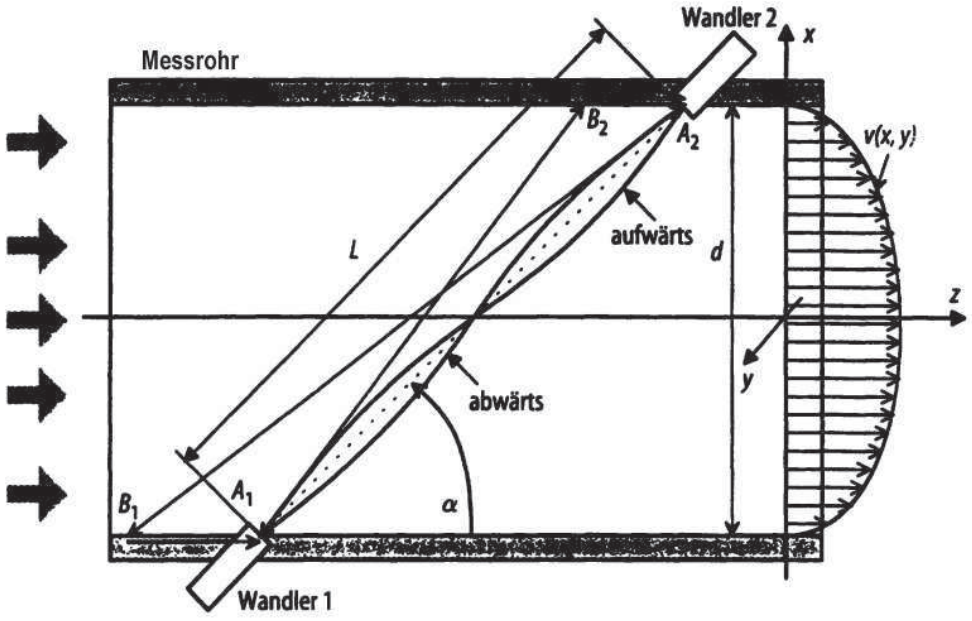


Bild 6.10: Strömungsmessung mittels Ultraschallsensoren [3]

Kapitel 7

Mechanische Sensoren

Mit mechanischen Sensoren werden Größen wie Kraft, Druck, Beschleunigung, Geschwindigkeit, Drehmoment, Längen oder Winkel erfasst. Neben der Temperaturmessung kommt der Kraft- und Druckmessung die größte technische Bedeutung zu mit Anwendungen beispielsweise in der Luft- oder Blutdruckmessung, in der Motorsteuerung (Ansaugdruck, Öldruck) oder in der Wägetechnik.

7.1 Messprinzipien

Typische Effekte für die Umwandlung mechanischer Messgrößen in elektrische Signale sind der piezoresistive und der piezoelektrische Effekt sowie kapazitive und induktive Effekte. Letztere finden Anwendung z. B. in der Kraftmessung durch elektromagnetische Kompensation (Präzisionswaage), wo eine zu messende (Gewichts-)Kraft durch eine elektrodynamisch erzeugte Gegenkraft exakt kompensiert wird, womit in einem eingeschränkten Temperaturbereich Messungen vom mg- bis kg-Bereich durchführbar sind.
Mit vielen Druckmessverfahren lassen sich mechanische Verschiebungen aufgrund der einwirkenden Kräfte direkt erfassen. So eignen sich z. B. kapazitive Drucksensoren als „Wegaufnehmer“: Indem die Plattengröße oder der -abstand von Kondensatorplatten in definierter Weise verändert wird, lässt sich die einwirkende Kraft über die daraus resultierende Kapazitätsänderung messen. Ebenso kann die Änderung der Induktivität einer Spule für Wegmessungen benutzt werden (Verschiebung des weichmagnetischen Kerns innerhalb einer Spule). In diesem Kapitel liegt der Fokus jedoch auf Sensoren, deren Messprinzip auf dem piezoresistiven bzw. dem piezoelektrischen Effekt beruht. Grundlage für diese Kraft- und Drucksensoreffekte ist dabei die *elastische* (d. h. reversible) Verformung eines Festkörpers.

7.2 Piezoresistiver Effekt

Die unter dem Einfluss einer mechanischen Kraft verursachte Formänderung eines Leiters wirkt sich auf seinen elektrischen Widerstand aus. Betrachtet man einen quaderförmigen Leiter der Länge l, Breite b und Dicke δ, so ist die relative Änderung seines elektrischen Widerstands $R = \rho \cdot l/(b \cdot \delta)$ aufgrund einer mechanischen Verformung:

$$\frac{\mathrm{d}R}{R} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} + \frac{\mathrm{d}l}{l} - \frac{\mathrm{db}}{b} - \frac{\mathrm{d}\delta}{\delta} \tag{7.1}$$

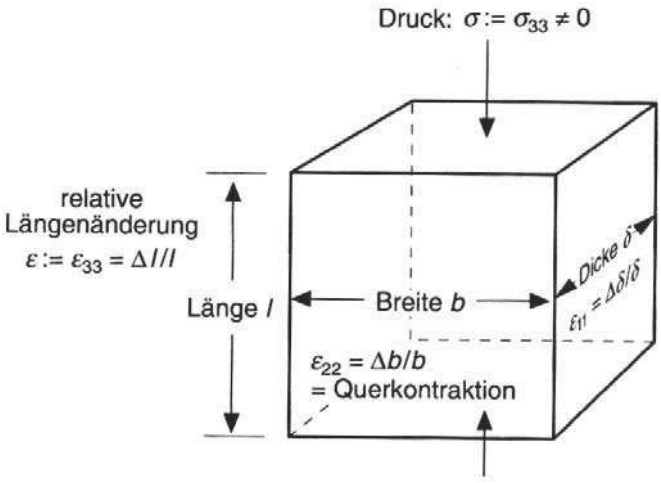


Bild 7.1: Elastische Verformung eines Quaders durch uniaxiale Kompression mit einer mechanischen Spannung σ [2]

Für die relative Volumenänderung des Körpers bei elastischer Verformung gilt andererseits:

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\mathrm{d}l}{l} + \frac{\mathrm{d}b}{b} + \frac{\mathrm{d}\delta}{\delta} \equiv \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \tag{7.2}$$

Einsetzen in Gl. 7.2 ergibt

$$\frac{\mathrm{d}R}{R} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} + 2\epsilon_{11} - \frac{\mathrm{d}V}{V} \equiv \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} + 2\epsilon - \frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{7.3}$$

Bis hierhin handelt es sich nur um rein geometrische, materialunabhängige Betrachtungen. Die relative Änderung des spezifischen Widerstands $\rho = V/(N\cdot \mid q \mid \cdot\mu)$ ist gegeben durch

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} = \mathrm{d}[\ln V - \ln(N\cdot \mid q \mid \cdot\mu)] = \frac{\mathrm{d}V}{V} - \frac{\mathrm{d}(N\cdot\mu)}{N\cdot\mu} \tag{7.4}$$

Eingesetzt in Gl. 7.3 folgt somit

$$\frac{\mathrm{d}R}{R} = \epsilon\left\{2 - \frac{\mathrm{d}(N\cdot\mu)}{\epsilon\cdot N\cdot\mu}\right\} \equiv k\cdot\epsilon \tag{7.5}$$

Gl. 7.5 bildet die Grundlage für piezoresistive Drucksensoren. Der k**-Faktor** (engl.: *gauge factor*)

$$k = 2 - \frac{\mathrm{d}(N \cdot \mu)}{\epsilon \cdot N \cdot \mu} \tag{7.6}$$

stellt ein Maß für die Empfindlichkeit der Druckmessung dar; er besteht aus einem geometriebestimmten konstanten Term (Zahlenwert 2) und einem werkstoffbestimmten Term, der die Wirkung der mechanischen Deformation auf die Ladungsträgerzahl N und -beweglichkeit μ des Materials beschreibt. Typisch für die meisten Metalle ist, dass der werkstoffbestimmte Term gegenüber dem geometrischen vernachlässigt werden kann. Bei Halbleitern und keramischen Werkstoffen hingegen kann der werkstoffabhängige Term große Werte annehmen, die den Zahlenwert 2 weit übersteigen ($k = 100...200$).
Neben dem piezoresistiven Effekt gibt es noch weitere Reaktionen von Festkörpern auf elastische Verformungen, so z. B. den piezoelektrischen Effekt, der weiter unten behandelt wird, oder den magnetoelastischen (Abhängigkeit der magnetischen Polarisation von einer mechanischen Spannung).

7.2.1 Metallfolien-Dehnungsmessstreifen (DMS)

Theoretisch kann infolge der Widerstandsänderung durch Verformung jeder Leiter als Kraft- oder Drucksensor eingesetzt werden. In der Praxis ist aber eine Realisierung als „Dehnungsmessstreifen“ (DMS; engl.: *strain gauge*) gebräuchlich: Dabei wird eine dünne leitende Schicht über eine elektrisch isolierende Zwischenschicht an einem Verformungs- oder Federkörper befestigt. Die elastische Verformung des Federkörpers soll dabei möglichst unverändert auf den DMS übertragen und durch diesen gemessen werden. Eine genaue Kenntnis des Verformungszustandes des Federkörpers in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft ist dabei natürlich erforderlich. Damit die Dehnung elastisch bleibt, darf auch bei Werkstoffen mit ausgeprägter Streckgrenze in der Regel ein Wert von $\epsilon = 0,1\%$ nicht überschritten werden. Zu dieser messtechnischen Erschwernis kommt bei Metallen noch der niedrige spezifische elektrische Widerstand hinzu. Daher wird die Länge des DMS meist durch eine Mäanderform geometrisch erheblich vergrößert, um einen Standardwert von $R = 350\ \Omega$ zu erreichen. Ein fundamentales Problem ist die Querempfindlichkeit gegenüber der Temperatur: die temperaturbedingte Dehnung des Messkörpers ist eine Fehlerursache beim Messen mit DMS. Zu berücksichtigen sind dabei sowohl der Temperaturkoeffizient α_T^R des DMS-Widerstands, der Temperaturkoeffizient α_T^E des Elastizitätsmoduls E des Trägersubstrats als auch der Temperaturkoeffizient α_T^k des k-Faktors (7.6), des Weiteren die unterschiedliche thermische Ausdehnung von DMS und Trägersubstrat (Bimetalleffekt). Eine Minimierung

der Querempfindlichkeit gegenüber der Temperatur ist gegeben, falls einerseits die thermische Ausdehnung von DMS und Substrat möglichst gleich ist (Anpassung des DMS an den Ausdehnungskoeffizienten des Messkörpers) und andererseits gilt [2]:

$$\alpha_T^k \approx \alpha_T^E \tag{7.7}$$

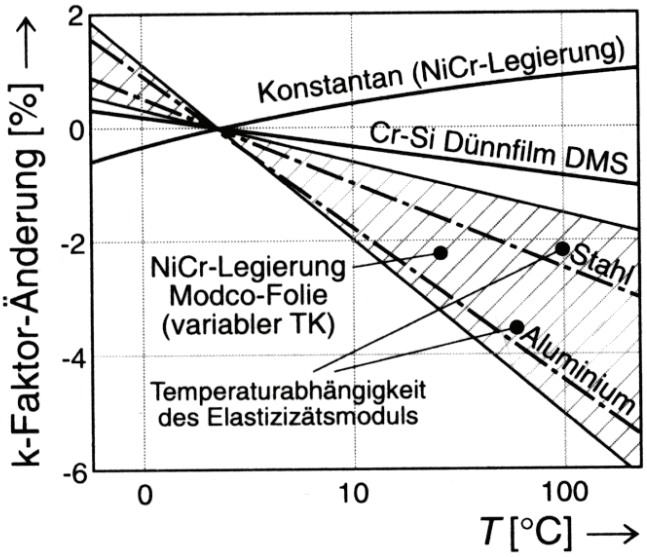
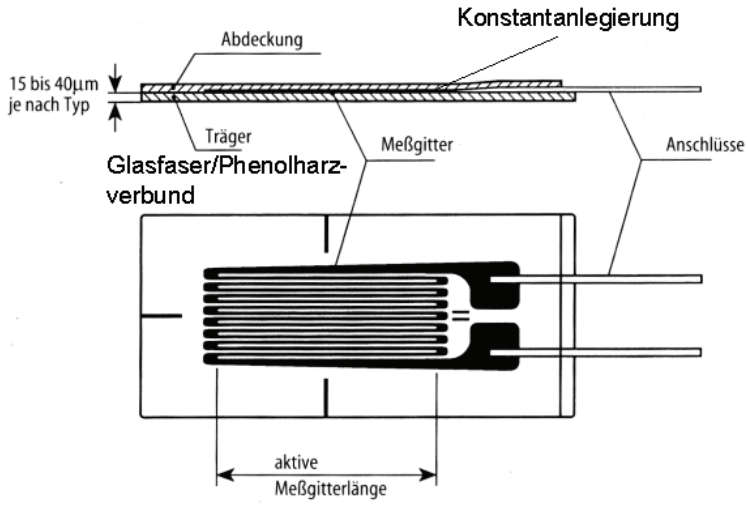


Bild 7.2: Temperaturabhängigkeit der k-Faktoren verschiedener DMS-Werkstoffe im Vergleich zur T-Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln E von Stahl und Al-Legierungen. Eine weitgehende Anpassung ist mit DMS aus NiCr-Legierungen möglich (Modco-Folien) [2]

Unter einer gleichbleibenden mechanischen Spannung verformt sich der Federkörper langsam plastisch; dieses „Langzeitkriechen“ bewirkt eine bleibende Veränderung der Sensoreigenschaften, was sich jedoch teilweise kompensieren lässt, wenn für die DMS ein Kriechverhalten mit entgegengesetzter Wirkung eingesetzt wird.
Bild 7.3 zeigt schematisch den Aufbau eines Metallfolien-DMS, Bild 7.4 schematisch den Herstellungsprozess eines DMS. Aufklebbare Folien-DMS haben den großen Vorteil, dass sie vom Anwender selbst auf beliebig geformten Werkstücken (Federkörpern) angebracht werden können.
In Bild 7.5 ist das Prinzip eines Metallfolien-DMS-Druckaufnehmers dargestellt. Die (geringe) Widerstandsänderung ΔR des DMS wird dabei in eine proportionale Spannungsänderung umgewandelt. Große Nenndrücke (2000 bar) sind mit DMS realisierbar, die DMS sind sehr robust und weisen eine gute Langzeitstabilität auf, sind korrosionsbeständig, haben ein gutes Kriechverhalten (1/10 der kleinsten Toleranz), eine hohe Überlastbarkeit (bis zum 10-fachen des Nenndrucks) und sind gegenüber Druckstößen unempfindlich. Nachteilig ist



Kenngrößen von Metall-DMS

k = 2
$R_0 \approx 350\ \Omega$
Streckgrenze: 0.1 %
Temperaturbereich: -200 ... 200 °C
Auflösung: 10^{-6}
Kriechen: 0.01 % ... 0.05 % in 30 min
Hysterese: 0.01 %
Grenzfrequenz: 20 kHz
TK_0: 5 ppm/K ... 100 ppm/K

Bild 7.3: Aufbau eines Metallfolien-Dehnungsmessstreifens (DMS): Bei einer Kraft- oder Druckeinwirkung entstehen im Federkörper elastische Verformungen, die auf den DMS übertragen werden und dort eine Widerstandsänderung erzeugen. Der Messeffekt ist am größten, wenn die Verformung parallel zu den Widerstandsbahnen verläuft [3]

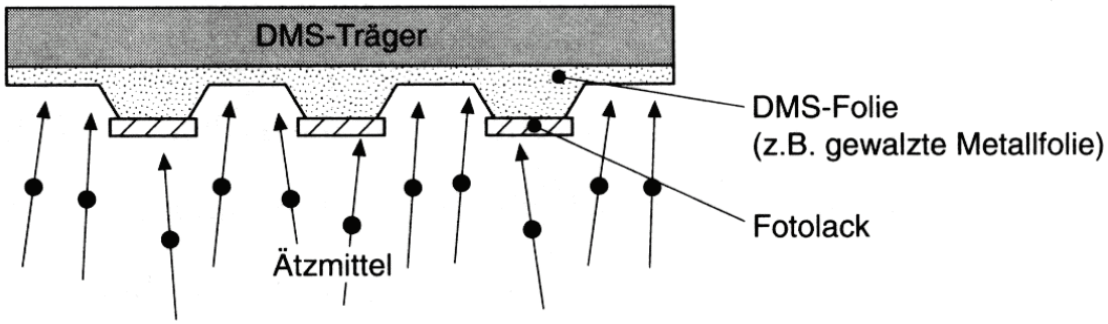


Bild 7.4: Herstellung von Metallfolien-DMS: Die Trägerfolie wird mit der DMS-Metallschicht bedeckt und nach einem Photolithographieprozess durch Ätzen strukturiert

allerdings, dass sie relativ teuer sind, für Druckbereiche unterhalb 5 bar wenig geeignet, einen kleinen Widerstand aufweisen und nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich einsetzbar sind (bis etwa 140 °C).

7.2.2 Dünnschichttechnik

Mit Metallfolien-DMS lässt sich heute für Kraftaufnehmer und Wägezellen eine sehr hohe Messgenauigkeit erreichen (Auflösung im Bereich 10^{-6}). An neuere Entwicklungen werden jedoch Forderungen gestellt, die von Metallfolien-DMS nicht ohne Weiteres erfüllt werden:

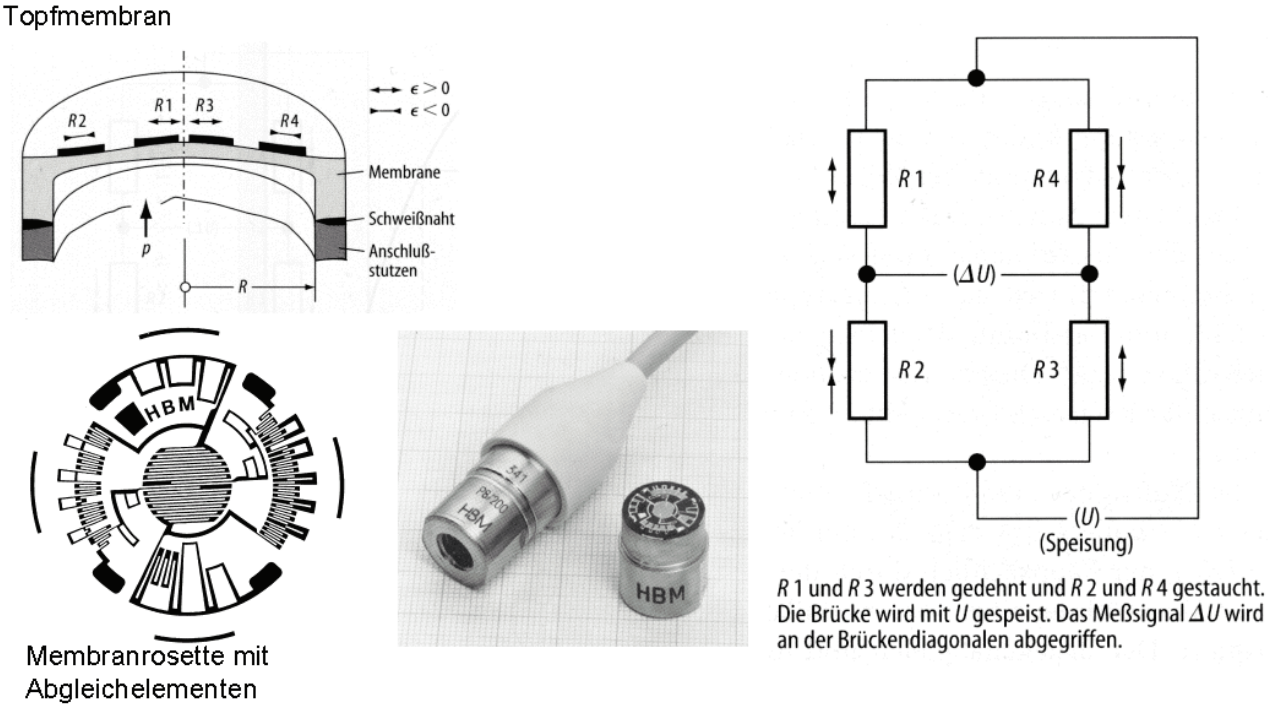


Bild 7.5: Prinzip des Metallfolien-DMS-Druckaufnehmers: am häufigsten verbreitet ist die sog. Topfmembran. Für die Auswertung wird vorwiegend eine Wheatstone-Brückenschaltung von vier DMS verwendet [3]

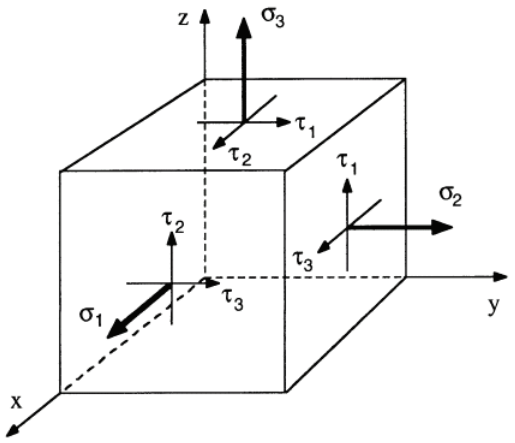
- Hochohmigkeit ($R > 6\ k\Omega$)
- Miniaturisierung der Sensoren (höher entwickelte Lithographietechniken)
- besseres elastisches Verhalten (sehr dünne Federkörper, wie sie beispielsweise für sehr empfindliche Druckmembranen verwendet werden, werden durch aufgebrachte DMS und Kleber beeinflusst)

Besser erfüllen lassen sich diese Forderungen durch DMS, die über Dünnschichttechniken (meist Sputterverfahren) direkt auf dem elektrisch isolierenden Federkörper aufgebracht werden. Die Strukturierung erfolgt über einen hochauflösenden Photolithographieprozess mit anschließendem Ätzen. Dünnschicht-DMS haben den großen Vorteil, dass sie die mechanischen Eigenschaften einer dünnen Membran nur geringfügig ändern. Damit ergeben sich Drucksensoren für niedrige Druckbereiche. Die Dünnschicht-Druckaufnehmer sind auch bei hohen Temperaturen einsetzbar und zeigen eine geringe Temperaturabhängigkeit. Als Werkstoffe werden Cr-Si-, Cr-Ni-, Pt-Ir- und weitere Legierungen eingesetzt. Grundsätzliche Nachteile der Dünnschichttechnik sind jedoch die Beherrschung der komplizierten Technologie und die damit verbundenen hohen Herstellungskosten. Kostengünstiger ist die Dickschichttechnologie: Geeignete Pasten sind beispielsweise für Pt-Ir-Legierungen verfügbar; wegen der hohen Einbrenntemperaturen (um 850 °C) ist diese Technik insbesondere

für keramische Federkörper geeignet.

7.2.3 Halbleiter

Im Gegensatz zu den Metall-DMS kann bei Halbleiter-DMS im k-Faktor (Gl. 7.6) der werkstoffbestimmte Term weit größer (bis zum Faktor 100) als 2 werden. Hierdurch lässt sich die Sensorempfindlichkeit wesentlich steigern. Ursache für diesen Effekt bei Halbleitern ist die Abhängigkeit der Bandstruktur von elastischen Gitterverzerrungen. Durch mechanische Spannungen wird die isotrope Verteilung der Ladungsträger auf die Leitungsbandminima bzw. Valenzbandmaxima gestört, so dass die ursprüngliche Isotropie der Besetzungen der Zustände und somit der elektrischen Leitfähigkeit aufgehoben wird. Eine phänomenologische Beschreibung ist in Bild 7.6 skizziert. Entscheidende werkstoffspezifische Größen sind dabei die *piezoresistiven Koeffizienten*, deren Werte für einige ausgewählte Halbleitermaterialien in Tabelle 7.1 angegeben sind. Silizium hat neben den wohlbekannten elektronischen sowie sehr guten mechanischen Eigenschaften auch den Vorteil, dass eine etablierte Halbleitertechnologie zur Verfügung steht.



$$\frac{1}{\rho}\begin{bmatrix}\Delta\rho_1\\ \Delta\rho_2\\ \Delta\rho_3\\ \Delta\rho_4\\ \Delta\rho_5\\ \Delta\rho_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0\\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0\\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44}\end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_1\\ \tau_2\\ \tau_3\end{bmatrix}$$

Bild 7.6: Piezoresistiver Effekt an Halbleitern, vereinfacht am Beispiel eines Kristalls mit kubischer Symmetrie (z. B. Halbleiter mit Diamant- und Zinkblendestruktur wie etwa Silizium) dargestellt [28]. Die relative Änderung des spezifischen Widerstands ist mit den skizzierten Dehnungen σ_i bzw. Scherungen τ_i über den Tensor der *piezoresistiven Konstanten* π_{ij} verknüpft. Die $\Delta\varrho_i (i = 1, 2, 3)$ sind die Hauptdiagonalenelemente des Tensors $\underline{\varrho}$ in der Beziehung $\vec{E} = \underline{\varrho} \cdot \vec{j}$ (wobei die kartesischen Achsen an den [100]-Achsen des kubischen Halbleiterkristalls ausgerichtet sind), die $\Delta\varrho_k (k = 4, 5, 6)$ die Nebendiagonalenelemente, deren Auftreten erst durch die Anisotropie zustandekommt. Für eine nähere Herleitung siehe z. B. Kapitel 4.1.3 in [2] oder 4.2 in [28].

Tabelle 7.1: Piezoresistive Koeffizienten von ausgewählten Halbleitern [3]

Material	ϱ (Ωcm)	π_{11} $(10^{-7}cm^2/N)$	π_{12} $(10^{-7}cm^2/N)$	π_{44} $(10^{-7}cm^2/N)$
n-Si	11	-102,2	53,4	-13,6
p-Si	8	6,6	-1,1	138,1
n-Ge	1,5	-2,3	-3,2	-138
p-Ge	1,1	-3,7	3,2	96,7
n-GaAs	0,005	-3,2	-5,4	-2,5
p-GaAs	0,004	-12	-0,6	46
n-InSb	0,002	-81,6	-114,2	33

Von allen möglichen Orientierungen, die sich ergeben können, sind zwei Fälle hervorzuheben (Bild 7.7): Im ersten sind mechanische Spannung, elektrisches Feld und Stromdichte entlang einer Achse ausgerichtet, im zweiten Fall steht die mechanische Spannung senkrecht auf $\vec{E}$-Feld und Stromdichte. Die piezoresistiven Koeffizienten π_{ij} (Bild 7.6) lassen sich dann zusammenfassen zu einem *longitudinalen* (π_l) bzw. einem *transversalen* (π_t) nach [28]:

$$\pi_l = \pi_{11} + 2(\pi_{44} + \pi_{12} - \pi_{11})(l_1^2 m_1^2 + l_1^2 n_1^2 + m_1^2 n_1^2) \tag{7.8}$$

bzw.

$$\pi_t = \pi_{12} - (\pi_{44} + \pi_{12} - \pi_{11})(l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2), \tag{7.9}$$

wobei die l_i, m_i, n_i die Matrixelemente beim Übergang vom [100]-Koordinatensystem zu einem beliebigen kartesischen System bilden [28]. Bei der Herstellung von piezoresistiven Sensoren aus Halbleitermaterial muss natürlich auf die Kristallorientierung geachtet werden.

Bislang wurde vorausgesetzt, dass die entsprechenden DMS in einem monokristallinen Halbleiterkörper hergestellt werden. Da sich dünne monokristalline Schichten nur mit großem Aufwand herstellen lassen und aufgrund der Sprödigkeit der Halbleiter sehr bruchgefährdet sind, wird in der Regel eine andere Technik angewandt: Die Halbleiter-DMS werden als dünne (beispielsweise p-leitende) Schicht in monokristalline Halbleiter-Federkörper (z. B. n-leitend) eindiffundiert, wobei der resultierende p-n-Übergang für die elektrische Isolation sorgt. Von Vorteil ist dabei auch, dass die vorhandene Halbleitertechnologie (z. B. zur Herstellung integrierte Schaltkreise) eine Miniaturisierung und kostengünstige Massenherstellung solcher DMS ermöglicht. Diese einfache Technik hat allerdings auch gravierende Nachteile: die Sperrwirkung des pn-Übergangs lässt oberhalb von 150 °C zunehmend nach,

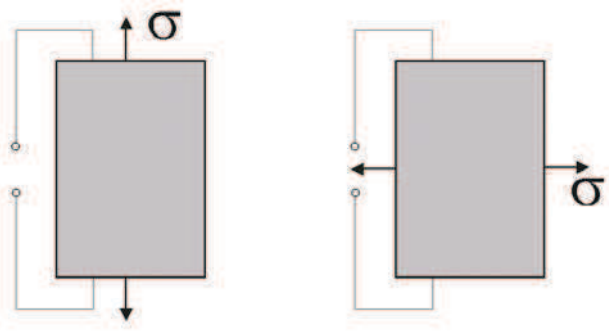


Bild 7.7: Schematische Darstellung der Situationen, durch die der longitudinale piezoresistive Koeffizient π_l (links) bzw. der transversale π_t (rechts) definiert sind. σ ist die angelegte mechanische Spannung

die Sensorkennlinie (bzw. der k-Faktor) ist deutlich temperaturabhängig (Bild 7.8), so dass eine externe Temperaturkompensation notwendig wird. Außerdem müssen die Halbleiterkristalle in drucksichere Gehäuse eingebaut werden, was u. U. eine aufwändige mechanische Verbindungstechnik erforderlich macht. Eine starke mechanische Überbelastung kann zum Sprödbruch des Halbleiterwerkstoffs und somit zum Ausfall des Sensors führen.

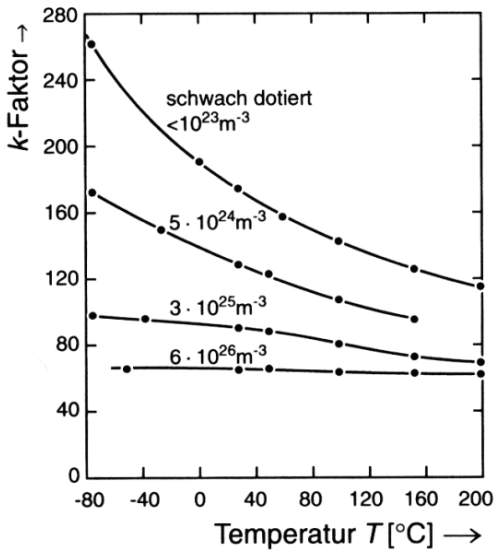


Bild 7.8: Temperaturabhängigkeit des k-Faktors von p- und n-Silizium in [111]-Richtung

Die Nachteile des Halbleiter-Federkörpers lassen sich unter Beibehaltung des Vorteils eines erhöhten k-Faktors vermeiden durch Herstellung von DMS aus *polykristallin* abgeschiedenem Silizium. In diesem Fall stellt sich aufgrund der unterschiedlichen Kornorientierungen ein über alle Kristallrichtungen gemittelter Wert für den k-Faktor ein, der aber immer noch weit größer als der von Metallen ist. Bei Brückenschaltungen mit Stromspeisung lassen sich

die verschiedenen Temperaturkoeffizienten so aufeinander abstimmen, dass sich insgesamt sehr niedrige Temperaturkoeffizienten ergeben.
Im Prinzip können für die Herstellung von DMS auch gut leitfähige keramische Werkstoffe eingesetzt werden, über deren piezoresistive Eigenschaften allerdings bisher relativ wenig bekannt ist.

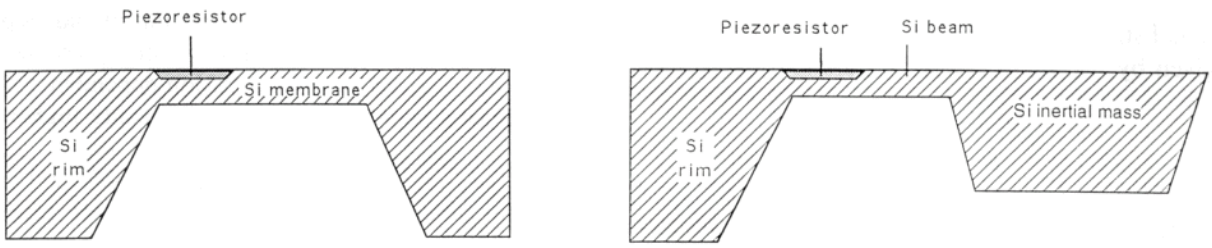


Bild 7.9: Monolithisch integrierter DMS aus Silizium als piezoresistiver Drucksensor (links): Die dünne Membran verformt sich bei Druckunterschieden, so dass eine Spannung oder Dehnung auf den integrierten Widerstand übertragen wird. Rechts die Struktur eines piezoresistiven Beschleunigungssensors: Die Auslenkung der trägen Masse bei einer Beschleunigung führt zu einer Verformung des Balkens [28]

7.2.4 Realisierungen piezoresistiver Sensoren

Zur Herstellung von Sensoren müssen geeignete Strukturen entworfen werden, in denen die messbare mechanische Verformung auftritt, wenn der zu messende physikalische Effekt eintritt. Typisch für piezoresistive Sensoren sind insbesondere membranartige Strukturen (üblicherweise für Druck- oder Flusssensoren) oder der einseitig befestigte Biegebalken (für Beschleunigungssensoren) (Bild 7.9). Vorteile dieser Anordnungen sind neben der hohen Empfindlichkeit (k-Faktor: 100...200) die Ausnutzung der guten elastischen Eigenschaften von Silizium (keine plastische Verformung), die optimale Verbindung zwischen DMS und Membran sowie die geringen Herstellungskosten. Von Nachteil sind insbesondere der eingeschränkte Temperaturbereich (max. 150 °C) und die hohe Temperaturabhängigkeit. Anwendungsbereiche sind beispielsweise die Regelung von Benzinmotoren, die Messung des Kraftstoffdruckes, die Durchflussmessungen in Kühl- und Klimaanlagen, die Atmosphärendruck- oder die Blutdruckmessung (0...350 mbar).

7.3 Kapazitive Druck- und Beschleunigungssensoren

Kapazitive Sensoren überführen die Änderung in der Messgröße (Druck, Beschleunigung) in eine Änderung der Kapazität C der Sensorstruktur. Im einfachsten Fall zweier parallel bleibender Kondensatorplatten im Abstand d gilt für die aus einer kleinen Verschiebung ($\Delta d << d$) resultierende Kapazitätsänderung:

$$\Delta C = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d^2} \Delta d. \tag{7.10}$$

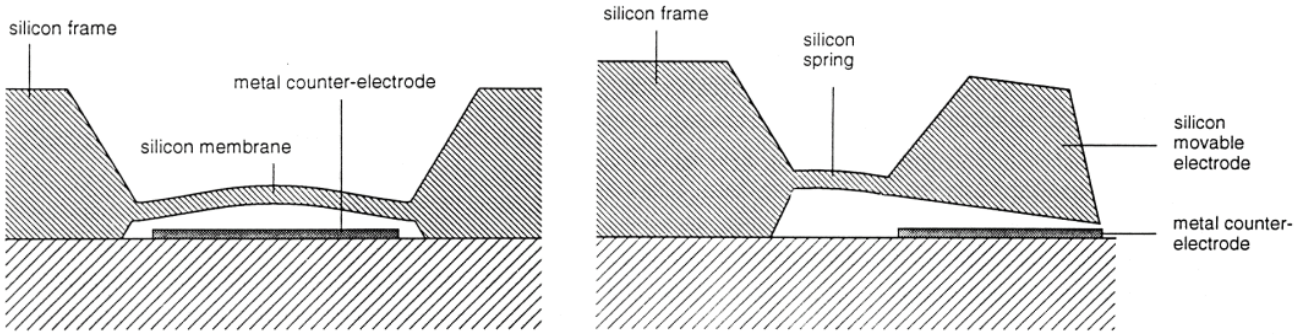


Bild 7.10: Schematischer Aufbau eines kapazitiven Druck- (links) bzw. Beschleunigungssensors (rechts) aus Silizium [28]

Die Empfindlichkeit lässt sich folglich durch Vergrößerung der Plattenfläche A bzw. Verkleinerung des Plattenabstands d erhöhen, was jedoch u. a. durch die Sensordimensionen bzw. die Herstellungsgenauigkeit begrenzt ist. Die bewegliche Elektrode wird beim Drucksensor jedoch meist als dünne Siliziummembran realisiert (Bild 7.10). Der funktionale Zusammenhang zwischen Auslenkung und Kapazitätsänderung wird dann komplizierter. Der Beschleunigungssensor besteht aus einem Feder-Masse-System. Eine Beschleunigung lenkt die Masse solange aus, bis Federkraft und beschleunigende Kraft sich die Waage halten.

7.4 Piezoelektrischer Effekt und Sensoren

Viele keramische Werkstoffe (häufig perowskitische wie Bariumtitanat) weisen unterhalb einer Phasenumwandlungstemperatur ein ferroelektrisches Verhalten auf, d. h. in ihnen tritt eine spontane Polarisation (permanentes elektrisches Dipolmoment) auf. Die Polarisation solcher ferroelektrischer Materialien lässt sich verändern durch eine äußere mechanische Belastung. Kriterium hierfür ist die Abwesenheit eines Symmetriezentrums (d. h. es existiert kein gemeinsamer Ladungsschwerpunkt der positiven und negativen Ladungen) in

der Kristallstruktur: nur in diesem Fall wirkt eine mechanische Verzerrung unsymmetrisch, so dass bei geladenen Gitteratomen (in Ionenkristallen) ein zusätzlicher Beitrag zur Polarisation entstehen kann (Bild 7.11). Aber auch bei nicht-ferroelektrischen Werkstoffen wie etwa SiO_2 (Quarz) kann durch eine elastische Verformung eine elektrische Polarisation induziert werden – entscheidendes Kriterium ist nur das fehlende Symmetriezentrum des Kristalls. (Ferroelektrika sind nur eine Teilmenge der Piezoelektrika.) Dieses Phänomen wird als **piezoelektrischer Effekt** bezeichnet und wurde 1880 von Pierre und Jacques Curie entdeckt. Der piezoelektrische Effekt ist umkehrbar: Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an einen piezoelektrischen Werkstoff kann eine Gitterverzerrung herbeigeführt werden.

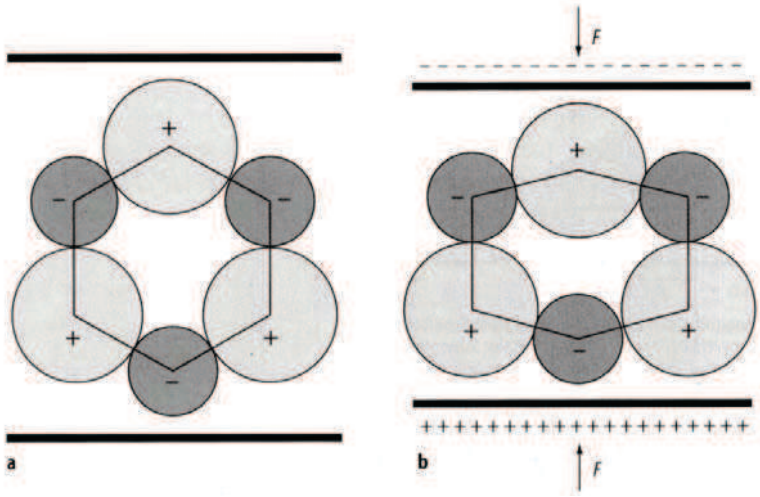


Bild 7.11: Piezoelektrischer Effekt: Die Einheitszelle eines Quarzkristalls besteht aus positiv geladenen Silizium- und negativ geladenen Sauerstoffatomen (a). Eine Verformung des Kristalls durch eine Kraft $\vec{F}$ führt zur Verschiebung der Ladungen gegeneinander (b). Aus [3]

Eine quantitative Beschreibung des piezoelektrischen Effekts erfolgt über die beiden Grundgleichungen

$$\vec{P} = \underline{d}\vec{\sigma} + \underline{\chi}\varepsilon_0\vec{E} \tag{7.11a}$$

$$\vec{S} = \underline{s}\vec{\sigma} + \underline{d}\vec{E} \tag{7.11b}$$

bzw.

$$\vec{D} = \underline{d}\vec{\sigma} + \underline{\varepsilon_r}\varepsilon_0\vec{E} \tag{7.12a}$$

$$\vec{S} = \underline{s}\vec{\sigma} + \underline{d}\vec{E}, \tag{7.12b}$$

die die elektrische Polarisation $\vec{P}$ (bzw. die dielektrische Verschiebungsdichte $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$) und die mechanische Dehnung $\vec{S}$ mit einem angelegten elektrischen Feld $\vec{E}$ und einer angelegten mechanischen Spannung σ verknüpfen. Der Tensor $\underline{s}$ beinhaltet die Elastizitätsmoduln (Hookesches Gesetz), der Tensor $\underline{d}$ die **piezoelektrischen Koeffizienten** d_{ij}:

$$\underline{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}.$$

Die Terme in $\underline{d}$ geben in den obigen Gleichungen die Kopplung von mechanischer Deformation und elektrischem Feld beim Piezoelektrikum wieder. Die jeweils erste Gleichung beschreibt den sogenannten *direkten* piezoelektrischen Effekt (Entstehen von elektrischem Feld durch mechanische Spannung: $\vec{D} = \underline{d} \cdot \vec{\sigma}$), die jeweils zweite den *reziproken* piezoelektrischen Effekt (elastische Verzerrung durch angelegtes elektrisches Feld: $\vec{S} = \underline{d} \cdot \vec{E}$). Beim direkten piezoelektrischen Effekt unterscheidet man zwischen vier Klassen – je nach Stellung der Vektoren der Polarisation, der (mechanischen) Kräfte und der Oberflächennormalen $\vec{n}$ zueinander (vgl. Bild 7.12):

- der Longitudinaleffekt ($\vec{P} \parallel \vec{F} \parallel \vec{n}$)
- der Transversaleffekt ($\vec{P} \perp \vec{F} \parallel \vec{n}$)
- der longitudinale Schereffekt ($\vec{P} \perp \vec{F} \perp \vec{n}$ und $\vec{P} \perp \vec{n}$)
- der transversale Schereffekt ($\vec{F} \perp \vec{n}$, und $\vec{P}$ in einer Ebene mit $\vec{F}$ und $\vec{n}$)

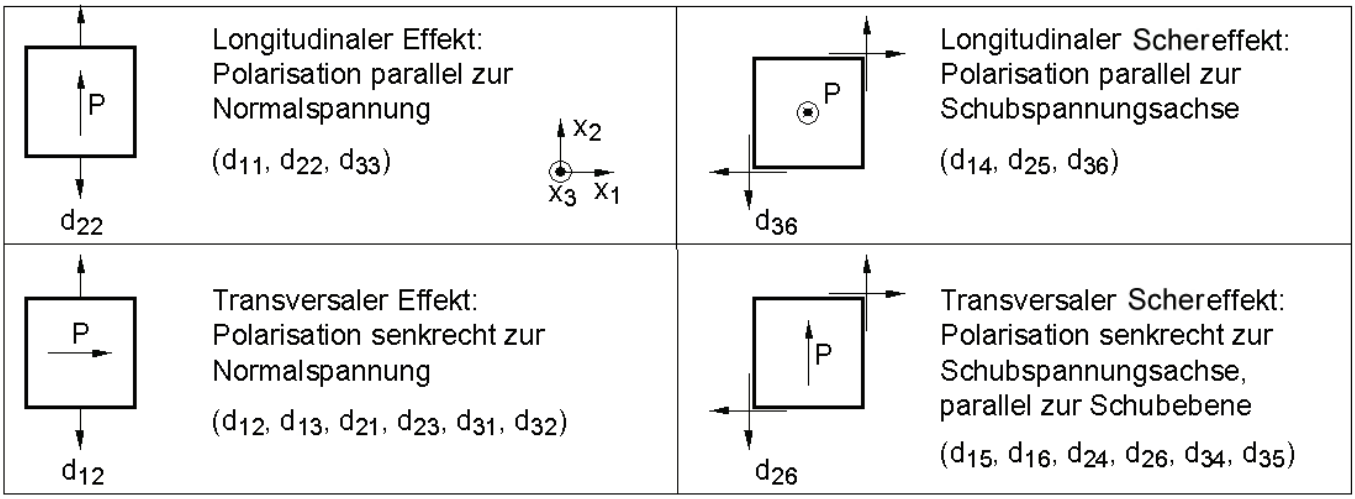


Bild 7.12: Die vier Arten des piezoelektrischen Effekts: Je nach Auswirkungsrichtung der Spannungstensorkoordinate auf die piezoelektrische Polarisation unterscheidet man vier Arten des direkten piezoelektrischen Effekts $\vec{P} = \underline{d}\vec{\sigma}$. Die unterschiedlichen piezoelektrischen Koeffizienten $d_{ij}(i = 1...3, j = 1...6)$ können wie skizziert den unterschiedlichen Klassen der Effekte zugeordnet werden

Ein Maß für die Stärke des piezoelektrischen Effekts bilden die Kopplungskonstanten k_{ij}, deren Quadrat als das Verhältnis der im Festkörper gespeicherten elektrischen zur mecha-

nischen Energie interpretiert werden kann:

$$k_{ij}^2 = \frac{d_{ij}^2}{\epsilon_{ii} \cdot s_{jj}}. \tag{7.13}$$

Der piezoelektrische Effekt wird zur Herstellung von Kraft-, Druck- und Beschleunigungssensoren ausgenutzt, wobei sowohl der longitudinale als auch der transversale piezoelektrische Effekt zur Anwendung gelangen. Der piezoelektrische Effekt hat einen vergleichsweise niedrigen Temperaturkoeffizienten. Piezoelektrische Sensoren eignen sich, da sie auf mechanische Änderungen mit Änderungen ihres Polarisationszustands reagieren, besonders zur Messung dynamischer Größen (d. h. *Änderungen* von Kraft, Druck oder Beschleunigung), weniger für statische Größen, da die kraftbedingte Messspannung durch den Fluss geringer Elektronenzahlen abgebaut wird. Materialien für piezoelektrische Drucksensoren sind z. B. Quarz- und Lithiumniobat-Einkristalle oder piezokeramische Werkstoffe wie Bleititanat-Bleizirkonat (PZT); Turmalin hat den Vorteil einer geringeren Anisotropie der piezoelektrischen Eigenschaften. Mischkeramiken wie PZT sind kostengünstiger und haben in der Regel eine größere Empfindlichkeit, ihre Eigenschaften sind jedoch schlechter reproduzierbar und weniger langzeitstabil, ebenso treten parasitäre pyroelektrische Effekte auf. Der Frequenzbereich für den Einsatz piezoelektrischer Sensoren erstreckt sich bis in den MHz-Bereich, so dass zu den erwähnten Sensoranwendungen zusätzliche hinzukommen wie z. B. ein Einsatz als Mikrofon (Bild 7.13). Zwei Beispiele für piezoelektrische Sensoranwendungen zeigt Bild 7.14.

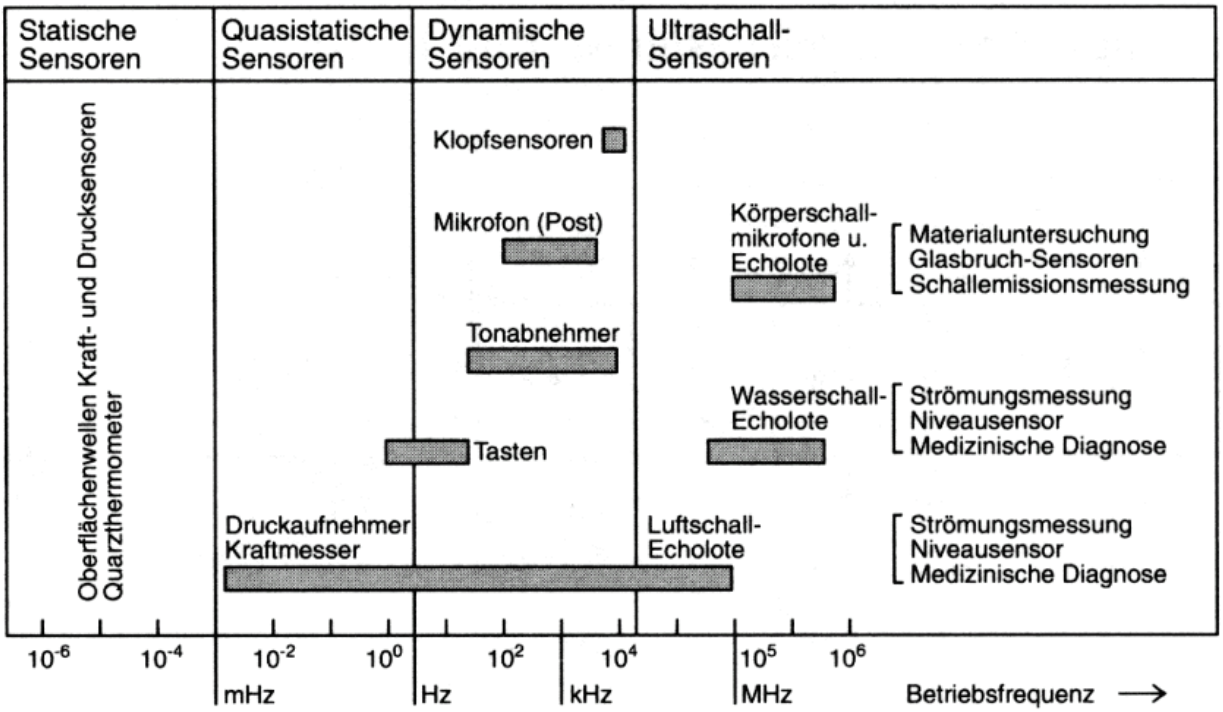


Bild 7.13: Sensoranwendungen des piezoelektrischen Effekts bei verschiedenen Frequenzen [2]

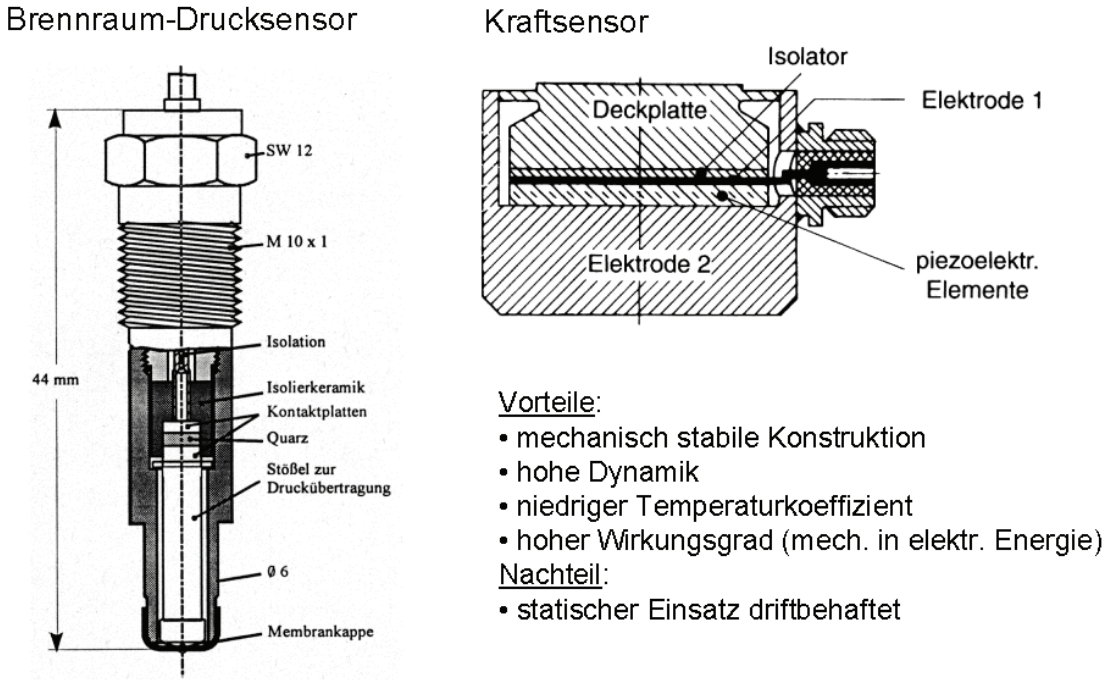


Bild 7.14: Beispiele für piezoelektrische Sensoren: Brennraum-Drucksensor (links) und Kraftsensor (rechts) [2]

Kapitel 8

Faseroptische Sensoren

Die Entwicklung des Lasers in den 60er Jahren stellte eine Lichtquelle mit völlig neuen Einsatzmöglichkeiten zur Verfügung, unter anderem für die Übertragung elektromagnetischer Wellen mit Hilfe von Lichtwellenleitern, deren bekannteste Form die Glasfaser ist. Die Strahlungsführung in optischen Systemen lässt sich damit erheblich vereinfachen. Neben der optischen Nachrichten- und Datenübertragung (Kommunikationsnetze) oder der Energieübertragung in der Medizintechnik (z. B. bei Netzhautoperationen) liegt ein Hauptanwendungsbereich von Lichtwellenleitern bei faseroptischen Sensoren. Technisch interessant ist dabei der sichtbare bis nahe Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

8.1 Lichtwellenleiter

Das Medium, in dem sich die elektromagnetischen Wellen ausbreiten können, wird Lichtwellenleiter (LWL) genannt. Ihre bekannteste Ausführung ist die Glasfaser. Anstelle von Glas kann aber auch ein transparenter Kunststoff verwendet werden; allerdings weisen Kunststoffe eine deutlich höhere Dämpfung auf und eignen sich daher nur für kurze Distanzen (z. B. LAN-Verbindungen (local area network)). Der LWL muss nicht unbedingt eine runde Querschnittsform aufweisen, sondern kann auch in ein ebenes Substrat eingebaut werden (*integrierte Optik*). Gegenüber elektrischen Systemen liegen die Vorteile vor allem in der niedrigen Dämpfung und hohen Bandbreite; darüber hinaus ist Glas chemisch und thermisch sehr resistent und als Isolator gegen elektrische Störfelder unempfindlich.
Der Dämpfungskoeffizient α, mit dem die optische Leistung abklingt, ist definiert als

$$\alpha = -\frac{10\,\mathrm{dB}}{L}\log_{10}\frac{P}{P_0} \quad , \tag{8.1}$$

worin P die optische Leistung nach Durchlaufen der Länge L und P_0 die Eingangsleistung

sind. Einen Vergleich zwischen den Dämpfungseigenschaften von herkömmlichen Kupferkabeln und LWL zeigt Bild 8.1. Der Dämpfungskoeffizient von Glas lag zu Beginn der Entwicklung (als Erfinder moderner LWL gilt Charles Kao, 1966) noch bei über 1000 dB/km – an einen praktischen Einsatz von Glasfasern war daher erst ab 1970 zu denken, als es der amerikanischen Firma Corning Glass gelang, Glasfasern mit einer Dämpfung von 20 dB/km herzustellen. Heutige Glasfasern weisen Werte von bis zu weniger als 0,2 dB/km auf (bei λ = 1,55 μm), so dass nach einer Faserlänge von 10 km noch fast zwei Drittel und nach 100 km immer noch ein Prozent des eingekoppelten Lichts vorhanden sind. Mit Millionen verlegter Faserkilometer ist die LWL-Technik heute längst Allgemeingut. Neben der dämpfungsarmen Übertragung der Lichtintensität besteht auch die Möglichkeit, andere Eigenschaften von Lichtwellen (Phase, Polarisation...) in gezielter Weise zu beeinflussen.

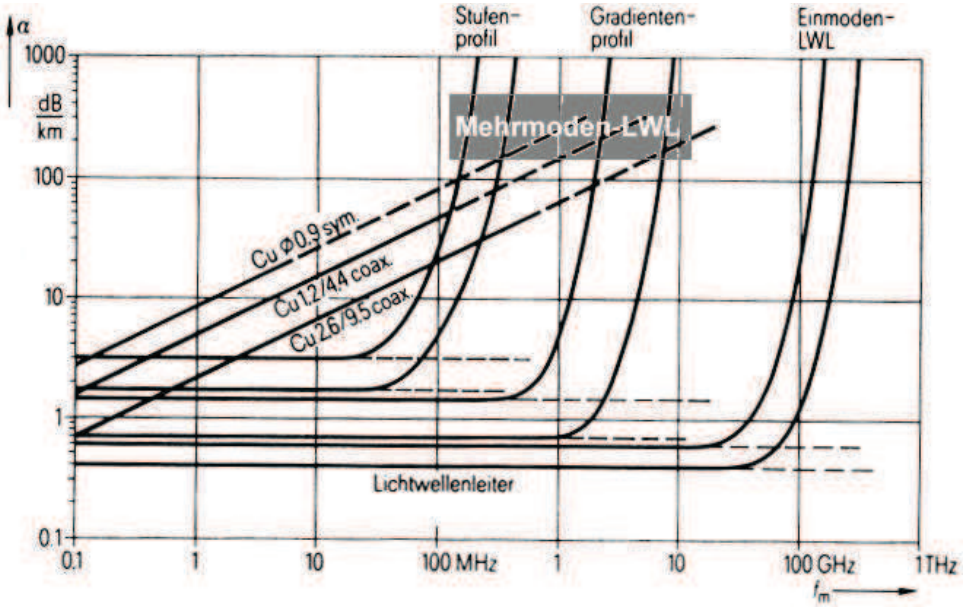


Bild 8.1: Vergleich der Dämpfungseigenschaften von Lichtwellenleitern und Kupferkabeln [31]. Die verwendeten Begriffe werden in Bild 8.3 erläutert. 1 Dezibel (dB) entspricht 1/10 des dekadischen Logarithmus des Verhältnisses von Leistung und Eingangsleistung

Bild 8.2 zeigt den spektralen Dämpfungsverlauf von Glas. Die wichtigsten Dämpfungsmechanismen sind:

- Streuung
- Absorption
- von den Führungseigenschaften der Wellenleiter abhängige Strahlungsverluste

Bei der *Streuung* dominiert die lineare *Rayleigh*-Streuung, die durch statistische Brechzahlschwankungen verursacht wird, die eine Folge der regellosen Molekülstruktur der verwendeten Wellenleiter (meist SiO_2) sind. Die gestreute Leistung ist dabei stark wellenlängenab-

hängig:

$$P_{Streu} \sim \frac{1}{\lambda^4} \tag{8.2}$$

Die einfallende Lichtwelle wird an diesen räumlichen Inhomogenitäten gestreut, wobei die gestreute Leistungsverteilung der eines Hertzschen Dipols entspricht. Da nur ein geringer Raumwinkelbereich der Strahlungskeule innerhalb der numerischen Apertur der Faser liegt, wird auch nur ein sehr kleiner Leistungsanteil in die Ausbreitungsrichtung der Faser gestreut. Deshalb ist P_{Streu} als Verlust anzusehen, der für die Übertragung des optischen Nutzsignals verloren geht. Bei sehr hohen Leistungsdichten in der Faser treten zusätzlich nichtlineare Streueffekte auf, z. B. stimulierte Raman- und Brillouinstreuung.

Bei der *Absorption* handelt es sich meist um Umwandlung von Strahlungsenergie in Wärme an Verunreinigungen. Besonders stark wirken sich dabei unerwünschte OH^--Ionen im SiO_2 aus (Feuchtigkeit beim Herstellungsprozess), die sich bereits in Konzentrationen im ppb-Bereich bemerkbar machen. Besonders deutliche Absorptionspeaks treten bei den Wellenlängen 950, 1250 und 1390 nm auf (s. Bild 8.2). Verunreinigungen durch Metallionen

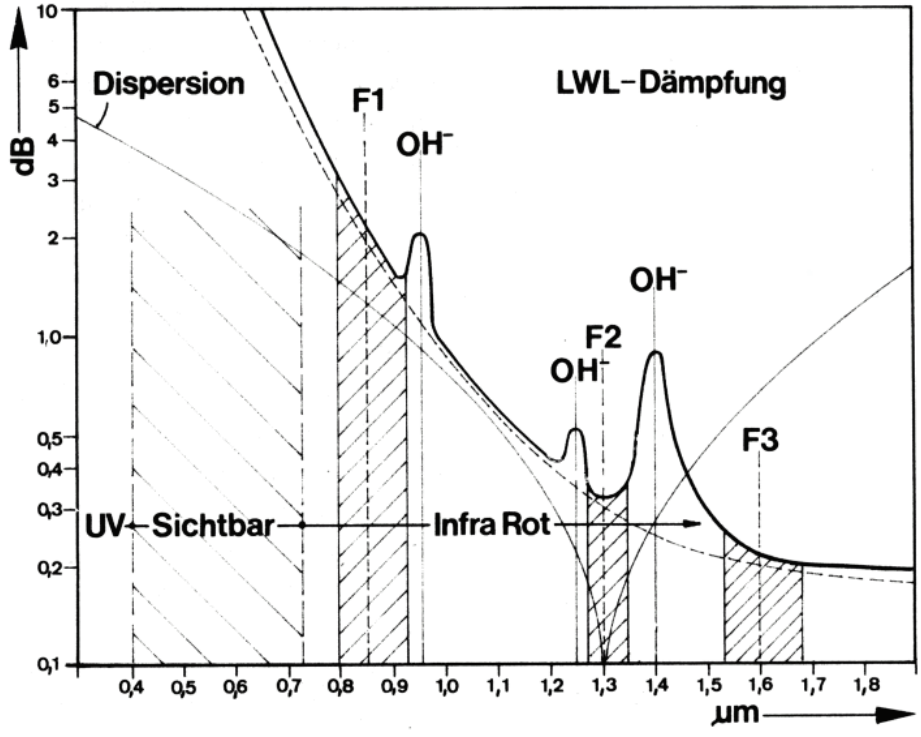


Bild 8.2: Spektraler Dämpfungsverlauf von Glas [31]. Die gestrichelte Kurve zeigt den Einfluss der Rayleigh-Streuung ($\frac{1}{\lambda^4}$-Abhängigkeit), die drei überlagerten Peaks die Absorption durch OH^--Ionen. Die drei *optischen Fenster* **F1**, **F2**, **F3** sind Wellenlängenbereiche von ca. 100 nm Breite, die sich aufgrund der günstigen Dämpfungseigenschaften für eine optische Signalübertragung besonders eignen. Der Ausdruck „Lichtwellenleiter“ ist insofern eigentlich nicht ganz exakt, da es sich bei der übertragenen Strahlung meist um IR-Strahlung handelt

(Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Cr, V) sind von eher untergeordneter Bedeutung. Zusätzliche Absorptionen durch das reine SiO_2 treten oberhalb von 1500 nm auf.

Die *Strahlungsverluste* aufgrund der Wellenleiter-Führungseigenschaften sind durch Strukturschwankungen der Fasern bedingt, die bei der Herstellung entstehen können aufgrund von Schwankungen im Radius oder der Brechzahlen von Faserkern bzw. -mantel. Sie können aber auch nachträglich noch entstehen durch Mikrokrümmungen und Makrobiegungen der Fasern, beispielsweise infolge von Auf- oder Abwickelvorgängen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Dämpfung wird aber hauptsächlich durch die Rayleigh-Streuung einerseits und die OH^--Ionen andererseits verursacht.

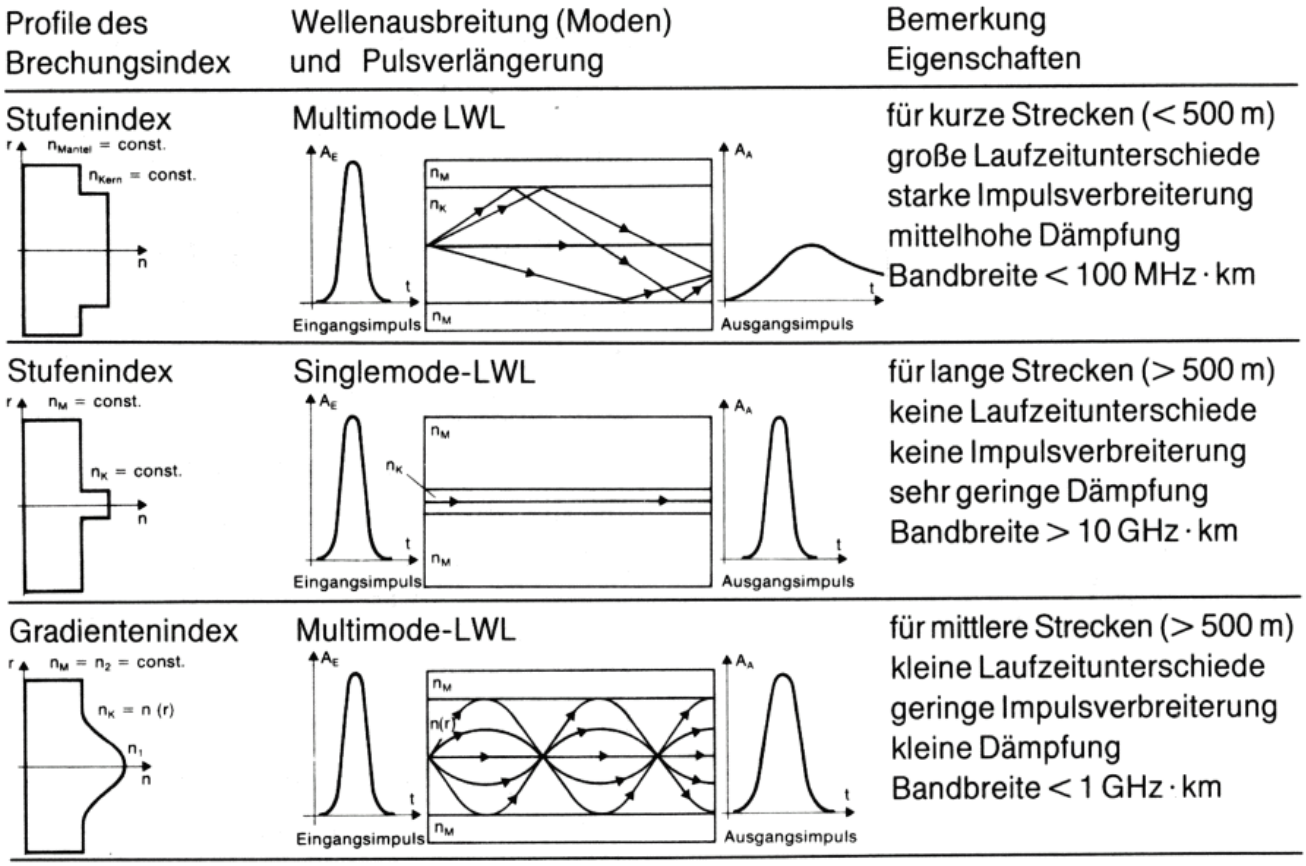


Bild 8.3: Indexprofile von Glasfasern und ihre Eigenschaften [31]: drei verschiedene Profile des Brechungsindex n

Hergestellt werden die Fasern auf mehrere Arten, beispielsweise in einem mehrere Meter hohen Ziehturm, wo aus einem erhitzten dicken Glasstab (Vorform) die Faser gezogen wird. Um die feuchte Atmosphäre (Mikrorisse, OH^--Ionen, ...) von der Faser fernzuhalten, wird diese sofort beschichtet und anschließend aufgespult. Auch mit Innenbeschichtungsverfahren (Gasphasenabscheidung im Innern eines Mantelsubstrats) lassen sich die Fasern herstellen. Glasfasern gibt es in allen Durchmessern unterhalb 1000 μm. Unterhalb der

Schutzbeschichtungen ist die Faser aufgebaut aus einem *Kern* und einem *Mantel*. Diese unterscheiden sich im Brechungsindex: $n_{Mantel} < n_{Kern}$ (Bild 8.3). Infolge dieser Brechzahländerung wird in den Kern eingekoppeltes Licht entlang der Faser geführt. Aus dem Faserkern auf die Grenzfläche zum Mantel auftreffendes Licht wird unterhalb eines Grenzwinkels Φ_G (zur Flächennormalen gemessen) reflektiert. Für diesen Grenzwinkel der *Totalreflexion* gilt nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz:

$$\Phi_G = \arcsin\left(\frac{n_{Mantel}}{n_{Kern}}\right) \tag{8.3}$$

Bei jeder weiteren Reflexion unter einem Winkel $\Phi_G < \Phi < 90°$ tritt erneut Totalreflexion auf; es kommt zur Wellenleitung. Allerdings existiert keine kontinuierliche Winkelverteilung – nur ganz bestimmte, diskrete Winkel Φ sind erlaubt und damit auch nur die zugehörigen Wellen ausbreitungsfähig. Für die übrigen Winkel tritt infolge der Phasendifferenz aufgrund des Wegunterschiedes zwischen der ursprünglichen und der an der Grenzfläche reflektierten Welle destruktive Interferenz ein. Also sind nur Wellen, deren Lichtstrahlen unter ganz bestimmten Winkeln Φ_i verlaufen, ausbreitungsfähig. Diese verbleibenden Wellen, die sich entsprechend den erlaubten Lichtwegen im LWL ausbreiten, bezeichnet man als *Moden*. Man unterscheidet dabei zwischen *geführten* Moden (solche, die im Kern bleiben) und *Leckmoden*, die ihn nach kurzer Strecke wieder verlassen (insbesondere bei gekrümmter Faser). (Dies gilt nur bei Stufenindexfasern; die Gradientenfaser hingegen hat einen allmählichen Übergang der Brechzahl von Kern auf Mantel – man bezeichnet $n(r)$ als *Brechzahlprofil* –, die Moden werden hier gebeugt und nicht reflektiert.) Die steileren oder äußeren Moden (höhere Ordnung) werden öfter reflektiert, legen daher einen längeren Weg zurück und werden deshalb auch stärker gedämpft. Wenn die Anregung beim Sender (= Laserdiode oder LED) nicht nur den Kern, sondern auch den Mantel trifft, werden *Mantelmoden* angeregt. Diese gehen aber durch die stärkere Dämpfung im Mantel und den Übergang in die äußere Umhüllung schnell verloren. Üblicherweise hat der Faserkern einen Durchmesser im Bereich von 50 bis 200 μm (Multimode-LWL) bzw. 4 bis 8 μm (Singlemode-LWL).

Die Laufzeit eines Strahles im LWL bei konstanter Brechzahl ist abhängig von der Wellenlänge. Da jede Strahlungsquelle, auch ein Laser, eine gewisse spektrale Breite besitzt, entsteht durch den Laufzeitunterschied im gleichen Medium eine Pulsverbreiterung. Diese *Materialdispersion* tritt bei allen Fasertypen auf, ebenso die sog. *Wellenleiterdispersion*, die darauf beruht, dass ein bestimmter Leistungsanteil aus dem Faserkern in den Mantel eindringt, was sich vor allem bei Einmodenfasern bemerkbar macht. Die Laufzeitunterschiede, die sich durch die verschiedenen Weglängen bei flachen und steilen Moden ergeben, nennt man *Modendispersion*. Für typische Stufenindexfasern mit einem Brechzahlunterschied von

1 % ergibt sich nach 1 km Faserlänge eine Laufzeitdifferenz von ca. 50 ns. Singlemodefasern weisen die geringste Dispersion auf und werden deshalb für extrem lange Strecken eingesetzt.

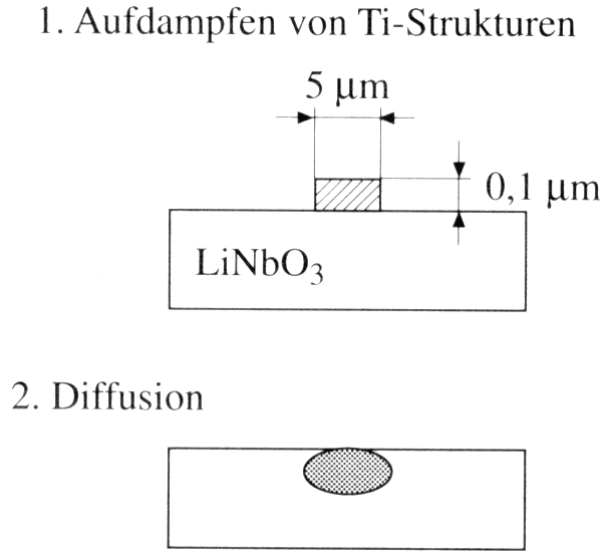


Bild 8.4: Herstellung eines integriert-optischen Wellenleiters [29]: Als Substrat eignet sich Lithiumniobat, da es einer ganzen Reihe von physikalischen Effekten (elektro- oder magnetooptische) unterliegt. Titan wird aufgedampft oder -gesputtert (1.), anschließend kommt die Anordnung mehrere Stunden in einen Ofen: Der Ti-Streifen diffundiert in das Substrat ein (2.), wodurch ein optischer Wellenleiter entsteht

Integriert-optische (planare) Wellenleiter sind eine Alternative zu den klassischen LWL-Strukturen (s. Bild 8.4). Wie beim elektrischen Analogon, dem IC, ist auch hier das Ziel, eine hohe Anzahl von optischen Bauelementen auf kleinem Raum unterbringen zu können (Anwendung z. B. als Phasenmodulator: eine Änderung der Brechzahl (Δn) infolge einer angelegten Spannung resultiert in einer Phasenänderung des im Wellenleiter geführten Lichts ($\Delta\Phi = 2\pi L\Delta n/\lambda$), oder etwa als integriert-optisches Mach-Zehnder-Interferometer, s. Bild 8.13).

8.2 Messeffekte an Lichtwellenleitern

Eine Vielzahl von Messeffekten lässt sich für faseroptische Sensoren ausnutzen (s. Bild 8.5). Neben der außerordentlich großen Anwendungsbreite sind die geringe Größe und die Unempfindlichkeit gegen elektromagnetische Störeinflüsse weitere Vorteile von Fasern in der Sensorik. Die Messung der zu detektierenden Größe geschieht oft unter Ausnutzung der Dämpfungsänderung der Faser, dazu können Mehrmodenfasern verwendet werden. An-

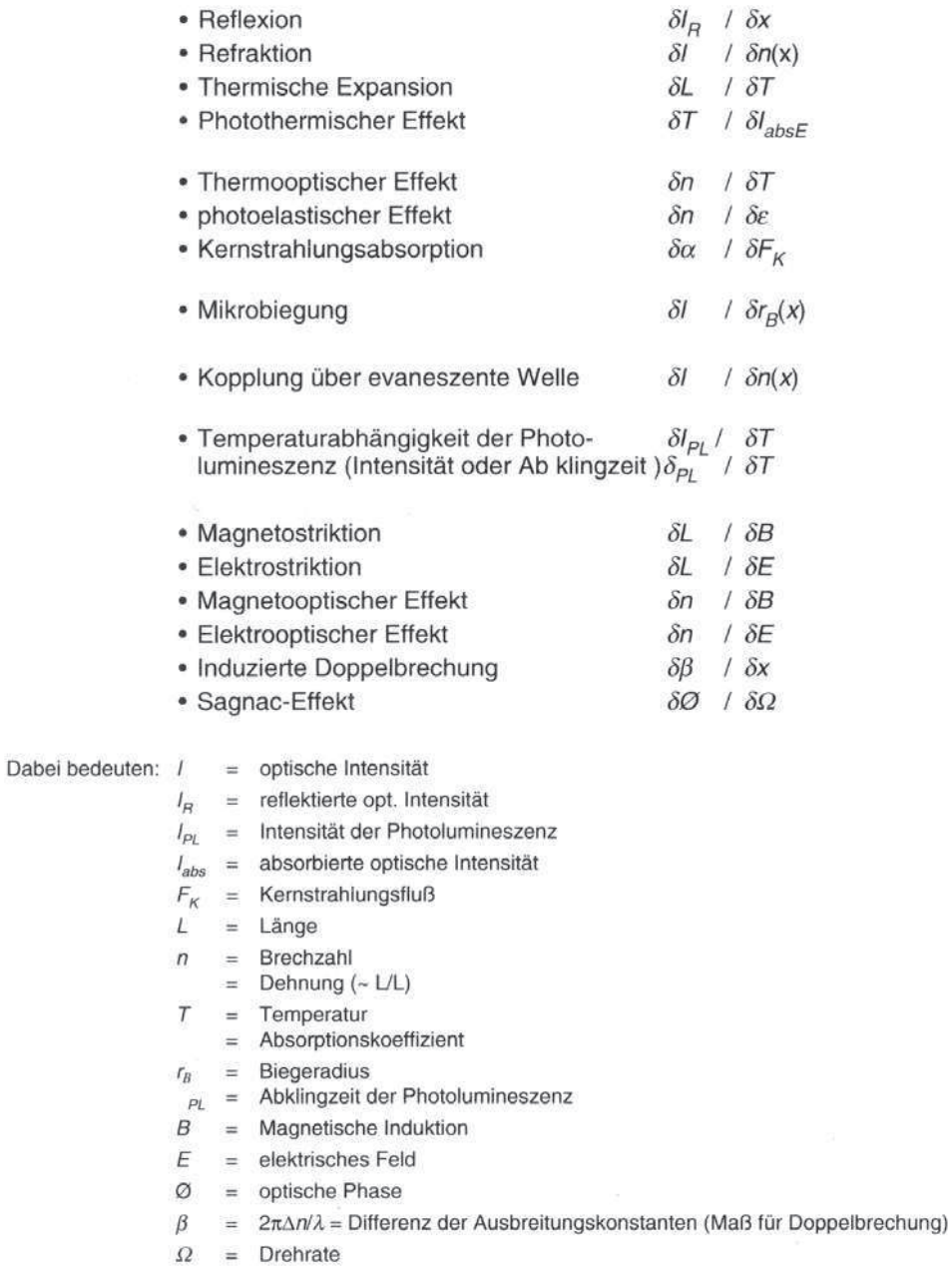


Bild 8.5: Messeffekte, die sich für faseroptische Sensoren ausnutzen lassen [2]

spruchsvollere Systeme, die häufig viel präziser sind, nutzen die Tatsache, dass neben der Amplitude auch Frequenz und Phase der elektromagnetischen Welle Information beinhalten. Um definierte Phasenmessungen machen zu können, gelangen für diese Zwecke fast ausschließlich Einmodenfasern zum Einsatz.

Prinzipiell lassen sich die faseroptischen Systeme einteilen in *extrinsische* Systeme mit teilweise offener Strahlführung (die Lichtwelle verlässt die Faser, das Sensorelement ist eine externe Komponente) und *intrinsische*, bei denen der Strahl nur innerhalb des Fasersystems geführt wird (die Faser ist gleichzeitig der Sensor). Bild 8.6 zeigt die verschiedenen Gruppen von Fasersensorsystemen.

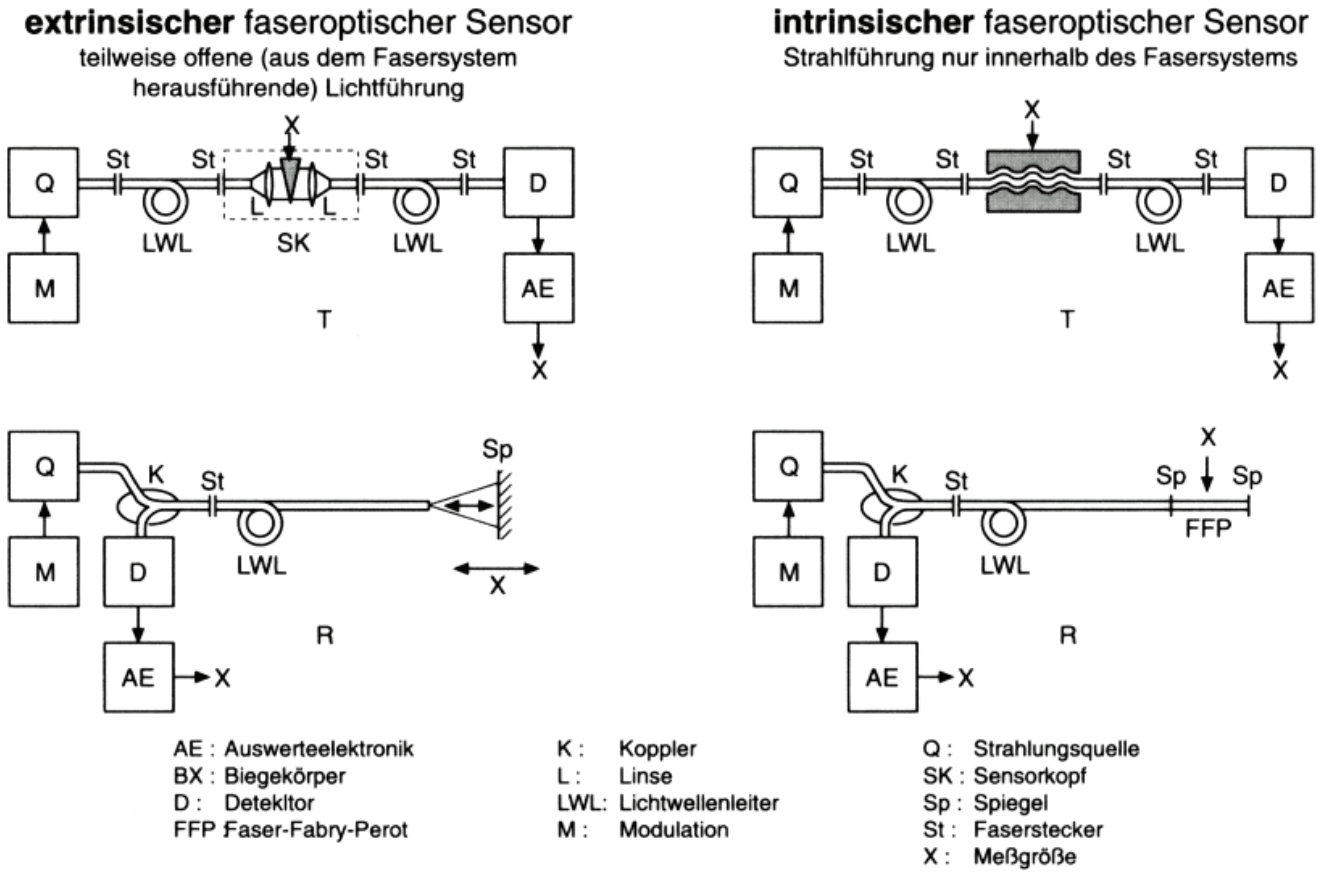


Bild 8.6: Einteilung faseroptischer Systeme in extrinsische (links) und intrinsische (rechts), beide in transmissiven (T) bzw. reflektierenden (R) Ausführungen [2]

8.2.1 Prinzipielle Faser-Sensorelemente

Einer der einfachsten Sensoren ist ein intensitätssensitiver Kraft- oder Drucksensor, der den Mechanismus der Strahlungsverluste in einer Faser ausnutzt (Bild 8.7); mit einem ähnlichen Prinzip kann auch ein Temperatursensor betrieben werden.

8.2.2 Faraday-Rotation

Es gibt eine Anzahl elektro- bzw. magnetooptischer Effekte, bei denen ein Einfluss elektrischer bzw. magnetischer Felder auf die optischen Eigenschaften verschiedener Medien, die sonst nicht optisch aktiv sind, festgestellt werden kann. Einer davon ist die *Faraday-Rotation* (Bild 8.8): Legt man ein Magnetfeld parallel zur Ausbreitungsrichtung einer Lichtwelle an, so wird bei einigen Materialien durch diesen von Michael Faraday 1845 entdeckten Effekt die Polarisationsrichtung des Lichtes um einen bestimmten Winkel α gedreht:

$$\alpha = V \cdot L \cdot H \quad , \tag{8.4}$$

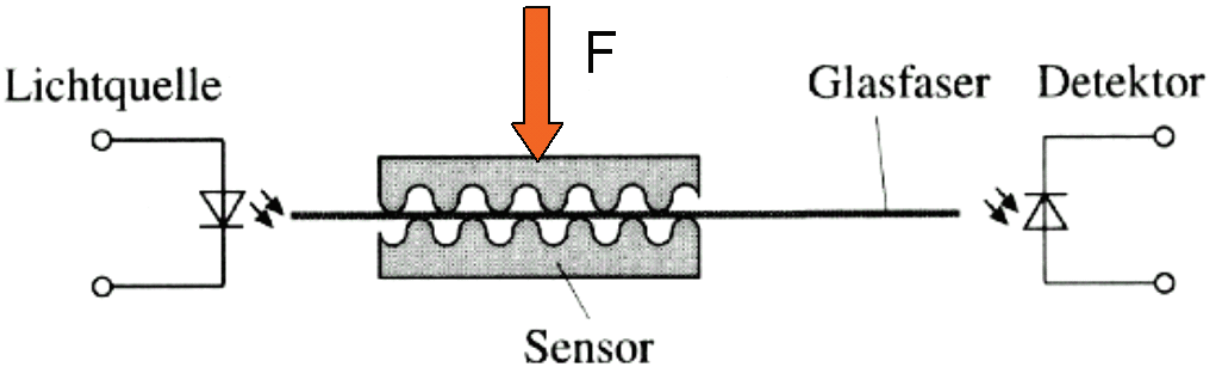


Bild 8.7: Faseroptische Kraft- und Druckmessung, basierend auf Mikrokrümmungseffekten [29]: Durch den Druck mit einer geriffelten Platte auf die Faser entstehen Mikrokrümmungen, die eine Umwandlung von geführten in ungeführte Moden bewirken, d. h. Licht gelangt in den Mantel und die ankommende optische Leistung, von einer Fotodiode gemessen, sinkt. Auf ähnliche Weise kann auch eine Temperaturmessung vorgenommen werden: Anstelle der geriffelten Platte wird dabei der Fasermantel im Sensorbereich entfernt und die Faser einer Flüssigkeit ausgesetzt, deren Brechzahl n_{Fl} kleiner als die der Faser ist. Flüssigkeiten weisen im Allgemeinen eine hohe Temperaturabhängigkeit der Brechzahl auf: n_{Fl} nimmt in der Regel mit zunehmender Temperatur ab. Diese Tatsache wird hier ausgenutzt: die Änderung von n_{Fl} führt zu einer Änderung der Strahlungsverluste. Im umgekehrten Fall, dass die Temperatur konstant gehalten wird, lässt die Anordnung nach entsprechender Eichung die Bestimmung von n_{Fl} zu (Refraktometer)

worin H der Betrag der magnetischen Feldstärke ist, L die Länge, über die das Magnetfeld wirkt, und V die sogenannte *Verdet*-Konstante, eine wellenlängenabhängige Materialkonstante, die angibt, wie stark die Schwingungsrichtung bei vorgegebenem Magnetfeld gedreht wird.

Die Drehung der Schwingungsebene des Lichts kann atomistisch etwa wie folgt gedeutet werden: Die elastisch gebundenen Elektronen präzedieren im angelegten Magnetfeld mit der (Larmor-)Kreisfrequenz $\omega_L = \frac{eB}{m_e}$. Demzufolge haben rechts- bzw. linkszirkular polarisierte Wellen relativ zu diesen präzedierenden Ladungen verschiedene Kreisfrequenzen ($\omega + \omega_L$ bzw. $\omega - \omega_L$). Die Brechzahlen und Phasengeschwindigkeiten der Teilwellen sind dann entsprechend verschieden (Dispersion). Da man sich eine linear polarisierte Lichtwelle als Überlagerung zweier gegeneinander polarisierter zirkularer Teilwellen denken kann, folgt daraus die Drehung der Polarisationsebene. Wegen seiner Nichtreziprozität lässt sich der Faraday-Effekt für Anwendungen in der optischen Nachrichten- und Sensortechnik günstig ausnutzen: Bringt man die Anordnung von Bild 8.8 zwischen zwei Polarisatoren, die um 45° gegeneinander verdreht sind, so wird die gesamte Lichtintensität transmittiert, wenn der Faraday-Rotator die Schwingungsrichtung des Lichts gerade um 45° in die entsprechende

Richtung dreht. Erfolgt an nachfolgenden Bauelementen eine Rückreflexion, so wird das Licht nicht etwa zurück-, sondern um weitere 45° gedreht (nichtreziproker Effekt), so dass es nun zur Durchlassrichtung des Eingangspolarisators um 90° gedreht ist und diesen nicht mehr passieren kann; man erhält einen optischen Isolator (Unterdrückung bis zu 60 dB möglich). Ein Anwendungsbeispiel für die Faraday-Rotation zeigt Bild 8.9.

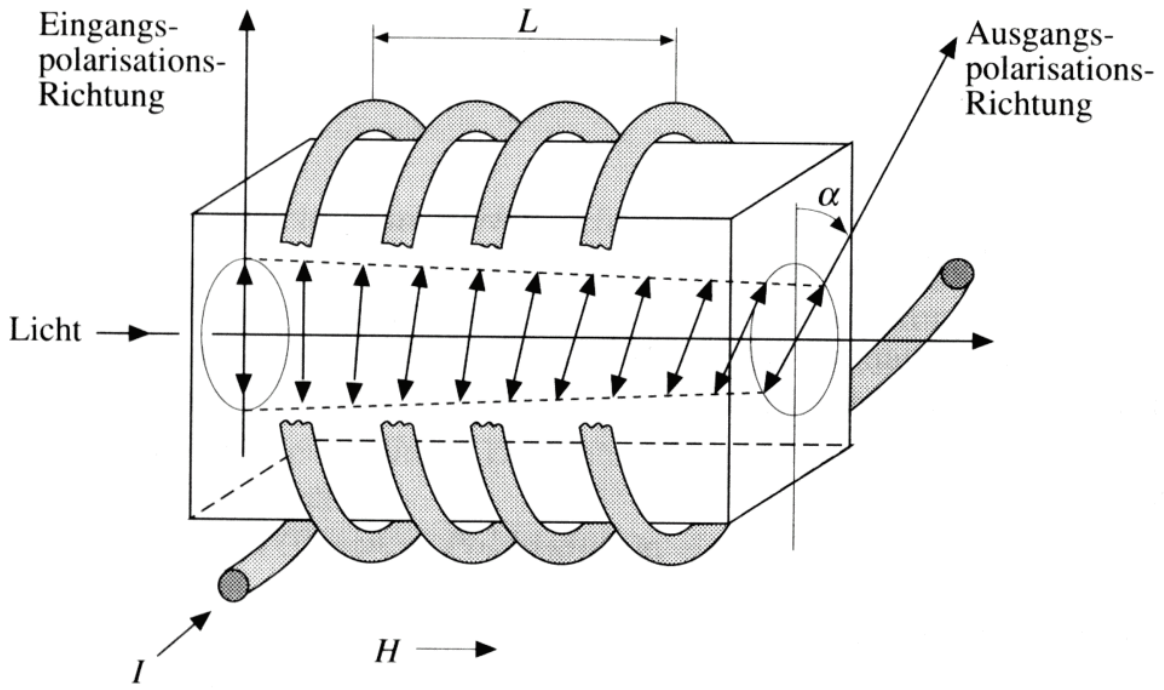


Bild 8.8: Faraday-Rotation: die Drehung der Polarisationsrichtung einer Lichtwelle im Magnetfeld. α ist der Winkel zwischen der Eingangs- und der Ausgangspolarisationsrichtung. $H = NI/L$ ist die magnetische Feldstärke in der Spule mit Windungszahl N, durch die ein elektrischer Strom der Stärke I fließt [29]

8.2.3 Interferometer

Wellen, zwischen denen eine feste Phasenbeziehung besteht, bezeichnet man als *kohärent*. Treffen kohärente Wellen gleicher Polarisation zusammen, so kommt es zu charakteristischen Überlagerungszuständen (*Interferenzen*). Am Beispiel zweier Wellen

$$E_i = A_i \exp j(\omega_i t + \Phi_i) \ , \quad (i = 1, 2) \tag{8.5}$$

ergibt sich die Gesamtfeldstärke E aus der Addition der Einzelfeldstärken in jedem Punkt des Überlagerungsbereichs. Beobachtet wird dies mit Detektoren (z. B. Auge, fotografischer Film, Si-Diode), die jedoch *betragsquadrierende* Empfänger sind, also nicht die Feldstärke,

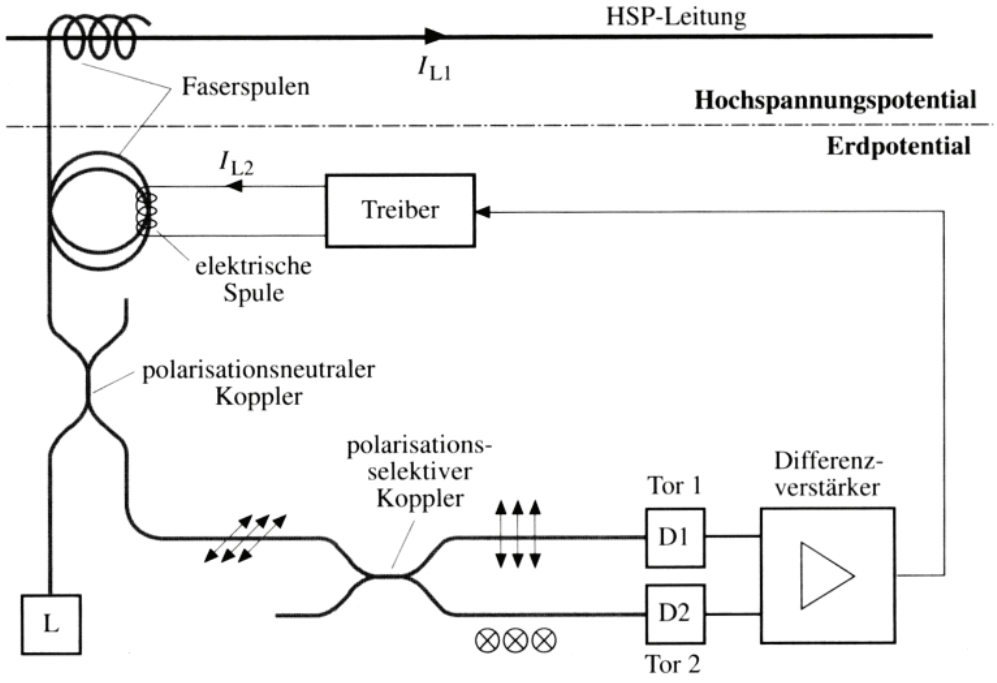


Bild 8.9: Anwendungsbeispiel der Faraday-Rotation in der faseroptischen Sensorik [29]: die potentialfreie Strommessung in Hochspannungsleitungen. In einem um eine Hochspannungsleitung gewickelten LWL wird durch das Magnetfeld der Leitung eine Faraday-Rotation um den Winkel α in der Faser hervorgerufen. Ein am Faserausgang befindlicher Polarisator lässt nur Licht mit der ursprünglichen Polarisationsrichtung durch, so dass nach dem Gesetz von *Malus* die Intensität des durchgelassenen Lichts von I_0 auf $I_D = I_0 \cos^2 \alpha$ sinkt. Die Anordnung arbeitet im Reflexionsbetrieb, so dass das am Faserende rückreflektierte Licht nochmals gedreht wird (doppelte Empfindlichkeit der Messanordnung). Der polarisationsselektive Koppler lässt an Tor 1 und Tor 2 nur Lichtwellen passieren, die zueinander senkrechte Polarisation aufweisen, und ist so orientiert, dass die beiden Ausgangspolarisationsrichtungen gerade um 45° zur Eingangspolarisationsrichtung geneigt sind, wenn kein Strom in der Hochspannungsleitung fließt. Fließt jedoch ein Strom, so erhält man an den Toren die Intensitäten $I_{D1} = I_0 \cos^2(\alpha + 2\Delta\alpha)$ bzw. $I_{D2} = I_0 \cos^2(\alpha - 2\Delta\alpha)$, so dass die beiden Detektoren D1 und D2 einen unterschiedlichen Strom messen. Ein nachfolgender Differenzverstärker steuert einen Treiber, der einen Strom I_{L2} durch eine elektrische Spule treibt, die um die auf Erdpotential befindliche Spule gewickelt ist. Der Strom wird so gewählt, dass wieder $I_{D1} = I_{D2}$ wird. In der Faserspule auf Erdpotential wird also ein zweiter Faraday-Effekt induziert, der dem ersten entgegenwirkt und ihn kompensiert. Aus $2\Delta\alpha_i = V N_i n_i I_{Li}$ $(i = 1, 2)$ folgt dann wegen $|\Delta\alpha_1| = |\Delta\alpha_2|$ sofort für den zu messenden Strom: $I_{L1} = \frac{N_2 n_2}{N_1 n_1} I_{L2}$. Der große Vorteil dieser Messmethode ist, dass Hochspannungs- und Erdpotential durch den Einsatz einer Glasfaser völlig voneinander getrennt sind, so dass die sonst in der Hochspannungstechnik auftretenden Sicherheitsprobleme vermieden werden

sondern deren Betragsquadrat ($\propto$ Intensität) registrieren:

$$I \sim |E|^2 = (E_1 + E_2) \cdot (E_1 + E_2)^* = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t + (\Phi_1 - \Phi_2)] \quad (8.6)$$

Der Interferenzterm – der dritte Summand im letzten Ausdruck – enthält dabei als einziger Information sowohl über die Amplitude als auch über Frequenz und Phase. Dieser Term lässt sich für besondere Sensoreffekte ausnutzen. Prädestiniert für den Einsatz als *interferometrische Sensoren* sind Einmodenfasern, da sie gewährleisten, dass eine sich ausbreitende Lichtwelle entlang der Faserstrecke feste Phasenbeziehungen aufweist, was bei Mehrmodenfasern in der Regel nicht der Fall ist (unterschiedliche Laufzeiten der Moden).

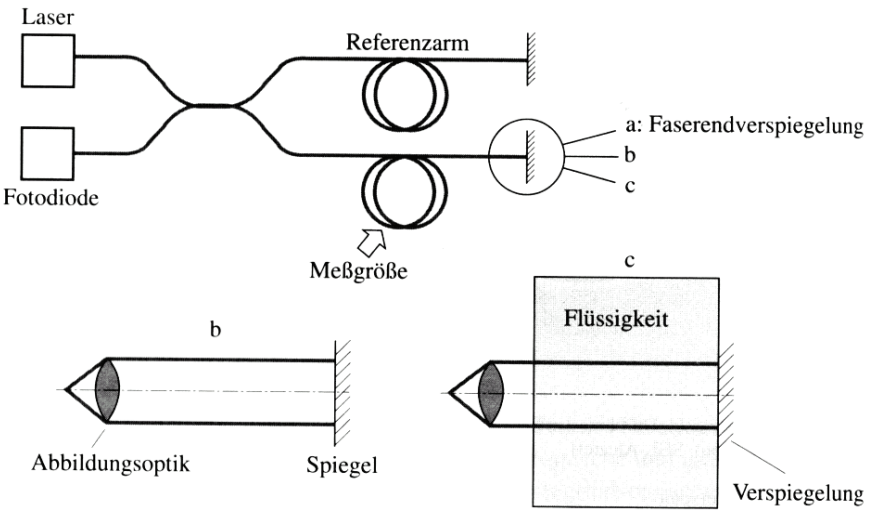


Bild 8.10: Faseroptisches Michelson-Interferometer [29]: a) mit Verspiegelung beider Faserenden, b) mit externem Spiegel im Messarm (so dass hochpräzise Verschiebungsmessungen durchführbar sind) oder c) mit Probenflüssigkeit im Messarm (Anwendung als hochpräzises Refraktometer)

8.2.3.1 Faseroptisches Michelson-Interferometer

Bild 8.10 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines faseroptischen Michelson-Interferometers. Die von einer Lichtquelle ausgesandte optische Welle wird mit Hilfe eines Faserkopplers in zwei Arme aufgeteilt (Referenz- und Messarm). Die Faserenden sind verspiegelt, so dass die beiden Lichtwellen zurückreflektiert werden und nach der Vereinigung am Koppler miteinander interferieren. Für die Intensität am Detektor ergibt sich $I_D \sim I_0(1 + \cos \Delta\Phi_M)$, worin I_0 die Lichtquellenintensität und Φ_M die Phasendifferenz zwischen den interferierenden Wellen sind (Gl. 8.6). Die zu messende Größe wirkt auf die Brechzahl und/oder die Länge des Messarms, bei einer rein faseroptischen Anordnung im Wesentlichen auf die Brechzahl.

Hochpräzise Temperaturmessungen, Druck-, Kraft- und Vibrations- sowie Schallmessungen lassen sich auf dieser Grundlage durchführen.

8.2.3.2 Faseroptisches Fabry-Perot-Interferometer

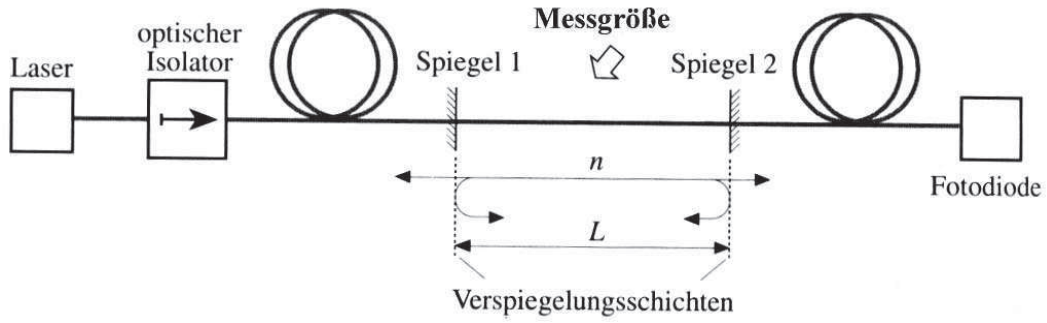


Bild 8.11: Faseroptisches Fabry-Perot-Interferometer [29]: n ist die Brechzahl im Resonator, L dessen Länge

In Bild 8.11 ist ein faseroptisches Fabry-Perot-Interferometer dargestellt, auch *Vielstrahlinterferometer* genannt. Die von einer Lichtquelle ausgesandte optische Welle wird in ein kurzes Faserstück (Einmodenfaser) von etwa 10 cm Länge eingekoppelt. Beide Enden dieses Faserstücks sind verspiegelt mit Reflexionsgraden nahe eins, so dass es an den Faserenden zu Vielfachreflexionen und damit zu einer Vielstrahlinterferenz der optischen Wellen kommt. Eine solche Anordnung wirkt als optischer Filter, das nur Licht ganz bestimmter Wellenlängen transmittiert; die Transmissionsfunktion τ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ hat den in Bild 8.12 skizzierten Verlauf:

$$\tau(\lambda) = \frac{\tau_{max}}{1 + \left(\frac{2F}{\pi}\right)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} nL\right)} \quad , \tag{8.7}$$

wobei L die Resonatorlänge, n die Brechzahl im Resonator und F die „Finesse“ des Resonators sind (s. Bild 8.12). Ist die Wellenlänge der Lichtquelle stabilisiert, so kann man die Phase durch Änderung der optischen Weglänge im Fabry-Perot-Interferometer variieren; für die Phasendifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden reflektierten bzw. transmittierten Wellen gilt:

$$\Delta\Phi_M = 4\pi nL/\lambda \tag{8.8}$$

Durch Einwirken des Messparameters auf die optische Weglänge ($n \cdot L$) ergibt sich folglich eine Änderung der Phase und auch (entsprechend Gl. 8.7) der Transmission. So können dieselben Messgrößen wie beim Michelson-Interferometer bestimmt werden.

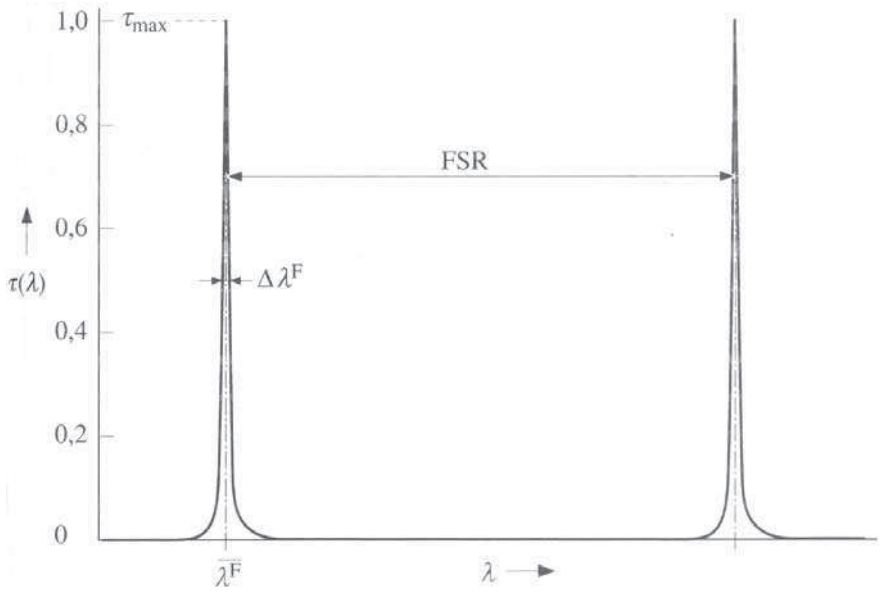


Bild 8.12: Transmissionsfunktion $\tau(\lambda)$ eines Fabry-Perot-Interferometers [29]. FSR steht für den freien Spektralbereich $\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL}$ (n: Brechzahl, L: Resonatorlänge). Die Finesse $F = \Delta\lambda/\Delta\lambda^F$ ist ein Maß für die Güte des Interferometers, $\Delta\lambda^F$ ist dabei die Halbwertsbreite des optischen Filters

8.2.3.3 Mach-Zehnder-Interferometer

Prinzip und Aufbau eines Mach-Zehnder-Interferometers sind in Bild 8.13 dargestellt. Die von einer Lichtquelle ausgesandte optische Welle wird mittels eines Faserkopplers in zwei Arme (Mess- und Referenzarm) aufgeteilt, die sich an einem weiteren Koppler wieder vereinigen. Die Phasendifferenz, die dadurch auftritt, dass die zu messende Größe auf den Messarm wirkt, führt wie schon beim Michelson-Interferometer zu einem Intensitätsverlauf $I \sim I_0(1+\cos\Delta\Phi_M)$ am Faserausgang. Die Einwirkungen der Messgröße beschränken sich im Wesentlichen auf die Brechzahl; daher folgt für die Phasendifferenz:

$$\Delta\Phi_M = \Delta n L 2\pi/\lambda \tag{8.9}$$

Im Unterschied zum Michelson-Interferometer (Abschnitt 8.2.3.1) stehen hier zwei Ausgangssignale zur Verfügung, die einen Ausgangskoppler in Transmission verlassen. Die Anteile, die sich dabei kreuzen, erfahren im verlustfreien Fall einen Phasensprung von 90°. Eine Interferenzrechnung für beide Ausgangstore ergibt dann in den Intensitäten eine Phasendifferenz von 180° (I_{D1} maximal, wenn $I_{D2} = 0$, und umgekehrt) [29]:

$$I_{D1} \sim I_0(1+\cos\Delta\Phi_M) \tag{8.10a}$$

$$I_{D2} \sim I_0(1-\cos\Delta\Phi_M) \tag{8.10b}$$

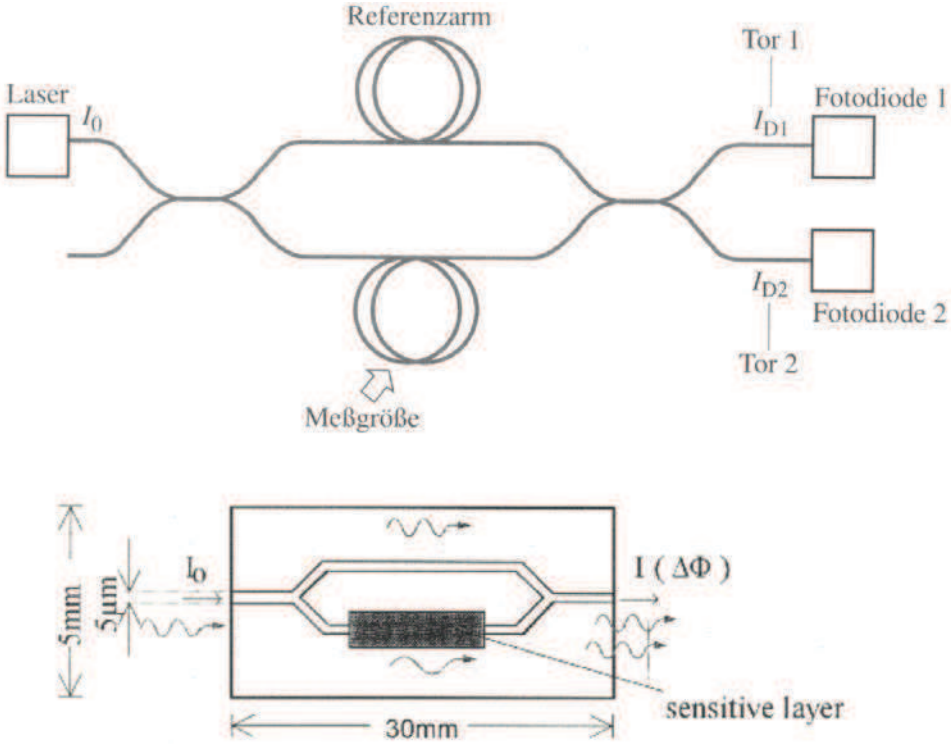


Bild 8.13: Mach-Zehnder-Interferometer (oben [29]) und seine integriert-optische Ausführung (unten [32]): Durch die Phasenverschiebung zwischen den Signalen im Referenz- und im Messarm (beide sind Einmodenfasern) erhält man Ausgangssignale, deren Intensität von Wellenlänge, Brechzahl und Länge der Wechselwirkung mit der Messgröße abhängt. Über eine ausgangsseitige Koppelstelle werden die Signale zwei Fotodioden zugeführt

8.2.3.4 Sagnac-Interferometer

Für die Inertialnavigation ist die Kenntnis der Winkelgeschwindigkeit Ω (Drehrate) von Bedeutung. In der Vergangenheit wurde die Bestimmung der Drehrate mit mechanischen Kreiseln durchgeführt. In jüngster Zeit werden auch optische Kreisel (der Begriff Kreisel ist rein historisch bedingt und an dieser Stelle eigentlich nicht ganz korrekt), die auf dem *Sagnac*-Effekt basieren, eingesetzt, z. B. ein faseroptischer Drehratensensor (Faserkreisel, faseroptisches Gyroskop), dessen Funktionsprinzip in Bild 8.14 schematisch dargestellt ist. Das von einem Halbleiterlaser ausgesandte Licht wird mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Teilwellen aufgespalten, die eine Einmoden-Faserspule in entgegengesetztem Drehsinn durchlaufen, wonach sich die Teilwellen wieder am Strahlteiler vereinigen und interferieren. Steht die Faserspule still, benötigen beide Teilwellen genau dieselbe Umlaufzeit. Tritt jedoch eine Drehbewegung auf, so benötigt die in Drehrichtung umlaufende Welle etwas länger als die in entgegengesetzter Richtung umlaufende. Aus dieser Zeitdifferenz resultiert eine messbare Phasendifferenz $\Delta\Phi_{Sagnac}$.

Der Sagnac-Effekt ist ein Effekt aus der relativistischen Elektrodynamik. Da sich das Licht

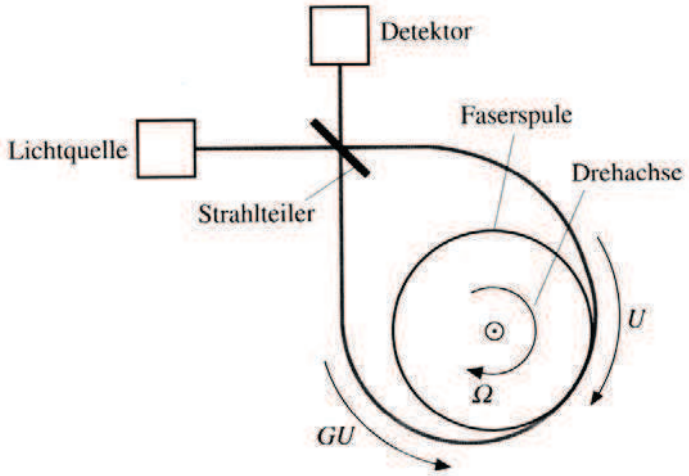


Bild 8.14: Sagnac-Interferometer: ein faseroptischer Drehratensensor [29]. Ω ist die Winkelgeschwindigkeit, mit der sich der Kreisel im (**U**) oder gegen (**GU**) den Uhrzeigersinn dreht

in beide Richtungen mit der konstanten Geschwindigkeit c ausbreitet, ergibt sich zwischen den beiden Teilstrahlen ein Gangunterschied von

$$\Delta L = L_U - L_{GU} \tag{8.11a}$$

$$\Rightarrow \Delta L = 2\pi r + r\Omega t_U - (2\pi r - r\Omega t_{GU}) \quad , \tag{8.11b}$$

wo $t_U = L_U/c$ und $t_{GU} = L_{GU}/c$ die beiden Umlaufzeiten sind (c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit, r der Radius und Ω die Umlaufwinkelgeschwindigkeit der Rolle). Einsetzen in Gl. 8.11b ergibt dann:

$$\Delta L = \frac{2rL}{c} \cdot \Omega \tag{8.12}$$

Daraus folgt (mit $L = 2\pi r$) für die Phasendifferenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des Lichts:

$$\Delta\Phi_{Sagnac} = \frac{2\pi\Delta L}{\lambda} = \frac{8\pi^2 r^2}{\lambda c}\Omega \tag{8.13}$$

Die Phasenverschiebung ist also der Winkelgeschwindigkeit direkt proportional. Für sichtbares Licht und einen Radius $r = 3$ cm ergibt sich z. B. bei einer Drehrate von 1/s eine Phasendifferenz $\Delta\Phi_{Sagnac} = 0,02°$. Um die Empfindlichkeit dieses Sensoreffekts, der für nicht zu große Rotationsgeschwindigkeiten also sehr gering ist, erheblich zu steigern, kann man die Länge der Schleife vergrößern, indem man eine Glasfaserspule mit vielen Wicklungen N verwendet ($\Rightarrow$ Faktor N in Gl. 8.13 rechts). Die Faserlängen bewegen sich im Bereich zwischen 100 m und etwa 1 km, die Spulendurchmesser variieren von wenigen cm bis etwa 1 m. Typische Auflösungen moderner Faserkreisel liegen bei Drehraten von ca. 1°/h (Obergrenze: etwa 400 °/s) [29].

Streng genommen müsste die Rechnung eigentlich nach den Gesetzen der Allgemeinen Relativitätstheorie erfolgen, da sich das Licht ja in einem beschleunigten Bezugssystem

(Kreisbahn) ausbreitet. Außerdem pflanzen sich die Lichtwellen nicht im Vakuum fort, sondern in einem Medium mit Brechzahl n. Unter Berücksichtigung beider Korrekturen ergibt sich jedoch dasselbe Ergebnis wie in Gl. 8.13. Die Phasendifferenz $\Delta\Phi_{Sagnac}$ ist materialunabhängig.

8.3 Beispiele für faseroptische Sensorsysteme

8.3.1 Dehnungsmessung (Fiber Bragg Grating Sensor)

Faser-Bragg-Gitter werden als Sensoren zur Dehnungs-, Vibrations-, Temperatur- und Druckmessung in der Messtechnik verwendet. Die Bragg-Gitter setzen sich aus einer Vielzahl von Reflexionsstellen im Kern einer Glasfaser, die als Lichtwellenleiter zum Einsatz kommt, zusammen (Bild 8.15).Die Reflexionsstellen sind eine Folge von aneinandergereihten Schichten mit unterschiedlicher Brechzahl n, an denen beim Einkoppeln von Licht (aus einer breitbandigen Quelle, z. B. einer LED) in die Glasfaser Teilreflexe entstehen. Hergestellt werden solche Strukturen beispielweise durch holografische Beschriftung einer Ge-dotierten Faser, die UV-Licht-Interferenzmustern ausgesetzt ist. In Abhängigkeit von der effektiven Brechzahl n des Faserkerns und der Periodenlänge Λ des Gitters wird jeweils eine bestimmte Wellenlänge des eingekoppelten Lichtes reflektiert. Dieser Fall tritt genau dann ein, wenn die Braggsche Gleichung

$$\lambda_B = 2 \cdot n \cdot \Lambda \tag{8.14}$$

erfüllt wird. Licht, dessen Wellenlänge diese Bedingung nicht erfüllt, passiert das Gitter

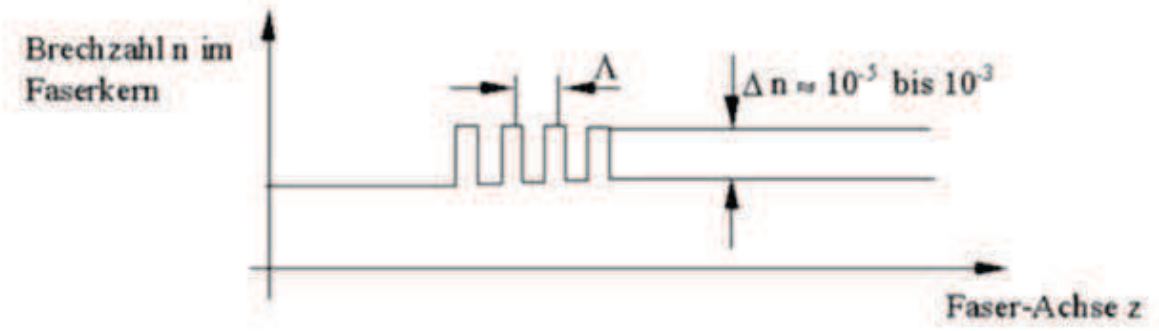


Bild 8.15: Aufbau eines Fiber Bragg Gratings (Faser-Bragg-Gitters) für die Sensorik [33]

unbeeinflusst und ist im Transmissionsspektrum nachweisbar (Bild 8.16). Durch eine mechanische Beanspruchung der Faser (Dehnung oder Stauchung) wird insbesondere die Periodenzahl des Gitters verändert, während die Brechzahl vor allem durch die Temperatur

beeinflusst wird. Dies wird in der Sensorik ausgenutzt: Bei Änderung der beiden genannten Größen verschiebt sich die Bragg-Wellenlänge im zu messenden Reflexions- bzw. Transmissionsspektrum. Die Verschiebung der Bragg-Wellenlänge ist ein Maß für die durch Zug- oder Druckkräfte bzw. Temperaturänderungen hervorgerufene Dehnung oder Stauchung der Glasfaser an der Stelle des Bragg-Gitters.

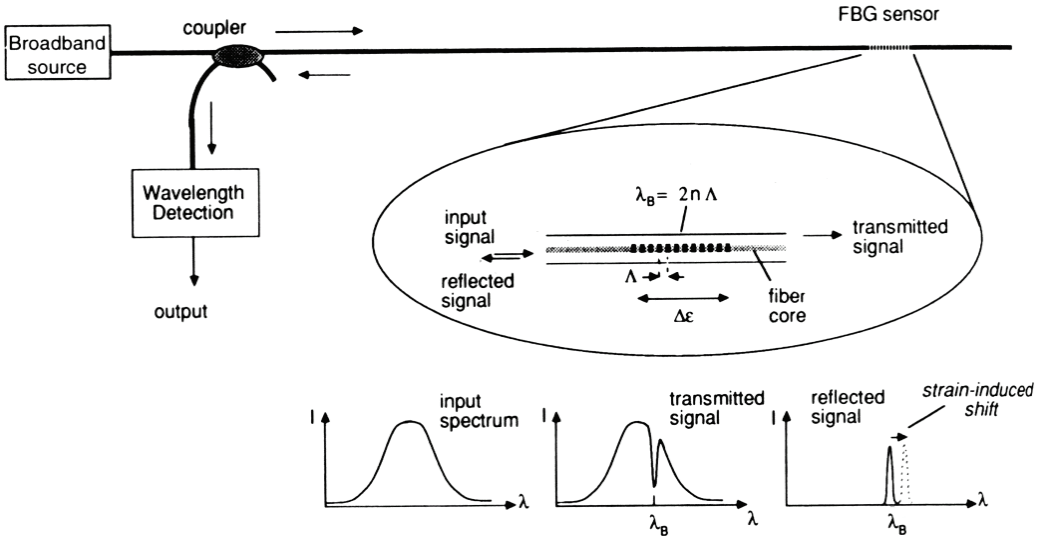


Bild 8.16: Messung mit einem Fiber Bragg Grating Sensor [30]. Erklärung der Schaubilder im Text

8.3.2 Faseroptische Temperaturmessung

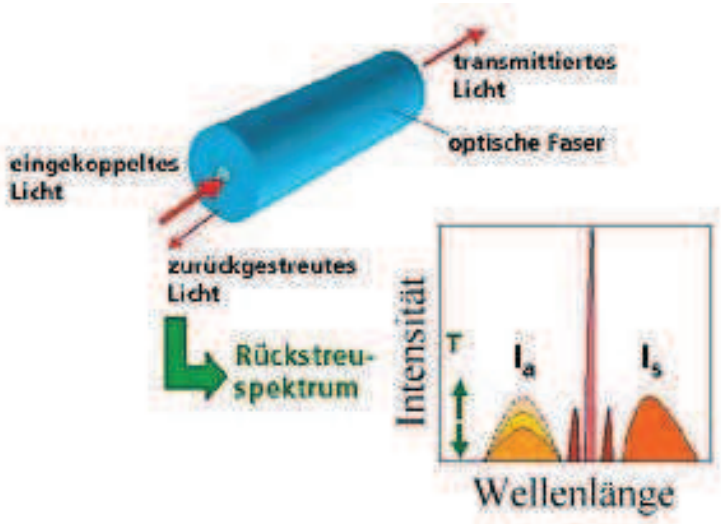


Bild 8.17: Temperaturmessung mit einem Fiber Bragg Grating Sensor [35]: Durch Vergleich der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Anteile im gestreuten Licht kann auf die Temperatur der Faser geschlossen werden

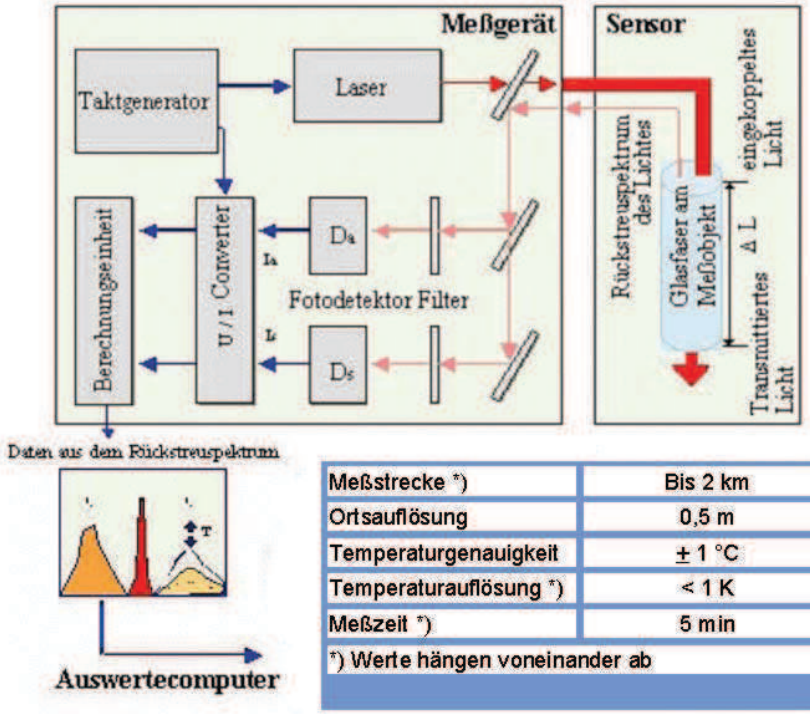
Die ortsaufgelöste faseroptische Temperaturmesstechnik, ein faseroptisches Laserradar-Temperaturmessverfahren, nutzt die Temperaturabhängigkeit bestimmter optischer Eigenschaften von Lichtwellenleitern zur Messung der Temperatur entlang eines Lichtwellenleiters. Dazu werden kurze Laserlichtimpulse in die Lichtwellenleiter des Sensorkabels eingekoppelt. Ein geringer Teil des Laserlichts wird zurückgestreut. Neben der eingestrahlten Wellenlänge enthält das Rückstreuspektrum je ein sogenanntes Stokes- und Anti-Stokes-Band (*Raman*-Effekt), die in ihrer Wellenlänge jeweils zu geringeren bzw. größeren Wellenlängen hin verschoben sind (Bild 8.17). Während die Intensität I_s des Stokes-Bandes annähernd temperaturunabhängig ist, zeigt das Anti-Stokes-Band (I_a) eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Durch Bildung des Quotienten der beiden Intensitäten kann in eindeutiger Weise die Temperatur des Lichtwellenleiterabschnitts, in dem das Licht zurückgestreut wurde, berechnet werden [34]:

$$\frac{I_a}{I_s} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_R}{\nu_0 - \nu_R}\right)^4 \exp\left(\frac{-h\nu_R}{kT}\right) \tag{8.15}$$

ν_0 ist dabei die Frequenz des einfallenden Lichts, ν_R die Frequenz der Ramanverschiebung. Bei T handelt es sich um die mittlere Temperatur desjenigen Längenabschnitts, aus dem das rückgestreute Licht innerhalb eines bestimmten Zeitfensters stammt. Das Auswertegerät verknüpft die Intensitätsmessung mit einer Laufzeitmessung des Lichts im Lichtwellenleiter und liefert auf diese Weise die Temperaturwerte sämtlicher Längenabschnitte. Eine schematische Darstellung der Messanordnung sowie eine Übersicht über die Genauigkeitsbereiche der Messung zeigt Bild 8.18.

8.3.3 Evaneszent-Feld-Sensor

In vielen Bereichen der Industrie ist die Überwachung des Austritts von umweltgefährdenden Stoffen aus räumlich weit ausgedehnten Objekten (z. B. Chemieanlagen, Rohrleitungen) von Bedeutung. Faseroptische verteilte Sensorsysteme, wo der Lichtleiter selbst als sensitives Element dient, sind hierfür besonders geeignet. Das Messprinzip eines faseroptischen Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensors (EFAS) für die Umwelt- und Prozessüberwachung ist in Bild 8.19 dargestellt. Apolare Kohlenwasserstoffe (HC) reichern sich im Fasermantel eines LWL an und führen eine substanzabhängige Lichtschwächung (im Nahinfrarotbereich) herbei über das im Polymermantel der Faser geführte sogenannte *evaneszente* Lichtfeld. Diese evaneszenten Lichtwellen dringen mit stark gedämpfter Amplitude in den Mantel ein. Das starke Abklingen führt dazu, dass innerhalb eines engen Bereichs nahe der



Meßstrecke *)	Bis 2 km	Bis 8 km	Bis 15 km
Ortsauflösung	0,5 m	≥ 0,25 m (Standard 1 m)	5m
Temperaturgenauigkeit	± 1 °C	± 0,3K	± 1 K
Temperaturauflösung *)	< 1 K	0,1 K	1 K
Meßzeit *)	5 min	1 min	5 min
*) Werte hängen voneinander ab			

Bild 8.18: Ortsverteilte faseroptische Temperatursensorik [35]: Durch Vergleich der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Anteile im gestreuten Licht kann auf die Temperatur der Faser geschlossen werden

Grenzfläche Mantel/Kern die im Mantel angereicherten HC-Analyten Energie absorbieren können und dabei die evaneszente Welle charakteristisch schwächen. Diese absorptiometrische Messmethode erlaubt ein kontinuierliches Monitoring von Umweltverunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe, Treibstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe etc. mittels einer In-situ-Messung (der Sensor ist direkt ins Messmedium eintauchbar); die Nachweisgrenzen liegen dabei – analytabhängig – bei Konzentrationen von 0,1 bis 10 mg/l [37].

Zeitaufgelöste Rückstreumessungen (Optical Time Domain Reflectometry OTDR [38]) werden als Messprinzip eingesetzt: wenige Nanosekunden breite Laserlichtpulse werden in eine Quarzglasfaser mit hydrophobem Polymermantel eingekoppelt. Das Licht wird während der Propagation an Unstetigkeitsstellen innerhalb des Fasermaterials gestreut; ein Teil dieses Streulichts wird zum Faseranfang zurückgeführt, wo die Signale mit einem schnellen Photodetektor und einem Speicheroszilloskop zeitlich erfasst werden. Da die Anreicherung einer chemischen Substanz an einer bestimmten Faserstelle als starkes Streuzentrum wirkt, wird das Rückstreusignal an dieser Stelle deutlich verändert – durch Änderung der Brechzahl oder Absorption im Fasermantel bzw. durch Emission von Fluoreszenzlicht. Verschiedene Substanzen lassen sich dabei anhand ihrer OTDR-Signalmuster identifizieren. Anhand der Verzögerung zwischen Anregungspuls und Signaländerung lassen sich die örtliche Position der Störung und die Konzentration des Analyten entlang einer aktiven Faserstrecke von bis

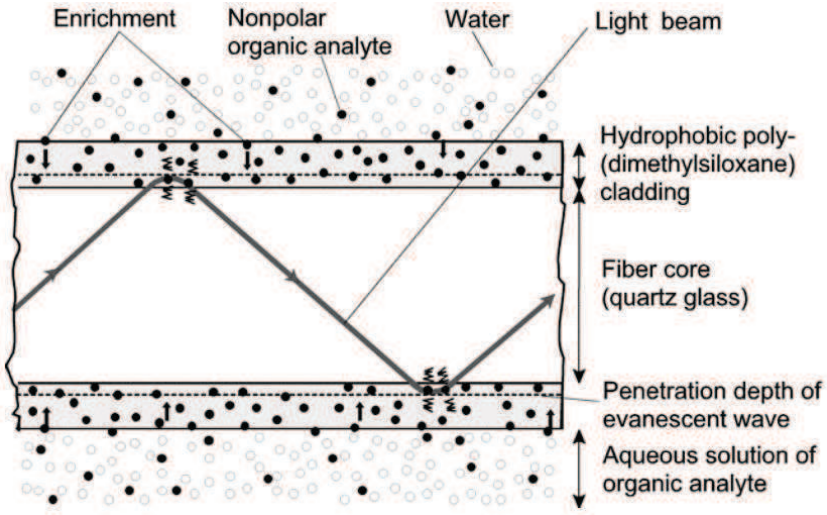


Bild 8.19: Evaneszent-Feld-Sensor [36]: Quarzglas-LWL mit hydrophobem Polymermantel, in den apolare organische Substanzen eindiffundieren können und über das „evaneszente Feld“ die lichtführenden Eigenschaften der Faser beeinflussen

zu ca. 1,5 km genau ermitteln [38] (Bild 8.20).

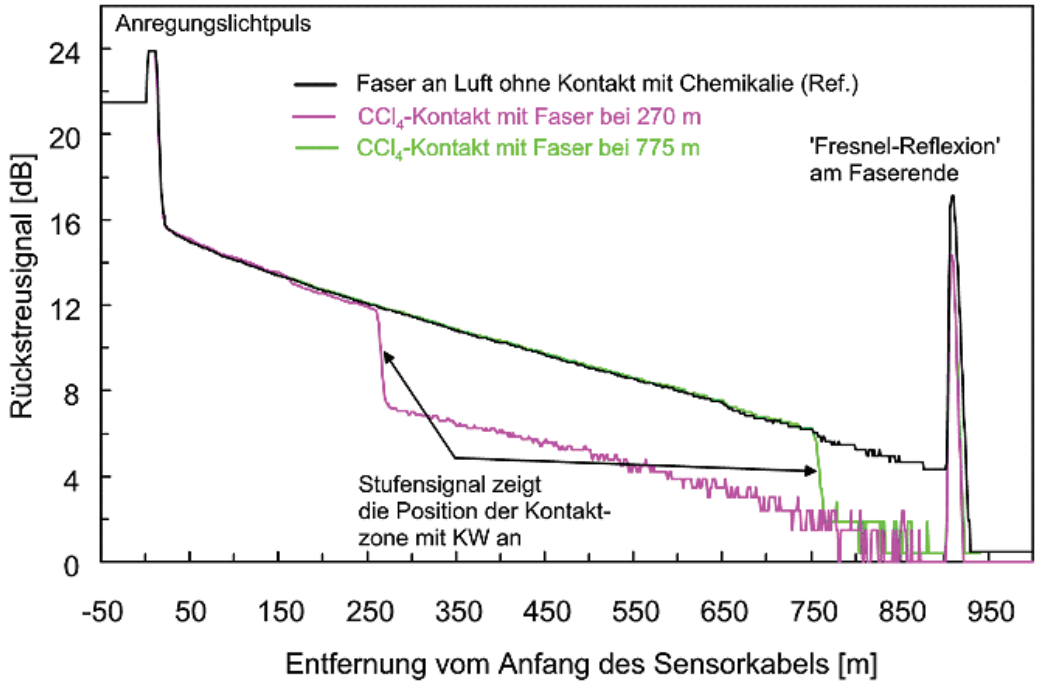


Bild 8.20: Evaneszent-Feld-Sensor: Rückstreusignal aus einer 934 m langen Sensorfaser bei Kontakt mit CCl_4 bzw. Luft (Länge der Kontaktzone: 2 m). Die Höhe des Stufensignals ist abhängig vom Analyten, aber unabhängig von der Position entlang der Faser [39]

Kapitel 9

Magnetsensoren

9.1 Grundlagen

Die Messung von Magnetfeldern hat in den vergangenen Jahren zahlreiche neue Einsatzbereiche gefunden. Magnetische Sensoren, die diese Felder entweder direkt oder indirekt detektieren, spielen eine große Rolle in der Sensorik. Vielfach dient die Magnetfeldmessung dabei aber nur als Hilfsmittel, um ganz andere Messgrößen zu erfassen: etwa zum Detektieren von Gegenständen und zur Aufnahme von Positionen, Wegen, Drehzahlen oder Drehwinkeln. Entsprechend dem hohen Bedarf stellt die Industrie eine Vielzahl von Sensortypen dafür her, zum Teil bereits in Millionenstückzahlen pro Jahr [45]. Dieses Kapitel soll eine kurze Übersicht über einige der wichtigsten dabei genutzten Effekte bieten.
Sowohl in unserer natürlichen Umgebung als auch in technischen Systemen existieren magnetische Felder mit Feldstärken, die sich über viele Größenordnungen erstrecken (Bild 9.1). Durch die Art und Stärke der Elementarmagnete und ihrer Wechselwirkung wird das magnetische Verhalten jedes Festkörpers geprägt.[1] Neben klassischen Magnetsensoren wie der Spule oder der Hallsonde (auf einem bereits im 19. Jahrhundert entdeckten Effekt beruhend) ist in jüngerer Zeit der *Magnetoelektronik* große Bedeutung zugekommen: das Verhalten des Stroms „im Inneren“ eines Leiters lässt sich „von außen“ durch magnetische Felder manipulieren, da die Elektronen zugleich Träger des elektrischen Stroms und – wegen ihres magnetischen Moments – Elementarmagnete sind. Die erst in den 80er Jahren entdeckten „riesigen“ Magnetowiderstandseffekte (GMR) sind als Quantenphänomene von grundlegendem Interesse und auch für die Sensorik von hoher Anwendungsrelevanz (Magnetowiderstandssensorik).

[1] Eine kurze Einführung in die magnetischen Feldgrößen und Eigenschaften der Materie gibt z. B. [1].

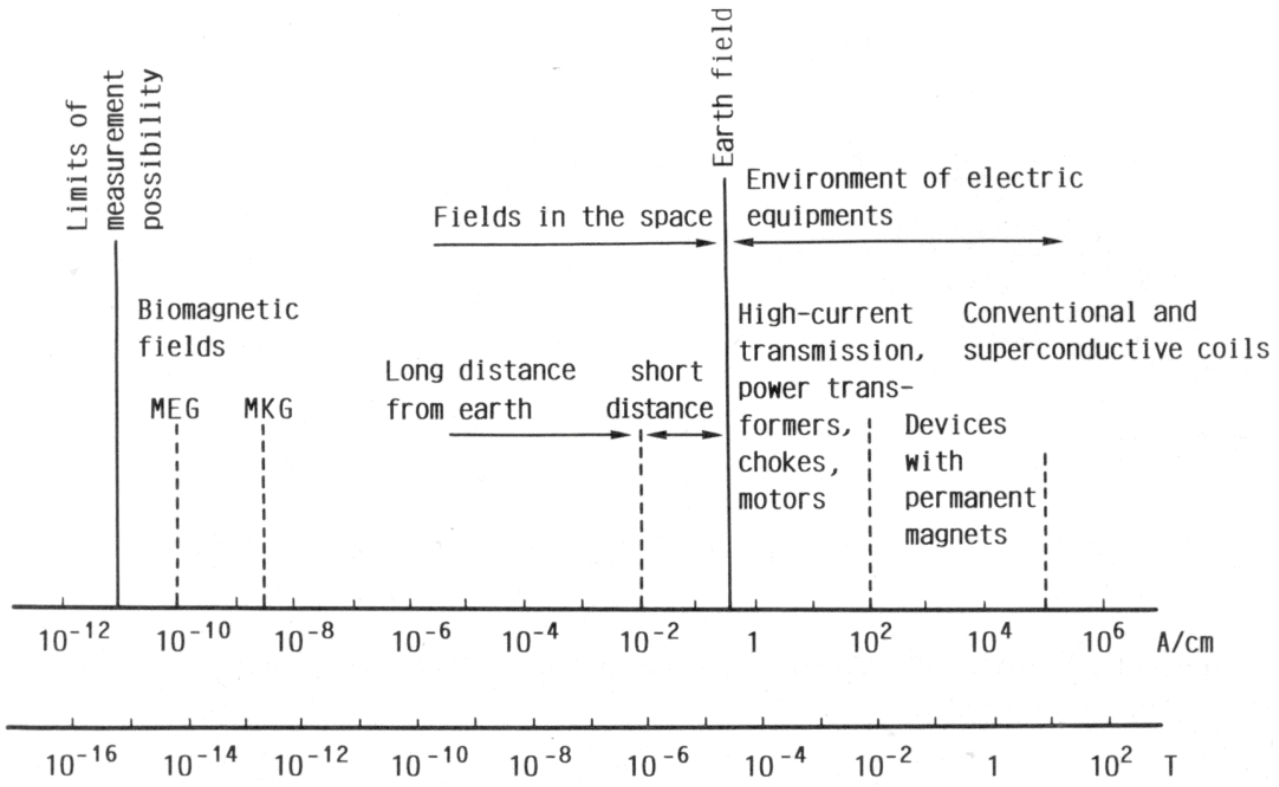


Bild 9.1: Natürliche und technische Magnetfelder [40]: die magnetische Feldstärke $\vec{H}$ (obere Skala) bzw. magnetische Flussdichte oder Induktion $\vec{B}$ (untere Skala) erstreckt sich über einen Bereich von etwa 16 Dekaden. Das beim Kompass genutzte natürliche Magnetfeld der Erde hat dabei eine magnetische Flussdichte von ca. 30...60 μT. In Abwesenheit von Materie gilt $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$

9.2 Spulen als Sensoren

Das älteste Messprinzip arbeitet mit einer Induktionsspule. Ihre Vorteile sind die große Einfachheit und billige Herstellung. Nachteilig ist, dass sie ausschließlich Wechselfelder erfasst, weil nur eine Änderung eines Magnetfeldes in ihr eine Spannung induziert. Gleichfelder lassen sich nur durch Drehung ihrer Achse um 180° messen, wobei der erzeugte Spannungsstoß über die Zeit integriert wird (einst mit einem Drehspulinstrument ohne Rückstellfeder, heute elektronisch). Ein weiteres Problem ist die Frequenzabhängigkeit: Die ideale Induktivität gibt es in der Praxis nicht, jede reale Spule hat eine Wicklungskapazität, die mit der Induktivität einen Schwingkreis bildet. Nur weit unterhalb der Resonanzfrequenz ist die Aufnahmecharakteristik linear, in deren Nähe und darüber kommt es dagegen zu erheblichen Messfehlern. Für breitbandige Messungen sind Spulen deshalb kaum geeignet, dagegen eher für eine Festfrequenz (z.B. 50 Hz). Auch die Eichung ist umständlich: Man muss sie dazu einem Feld genau bekannter Stärke aussetzen und das Ausgangssignal messen.
Bild 9.2 zeigt schematisch die Schaltungsanordnung eines induktiven Wegaufnehmers, als

Differentialtransformator realisiert: Gegenüber anderen Messverfahren hat er den Vorteil, dass er überall dort eingesetzt werden kann, wo Schmutz, Öl, Wasser oder ähnlich widrige Umgebungsbedingungen vorliegen. Die Primärspule eines Transformators wird mittig zwischen zwei Sekundärspulen gewickelt (gute Temperaturstabilität durch gegenseitige Kompensation). Befindet sich der Kern nun in der Mitte des symmetrischen Aufbaus, so sind die beiden Sekundärspannungen genau gleich groß. Bei Verschiebung des Kerns ändern sich die Gegeninduktivitäten der Sekundärspulen und damit die Sekundärspannungen, deren Differenz über einen großen Bereich linear von der Position des Kerns abhängig ist. Hiermit sind empfindliche Wegmessungen möglich.

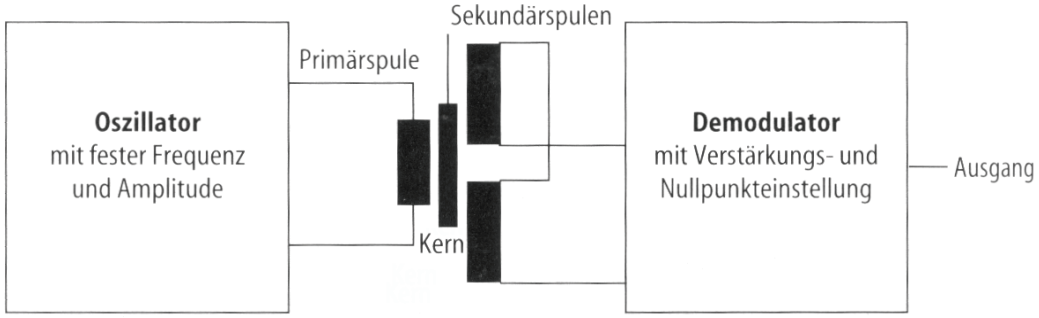


Bild 9.2: Schaltungsanordnung einer analogen LVDT-Elektronik (LVDT = linearer variabler Differentialtransformator) [3]

Ebenfalls induktiv funktioniert der Wirbelstrom-Näherungssensor (Bild 9.3). Für zeitlich veränderliche Magnetfelder gilt die Maxwellgleichung

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{9.1}$$

wobei die Flussdichte $\vec{B}$ mit dem Vektorpotential $\vec{A}$ verknüpft ist:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \tag{9.2}$$

Wegen $\vec{E} = -\dot{\vec{A}}$ ((9.2) in (9.1) eingesetzt) kommt in leitenden Werkstoffen im Magnetfeld ein zusätzlicher Beitrag zum Feldstrom hinzu, der auch als Wirbelstrom bezeichnet wird (Strom, der auf geschlossenen Wegen um die Magnetfeldlinien fließt):

$$\vec{j}_W = \sigma \vec{E} = -\sigma \dot{\vec{A}} \tag{9.3}$$

Bei Wirbelstrom-Näherungssensoren ist die Spule eines Hochfrequenz-Resonanzkreises so ausgelegt, dass ihr Magnetfeld nach außen dringt. Befindet sich ein metallischer Körper im Bereich dieses Magnetfeldes, so werden dort Wirbelströme induziert. Diese rufen ihrerseits

ein sekundäres Magnetfeld hervor, das (nach der Lenzschen Regel) dem primären entgegengerichtet ist, dieses schwächt und somit den Resonanzkreis dämpft. Mit Hilfe eines weichmagnetischen Kerns kann das Magnetfeld der Spule für spezifische Anwendungen optimiert werden.

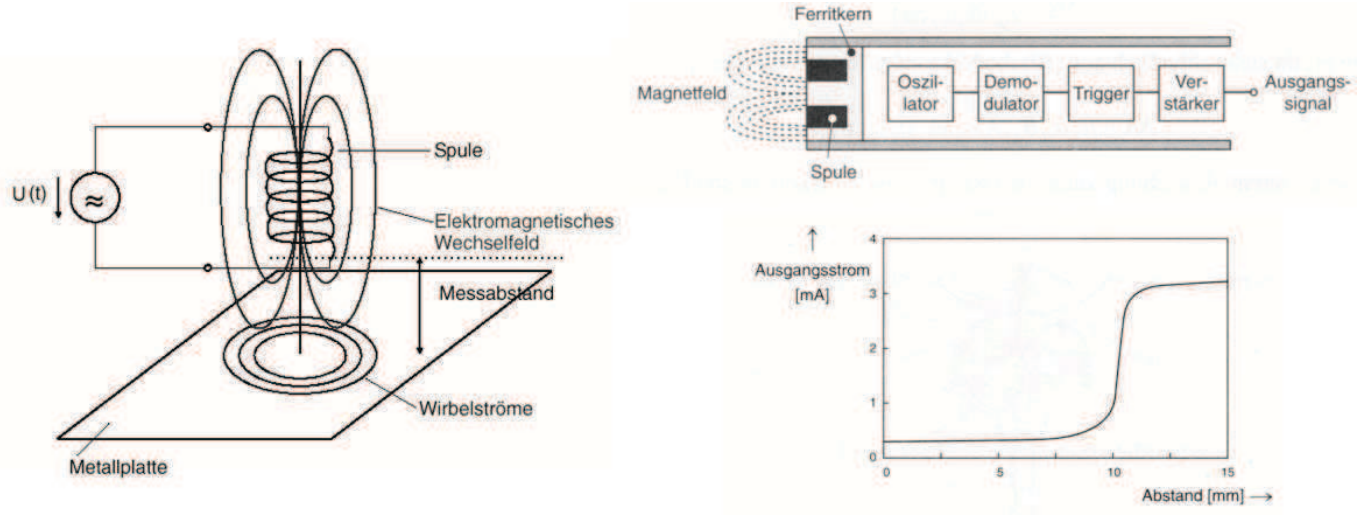


Bild 9.3: Wirbelstromeffekt durch zeitlich veränderliches Magnetfeld an einem leitenden Werkstoff (links) und Wirbelstrom-Näherungssensor (rechts oben): Rechts unten ist die Abhängigkeit des Ausgangsstroms vom Abstand zwischen Sensor und Leiter gegeben [2]

9.3 Hallsonde

Ein sehr weit verbreitetes Messprinzip für Magnetfelder ist der Hall-Effekt, der bereits 1879 von dem amerikanischen Physiker Edwin H. Hall entdeckt wurde. Fließt Strom durch einen flächenförmigen Leiter (Geometrie b, d, L, s. Bild 9.4, wobei $L \gg b, d$), der in senkrechter Richtung von einem Magnetfeld durchdrungen wird, bildet sich an den Seitenkanten eine elektrische Spannungsdifferenz aus: die Hallspannung U_H. Ursache dafür ist die Lorentz-Kraft $\vec{F}_L$: die seitliche Ablenkung von bewegten Ladungsträgern im Magnetfeld.
Im stationären Fall ist die durch U_H hervorgerufene elektrische Feldkraft $\vec{F}_H$ betragsmäßig gleich der Lorentz-Kraft $\vec{F}_L$:

$$\begin{aligned} q\frac{U_H}{b} &= q(\vec{v} \times \vec{B})_y \\ \Rightarrow U_H &= b \cdot v_x \cdot B \end{aligned} \tag{9.4}$$

bzw. unter Verwendung der elektrischen Stromstärke $I_{AB} = j \cdot bd = (nqv_x)bd$:

$$U_H = \frac{1}{qn}\frac{I_{AB}}{d}B \tag{9.5}$$

Den Vorfaktor $\frac{1}{qn}$ bezeichnet man auch als Hall-Konstante R_H, die je nach Ladung ($q = \pm e_0$) und Konzentration n der elektronischen Ladungsträger (p im Falle eines p-Leiters) positive oder negative Werte annimmt.

Die Hall-Spannung ist im Idealfall also proportional zur Komponente der magnetischen Flussdichte $\vec{B}$, die senkrecht durch die Schicht hindurchtritt (in der Praxis können gewisse Nichtlinearitäten auftreten). Bei einem metallischen Leiter ist die Hall-Spannung wegen der hohen Ladungsträgerkonzentrationen extrem klein: er wird sozusagen innerlich kurzgeschlossen. Günstiger ist ein Material mit geringerer Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitig hoher Ladungsträgerbeweglichkeit. Je dünner die Schicht ist, um so höher wird zudem die Hall-Spannung. In der Praxis verwendet man daher eine Dünnschicht aus einem geeignet dotierten Halbleitermaterial (z.B. GaAs, InAs oder InSb). Aus Preisgründen und wegen des Vorteils, Hall-Element, Vorverstärker und Temperaturkompensation kostengünstig auf einem gemeinsamen Chip integrieren zu können, werden Hall-Sensoren einfacherer Art meist aus Silizium gefertigt.

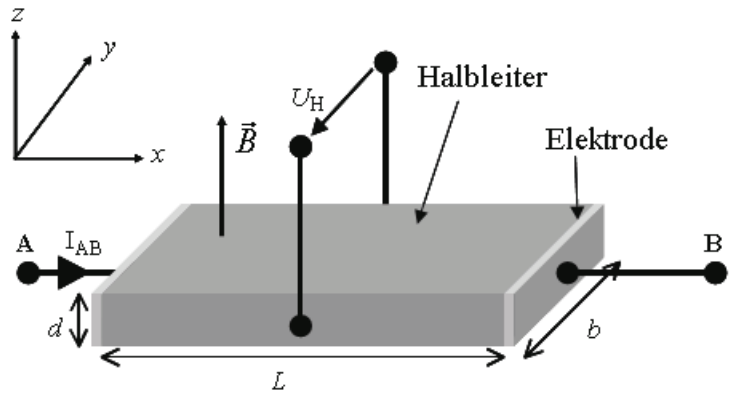


Bild 9.4: Hall-Effekt: Die verwendeten Größen sind im Text erklärt

Gegenüber Spulen haben Hall-Sensoren den Vorteil, dass sie auch magnetische Gleichfelder erfassen und in einem breiten Frequenzbereich linear arbeiten. Dafür stoßen sie auf andere Probleme: Erstens ist das abgegebene Messsignal sehr klein, auch bei Halbleitern; in der Praxis erreichbar sind einige mV/T. Um es auf ein sinnvoll weiterverarbeitbares Niveau zu bringen, ist ein Präzisionsverstärker erforderlich, der höchste Ansprüche bezüglich Offset und Drift erfüllen muss. Zweitens ist die Hall-Spannung wegen der verwendeten Halbleiter stark temperaturabhängig. Man muss deshalb die Temperatur des Hall-Elements immer miterfassen und den Messwert entsprechend korrigieren. Drittens ist das Messsignal immer von einer Offsetspannung überlagert, weil die Queranschlüsse des Hall-Elements sich nie exakt gegenüberstehen. Dadurch entsteht auch bei verschwindendem Magnetfeld bereits eine kleine Ausgangsspannung. Die Offsetspannung weist starke Exemplarstreuun-

gen auf und hängt ebenfalls stark von der Temperatur ab. Sie wirksam zu kompensieren, erfordert einen hohen Aufwand. Eine Möglichkeit dafür besteht darin, das Hall-Element quadratisch auszuführen; es wird dann abwechselnd in der einen und in der anderen Diagonalen vom Betriebsstrom durchflossen. An den anderen beiden Anschlüssen wird jeweils das Messsignal abgenommen. Durch geeignete Weiterverarbeitung hebt sich der Offsetanteil weitgehend heraus, und das bereinigte Messsignal bleibt übrig. Anwendung finden Hallsonden[2] als Magnetfeld- und Stromsensoren, aber auch beispielsweise als Näherungsschalter, Drehzahlmesser oder zur Positions- und Geschwindigkeitserfassung.

9.4 Magnetdiode

Durch Magnetfelder kann auf den Stromfluss von Elektronen und Löchern in Halbleiterbauelementen Einfluss ausgeübt werden, so dass sich die Bauelement-Kennlinien in charakteristischer Weise ändern. Werden in ein Halbleitergebiet wie die i-Zone einer pin-Diode gleichzeitig Elektronen und Löcher injiziert, erfolgt in einem äußeren Magnetfeld aufgrund des Hall-Effekts eine Ablenkung beider Ladungsträgersorten in dieselbe Randzone (*Magnetokonzentrationseffekt*). Der Widerstand der pin-Diode ändert sich also in Abhängigkeit von der Größe und dem Vorzeichen des angelegten Magnetfelds (Bild 9.5).

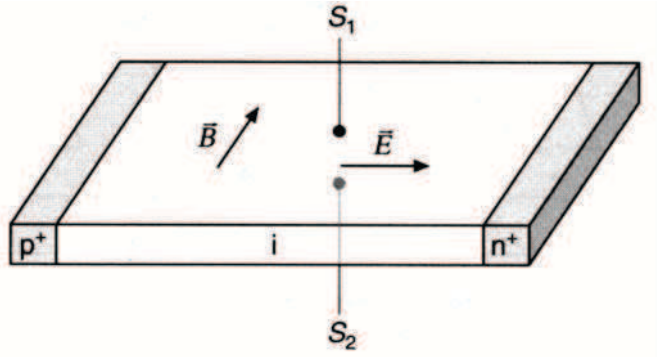


Bild 9.5: Aufbau einer Magnetdiode: Die beiden Oberflächen S_1 und S_2 im i-Bereich einer pin-Diode haben aufgrund ihrer technologischen Vorbehandlung unterschiedliche Rekombinationslebensdauern (groß für oxidierte, klein für aufgerauhte Oberflächen). Werden injizierte Ladungsträger aufgrund des Magnetokonzentrationseffekts auf eine der beiden Oberflächen abgelenkt, dann ändert sich die Lebensdauer – und damit der Diodenstrom – in charakteristischer Weise [2]

[2] Hall-Sensoren bilden, gemeinsam mit magnetoresistiven Sensoren, einen von sieben Versuchen im Praktikum *Sensoren und Aktoren*, das vom Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik im SS 2005 angeboten wird.

9.5 Gauß-Effekt und Feldplatte

Bild 9.6 gibt einen Überblick über einige der in diesem Kapitel behandelten Materialien und Effekte. Einige der Effekte werden aus Platzgründen in diesem Skript nicht behandelt (SQUIDs, Quanten-Hall-Effekt). Breiter Raum kommt jedoch den magnetoresistiven Sensoren zu. Im Folgenden wird der einfachste Fall eines magnetoresistiven Effekts betrachtet.

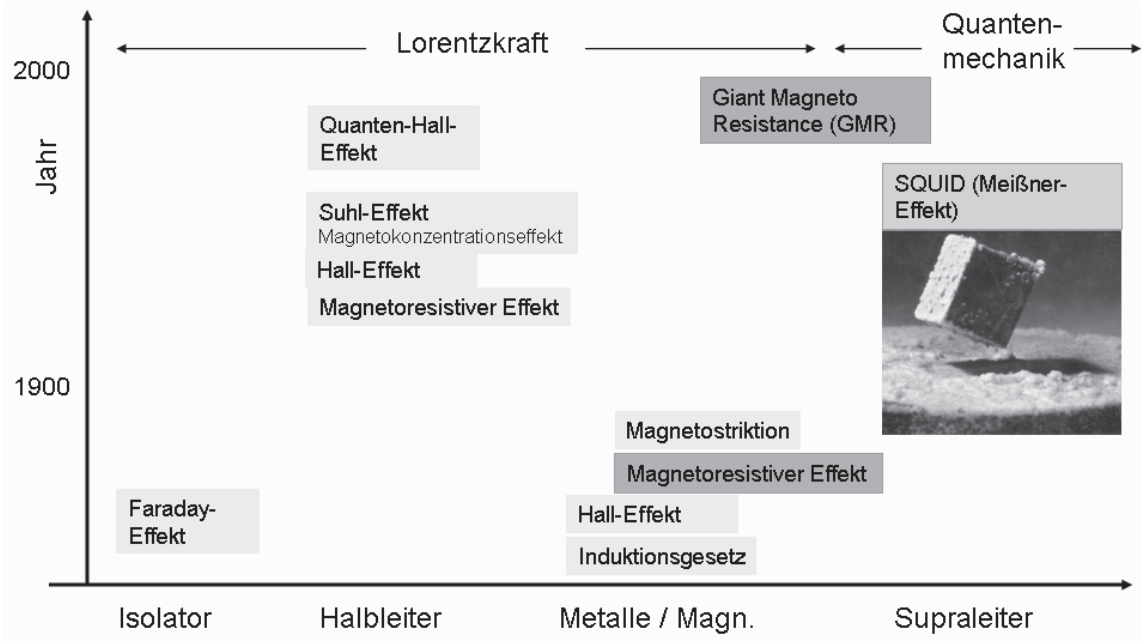


Bild 9.6: Magnetsensoren: Übersicht über Materialien, Effekte und grobe zeitliche Einteilung ihrer Entdeckung

Wie in Abschnitt 9.3 gezeigt, führt ein Magnetfeld zu einer Ablenkung der Ladungsträger in einem Leiter. In einer breiten, kurzen Probe ($l_0 \ll b_0$, Geometrie gemäß Bild 9.7) kann sich kein Hall-Feld aufbauen, so dass der Stromfluss in diesem Falle unter einem Winkel Θ_H gegen die Richtung des angelegten elektrischen Feldes erfolgt. Da die auf die Ladungsträger wirkende Lorentzkraft $\vec{F}_L = q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) = q\mu(\vec{E} \times \vec{B})$ und die elektrische Feldkraft $\vec{F}_E = q \cdot \vec{E}$ aufeinander senkrecht stehen, folgt für diesen *Hall-Winkel* Θ_H:

$$\tan \Theta_H = \frac{\left|\vec{F}_L\right|}{\left|\vec{F}_E\right|} = \frac{q\mu EB}{qE} = \mu B \tag{9.6}$$

Die Drehung der Stromdichtevektoren im Magnetfeld führt zu einer Verlängerung der Strompfade, was sich in einer Erhöhung des Probenwiderstandes bemerkbar macht. Unter Vernachlässigung von Randeffekten können die für den Stromfluss relevanten Größen bei angelegtem Magnetfeld aus Bild 9.7 abgeleitet werden:

$$l_\Theta = \frac{l_0}{\cos\Theta_H} \tag{9.7}$$

$$b_\Theta = b_0 \cos\Theta_H \tag{9.8}$$

Damit ergibt sich für den elektrischen Widerstand der Probe in Abhängigkeit vom Hall-Winkel

$$R(\Theta_H) = \rho \cdot \frac{l_\Theta}{b_\Theta d} = R_0 \cdot \frac{1}{\cos^2\Theta_H} = R_0 \cdot (1 + \tan^2\Theta_H) \tag{9.9}$$

(wobei R_0 der Widerstand ohne Magnetfeld ist). Unter Verwendung von (9.6) erhält man somit für den magnetfeldabhängigen Widerstand

$$R(B) = R_0 \cdot (1 + (\mu B)^2) \tag{9.10}$$

Für Werkstoffe mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist der Effekt stark ausgeprägt. Der Einfluss einer realen Probengeometrie wird in der Regel mit einem Geometriefaktor berücksichtigt [3].

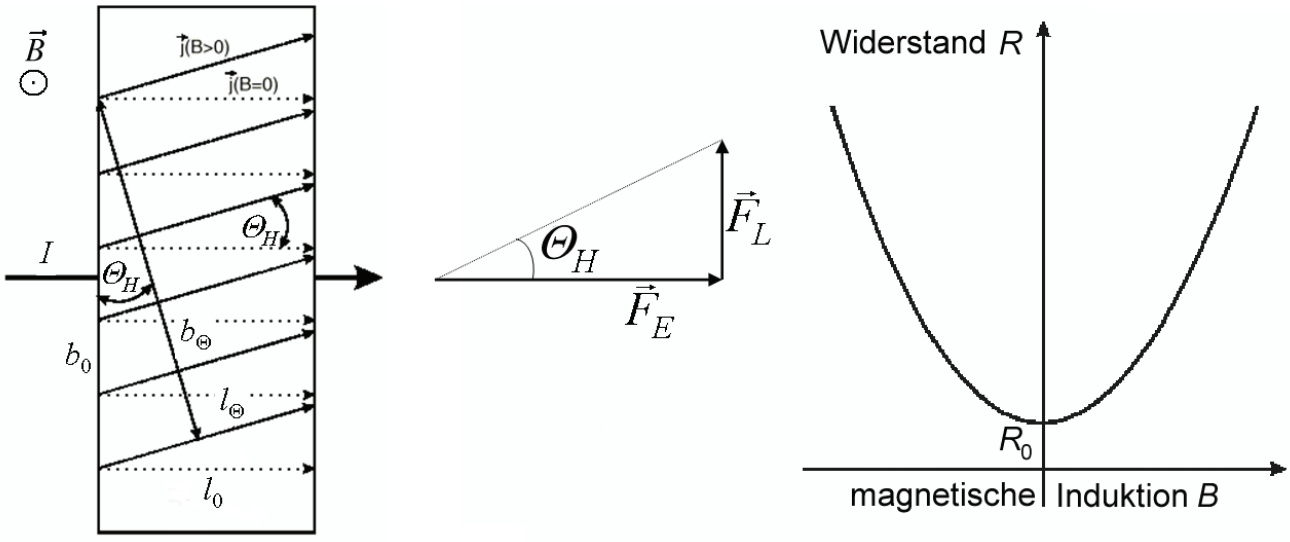


Bild 9.7: Geometrischer Magnetowiderstandseffekt (Gauß-Effekt): Widerstandsänderung in einer kurzen Probe ($l_0 << b_0$) aufgrund der Drehung der Stromdichtevektoren um den Hall-Winkel Θ_H durch die Lorentz-Kraft (links). Rechts der resultierende Widerstand als Funktion der magnetischen Induktion (nach [3])

Dieser geometrische Magnetowiderstandseffekt, der durch die Lorentz-Kraft hervorgerufen wird, ist auch als *Gauß-Effekt* bekannt. Entdeckt wurde er bereits 1857 von W. Thomson (dem späteren Lord Kelvin), der eine Widerstandszunahme einer Eisenprobe im Magnetfeld feststellte. Der Gauß-Effekt wird in *Feldplatten* eingesetzt. Diese magnetoresistiven Sensoren haben den Vorteil, dass sie – im Gegensatz zum Hall-Element – eine einfache

Zweipunktmessung ermöglichen. Ihre Funktionalität ist – ebenfalls im Gegensatz zum Hall-Element – am besten, wenn die Breite groß gegenüber der Länge ist. Um einen großen Effekt zu erhalten, muss man viele derartige Querstreifen mit hochleitfähigen Verbindungskanten in Serie schalten. In der Praxis bettet man dazu quer zur Stromflussrichtung hochleitfähige Nadeln ein (Bild 9.8). Eine große Empfindlichkeit wird nach Gl. (9.10) durch den Einsatz von Werkstoffen mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit erzielt, als günstigstes Material hat sich Indium-Antimonid (InSb) erwiesen, die Nadeln bestehen aus Nickel-Antimonid (NiSb). Der Widerstand erhöht sich anfänglich proportional zum Quadrat der Flußdichte (ab sehr hohen Werten (ca. 0,3 T) steigt er dann linear an). Der Effekt ist am stärksten, wenn das Feld senkrecht durch die Platte geht, die Widerstandsänderung hängt aber nicht von der Polarität des Magnetfeldes ab. Deshalb werden Feldplatten nicht für quantitative Feldmessungen verwendet, sondern eher als Positionsdetektoren usw. Sie werden meist in Differential-Brückenschaltungen betrieben, wodurch die starke Temperaturabhängigkeit ausgeglichen wird.

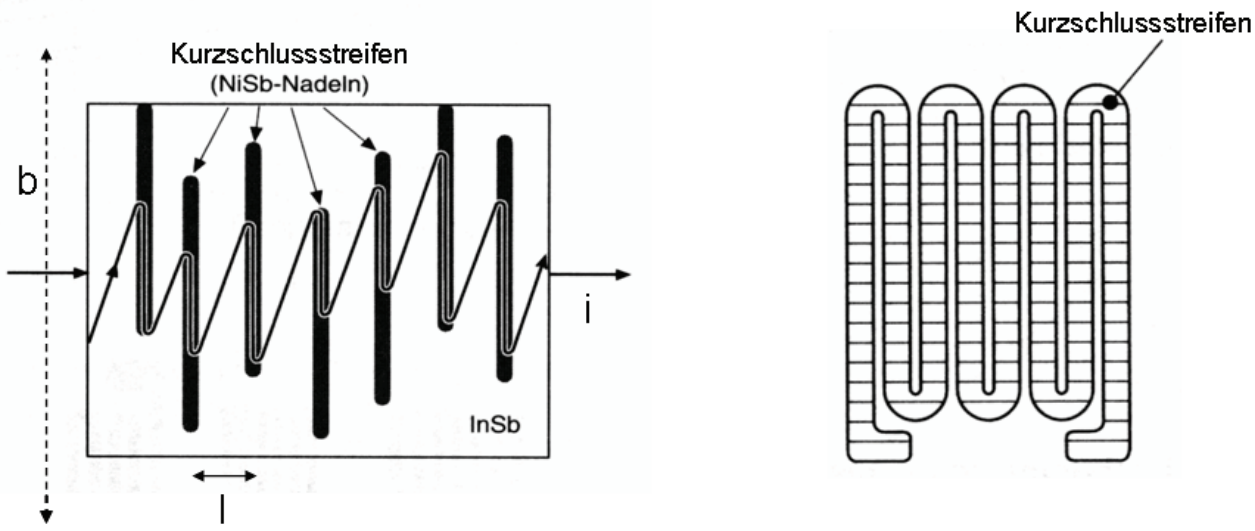


Bild 9.8: Stark vergrößerter Ausschnitt einer Feldplatte mit NiSb-Kurzschlussnadeln in einer InSb-Matrix (links), Halbleiterdünnschichten mit parallelen metallischen Leiterbahnen als Kurzschlussstreifen, in Mäanderform realisiert [2]

Neben diesem rein geometriebedingten Magnetowiderstandseffekt gibt es auch noch *werkstoffspezifische* magnetoresistive Effekte, die weiter unten behandelt werden (AMR, GMR).

9.6 Fluxgate-Sensor

Das Prinzip des Fluxgate- oder Sättigungskern-Sensors ist seit Jahrzehnten bekannt. Bislang waren solche Sensorsysteme allerdings sehr teuer wegen ihres komplexen Aufbaus mit sehr aufwändiger Auswerteelektronik. Sie blieben deshalb bisher immer Spezialanwendungen vorbehalten und erreichten nie einen Massenmarkt. Erfinder und ältester Hersteller war Prof. Dr. Friedrich Förster (1908-1999) aus Reutlingen, daher auch vielfach der Name „Förster-Sonde“.

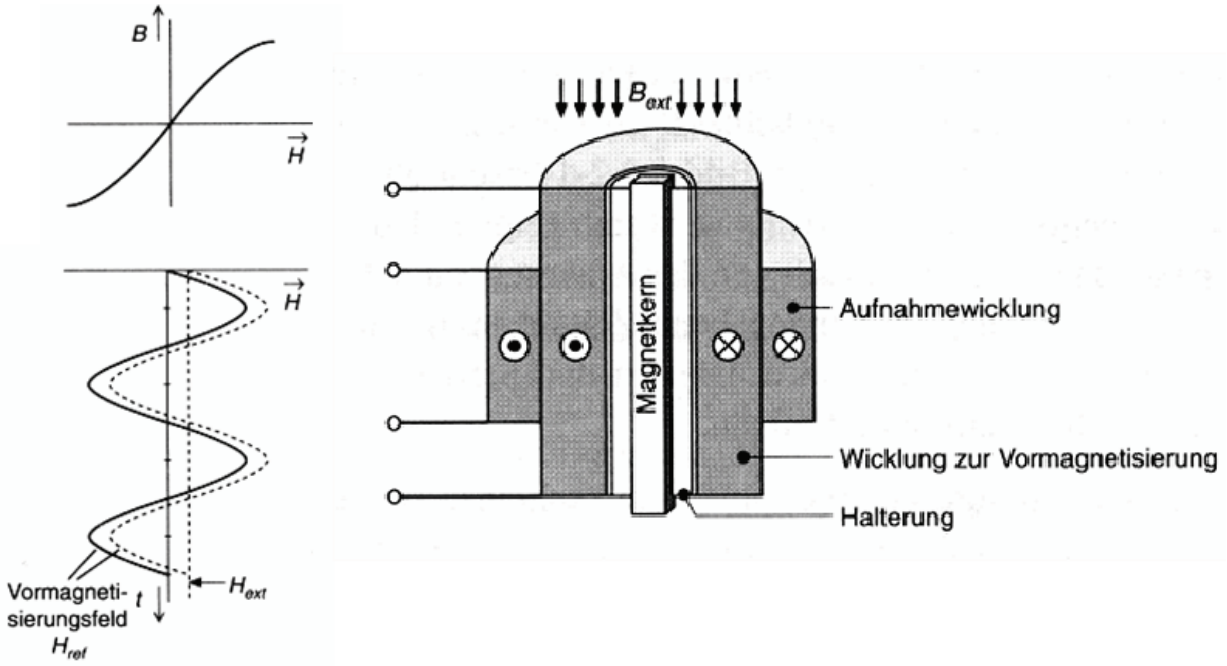


Bild 9.9: Prinzip des Fluxgate-Sensors: Eine große sinusförmige Wechselspannung betreibt den hochpermeablen Kern (Hysteresekennlinie links oben) im Sättigungsbetrieb. Ein externes Magnetfeld induziert dann Oberwellen in der Aufnahmewicklung [2]

Das Sensorelement besteht hier aus einem Kern aus weichmagnetischem Material hoher Permeabilität und einer um diesen herumgewickelten Drahtspule (Bild 9.9). Er wird wechselsinnig periodisch bis in die Sättigung magnetisiert. Eine zweite, äußere Spule (Aufnahmewicklung) wirkt als Induktionsspule und misst die resultierende Änderung der Induktionsflussdichte B im Kern. Die Signalform der induzierten Spannung hängt sehr empfindlich von der Anwesenheit äußerer Magnetfelder ab. Art und Stärke der Verzerrung lässt sich durch eine Oberwellenanalyse bestimmen. Ist kein äußeres Magnetfeld anwesend, dann wird die $B(H)$-Hystereseschleife exakt symmetrisch ausgesteuert. Hat die Feldstärke H einen Sinus- oder Dreiecks-Verlauf, dann wird die Kurve der daraus resultierenden Flussdichte B bei beiden Halbwellen gleichmäßig abgeplattet. Eine Fourieranalyse ergibt so, dass neben

der Grundfrequenz als Harmonische nur ungeradzahlige Vielfache von dieser im Spektrum enthalten sind. Durch ein äußeres Magnetfeld jedoch wird die $B(H)$-Kurve verschoben und asymmetrisch abgeplattet. Dadurch treten auch geradzahlige Oberwellen im Spektrum auf (Bild 9.10). Dies lässt sich auf elektronischem Wege auswerten.

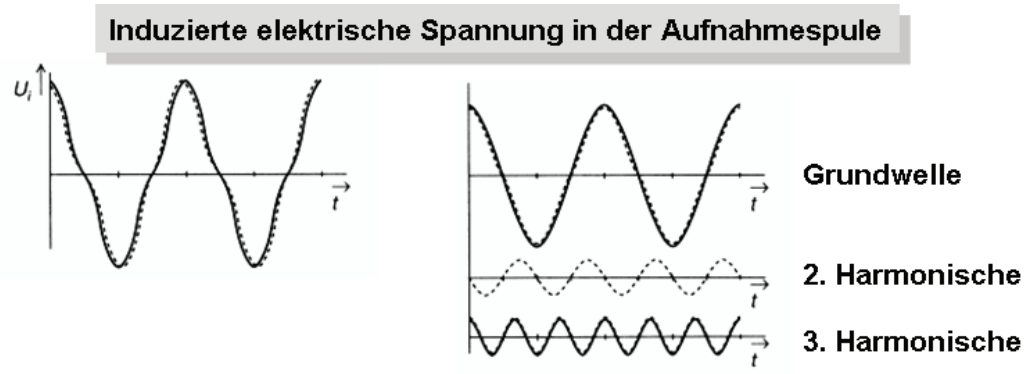


Bild 9.10: Oberwellenanalyse der elektrischen Spannung in der Aufnahmewicklung des Fluxgate-Sensors: Bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes tritt die zweite Harmonische (gestrichelt) auf [2]

Fluxgate-Sensoren weisen ein äußerst geringes Rauschen auf; sie bieten daher eine hohe Empfindlichkeit bis herab in den pT-Bereich. Wichtige Anwendungen sind die allgemeine Magnetfeldmessung, Untersuchungen des erdmagnetischen Feldes, vor allem Verformungen davon, was die Suche nach im Boden liegenden Metallteilen (Bomben-Blindgänger, Minen, Rohrleitungen usw.) ermöglicht, ferner auch die zerstörungsfreie Materialprüfung.

9.7 Wiegand-Sensor (Impulsdraht-Sensor)

Das Sensorelement ist hier ein Verbunddraht mit Kern und Hülle aus unterschiedlichen Materialien. Durch spezielle Werkstoffe und Bearbeitungsverfahren bildet sich in ihm nur eine einzige magnetische Domäne aus. In diesem Fall ist die Remanenz nur unwesentlich kleiner als die Sättigungsmagnetisierung (fast rechteckige Hysteresekurve) – erst wenn ein äußeres Magnetfeld die Koerzitivfeldstärke überschreitet, springt die Magnetisierung $\vec{M}$ (und damit auch die Flussdichte $\vec{B}$) spontan um und nimmt einen entgegengerichtet gleichen Betrag an. Parallel zum Draht liegt ein Dauermagnet, der die Aufgabe hat, die Abschlussbereiche des Drahtes magnetisch zu fixieren. Um das Ganze herum ist eine Spule gewickelt. Überschreitet das äußere Magnetfeld eine bestimmte Schaltfeldstärke (ca. 22 A/cm), dann magnetisiert sich der Kern schlagartig um. Dabei wird in der Spule ein Spannungsimpuls von einigen Volt Höhe und ca. 10 μs Dauer induziert. Damit ist der Sensor „entladen“; mit einem entge-

gengesetzt gepolten Rücksetzfeld kann er wieder in den Ausgangszustand zurückgebracht werden und ist danach für eine neue Impulsauslösung bereit.

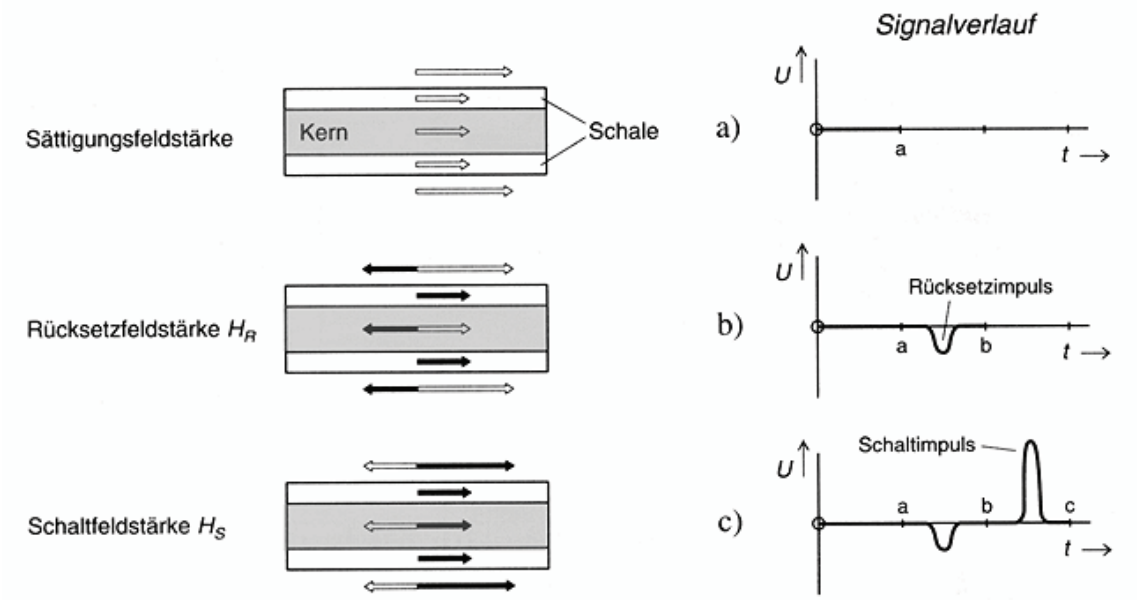


Bild 9.11: Wiegand-Effekt am Vicalloy-Draht (52Co-10V-Fe): Der weichmagnetische Drahtkern ist von einem magnetisch härteren Mantel umgeben, dem eine festgelegte Magnetisierungsrichtung eingeprägt ist. Diese Eigenschaften werden durch eine mechanische Behandlung des Drahtes (Tordieren und Drehen) eingestellt. Die Magnetisierung des Kerns hat zwei stabile Ausrichtungen: entlang und entgegengesetzt der äußeren Magnetisierungsrichtung. Rechts die Signalverläufe: a) Ausgangszustand (Drahtkern und -mantel haben identische Magnetisierungsrichtung), b) Magnetisierung des Kerns wird durch äußeres Magnetfeld umgepolt, c) Ausgangszustand wird durch ein entgegengesetzt gepoltes äußeres Magnetfeld wieder hergestellt: Die Richtungen des äußeren und des Mantel-Magnetfeldes stimmen überein; es ergibt sich ein großer Spannungspuls [2]

Diese Sensoren werden seit Jahren industriell hergestellt und eingesetzt, etwa für Drehzahl-, Winkel- oder Wegmessungen. Ein Vorteil liegt darin, dass sie keine Stromversorgung benötigen (Einsatz an unzugänglichen Stellen oder in Bereichen hoher elektrischer Spannungen). Das große Impulssignal lässt sich störungsfrei über große Strecken übertragen. Sie arbeiten berührungs- und verschleißfrei, ihr Ausgangssignal ist unabhängig von der Änderungsgeschwindigkeit des Magnetfeldes. Bei der Anwendung ist nur darauf zu achten, dass sie nach jeder Auslösung wieder zurückgesetzt werden. Praktische Ausführungen arbeiten bis zu einer Frequenz von 10 kHz. Ihr Temperaturbereich ist ausreichend groß (- 150 bis + 190 °C). Es gibt auch spezielle Kerne, die das Sprungverhalten auf beiden Seiten der Hystereseschleife zeigen. Nachteilig ist, dass sie empfindlich gegenüber Störfeldern sind, starke Drift besitzen und ihr Schaltverhalten von der Aussteuerung abhängt.

9.8 Ferromagnetischer magnetoresistiver Effekt (AMR)

In Abschnitt 9.5 wurde bereits ein magnetoresistiver Effekt behandelt, der allerdings eine rein geometrische Ursache hatte. Der im Folgenden betrachtete magnetoresistive Effekt ist werkstoffbedingt: Er beruht auf der Änderung des elektrischen Widerstandes bestimmter ferromagnetischer Legierungen[3] unter dem Einfluss eines externen magnetischen Feldes. Voraussetzung für den Effekt ist das Vorhandensein einer Anisotropie des spezifischen elektrischen Widerstandes (Bild 9.12) – man spricht deshalb auch vom *anisotropen magnetoresistiven* Effekt (AMR). In günstigen Fällen liegt die Widerstandsänderung bei einigen Prozent, was den AMR-Effekt für die Magnetfeldsensorik interessant macht[4]. Im Bereich der Computerfestplatten-Leseköpfe ist diese Technologie bereits etabliert. Im Bereich der Sensorik sind Magnetfeldmessungen im Pico-Tesla-Bereich möglich, Femto-Tesla werden für möglich gehalten; damit würden AMR-Sensoren so leistungsfähig, dass sie biomagnetische Felder messen können [41].

Die physikalische Ursache für den AMR ist eine unterschiedliche Verschiebung der Energieniveaus für Elektronen mit verschiedenen Spinorientierungen im Magnetfeld [40]. Die magnetische Widerstandsänderung hängt dabei stark von der relativen Orientierung zwischen dem Stromdichtevektor $\vec{j}$ und der Magnetisierungsrichtung $\vec{M}_S$ ab. In der Regel ist der Widerstand parallel zur Magnetisierungsrichtung größer als der senkrecht dazu.

Für eine einfache Ableitung des magnetoresistiven Effekts [3] betrachtet man die in Bild 9.13 dargestellte Geometrie. Bei Stromeinspeisung in eine Probe mit $l \gg b$ ergibt sich unter Vernachlässigung von Randeffekten ein Stromlinienverlauf in x-Richtung. Die Magnetisierung spanne mit der Stromflussrichtung den Winkel Θ auf. Damit gilt:

$$\vec{E} = \vec{E}_p \cdot \cos\Theta + \vec{E}_s \cdot \sin\Theta \tag{9.11}$$

$$\vec{j} = \vec{j}_p \cdot \cos\Theta + \vec{j}_s \cdot \sin\Theta \tag{9.12}$$

wobei $\vec{E}_p = \rho_p \cdot \vec{j}_p$ bzw. $\vec{E}_s = \rho_s \cdot \vec{j}_s$ gilt. In (9.11) und (9.12) eingesetzt, folgt nach kurzer Rechnung:

$$\vec{E}(\Theta) = \vec{j} \cdot \rho_s \cdot \left(1 + \frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_s} \cdot \cos^2\Theta\right) \tag{9.13}$$

[3] Geeignete Materialien bestehen aus binären und ternären Legierungen aus Ni, Fe und Co, typischerweise insbesondere Permalloy, eine Legierung aus ca. 80 % Nickel und ca. 20 % Eisen.

[4] In jüngster Zeit kamen u. a. noch der sogenannte „gigantische“ und der „kolossale“ Magnetowiderstandseffekt (GMR bzw. CMR) hinzu – der GMR wird im folgenden Abschnitt behandelt.

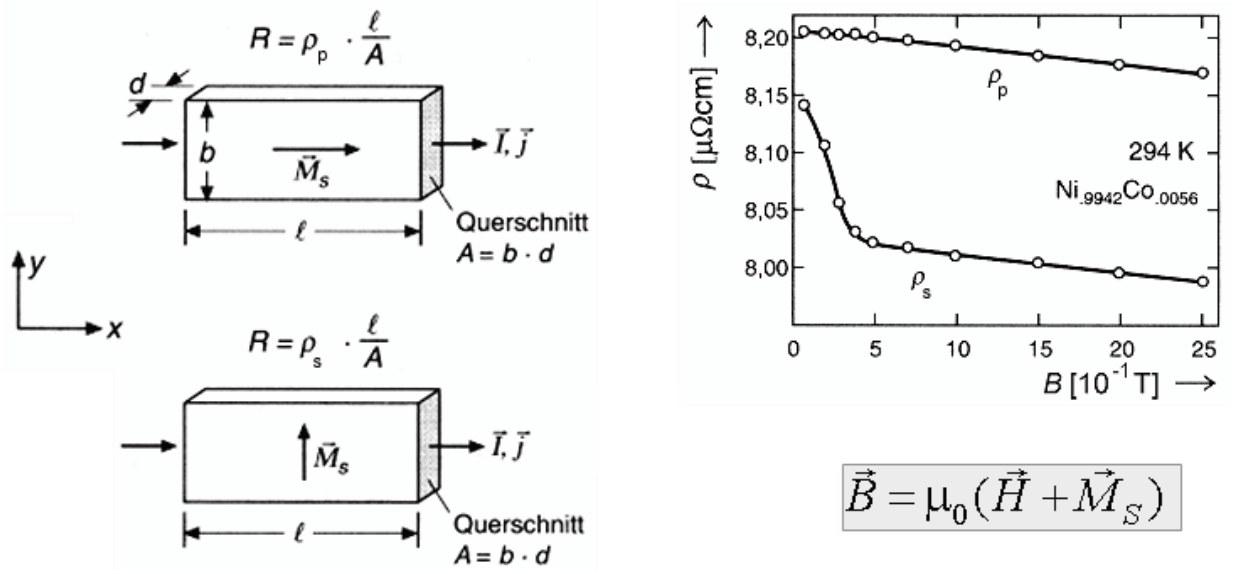


Bild 9.12: Anisotroper Magnetowiderstandseffekt: Longitudinaler (ρ_p) und transversaler spezifischer Widerstand (ρ_s) (Bild links) des Materials unterscheiden sich. Rechts die Abhängigkeit bei Raumtemperatur von der Größe des angelegten äußeren Magnetfelds (bis hin zu extrem hohen Feldstärken) im Falle einer Ni-Co-Legierung. $\vec{M}_S$ ist die Sättigungsmagnetisierung [2]

Der Quotient $\frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_s}$ ist in den meisten Fällen positiv und kann bis zu mehreren Prozent betragen. Über das Ohmsche Gesetz ergibt sich aus (9.13) sofort der Widerstand R in Abhängigkeit vom Winkel Θ:

$$R(\Theta) = \frac{l}{b \cdot d} \cdot \rho_s + \frac{l}{b \cdot d} \cdot (\rho_p - \rho_s) \cdot \cos^2 \Theta \tag{9.14}$$

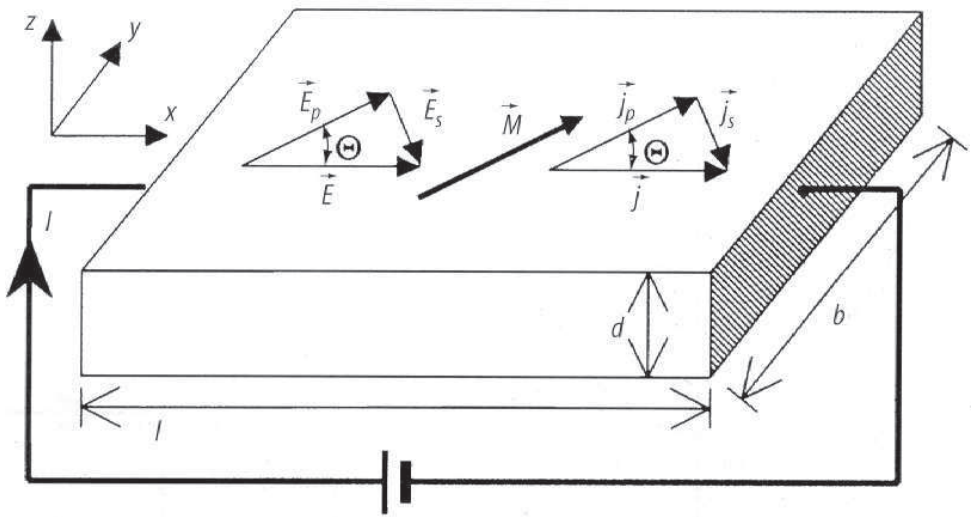


Bild 9.13: Schematische Darstellung der senkrecht und parallel zur Magnetisierung $\vec{M}$ vektoriell aufgelösten elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ und Stromdichte $\vec{j}$ [3]

Erzeugt man im Werkstoff eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung (Formanisotropie), so lassen sich die anisotropen magnetischen Eigenschaften dieses Materials beschreiben durch magnetisch „leichte“ und „harte“ Achsen (s. Hysteresekurven in Bild 9.14). Die Magnetisierung entlang der magnetisch leichten Achsen ist energetisch günstiger. Es gibt verschiedene Ursachen für diese Anisotropie, z. B. eine durch die Form (Probengeometrie) bedingte oder durch Spin-Orbit-Wechselwirkung (Kristallstruktur) [46].

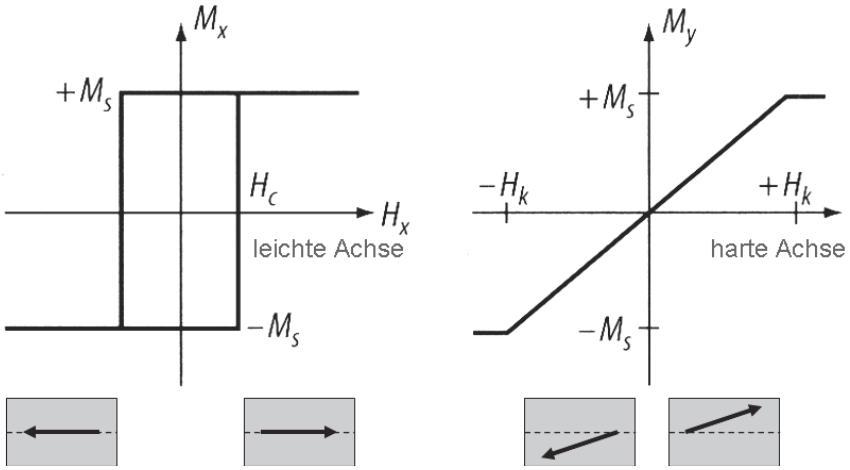


Bild 9.14: Magnetisierung als Funktion der äußeren Feldstärke. H_k ist die Anisotropiefeldstärke (diese hängt wesentlich von den Herstellungsbedingungen ab), H_c die Koerzitivfeldstärke [3]

Entlang der magnetisch harten Achse gilt (vgl. Bild 9.14) $M_y(H_y) = H_y \cdot M_s/H_k$ für $H_y < H_k$. Zeigt nun das äußere Magnetfeld in y-Richtung, also in die Richtung, in die auch die magnetisch harte Achse des Materials zeigt, so folgt nach Bild 9.15 (unter Vernachlässigung von Randeffekten) $M_y = M_s \cdot \sin\Theta$. Die letzten beiden Beziehungen miteinander verknüpft, ergibt sich $\frac{H_y}{H_k} = \sin\Theta$ für $H_y < H_k$ oder, nach Umformung,

$$1 - \left(\frac{H_y}{H_k}\right)^2 = \cos^2\Theta \tag{9.15}$$

für Feldstärken $H_y < H_k$. Setzt man diese Gleichung in (9.14) ein, so erhält man

$$R(H_y) = \frac{l}{b \cdot d} \cdot \rho_s + \frac{l}{b \cdot d} \cdot (\rho_p - \rho_s) \cdot \left[1 - \left(\frac{H_y}{H_k}\right)^2\right] \tag{9.16}$$

für Feldstärken $H_y < H_k$ bzw.

$$R = \frac{l}{b \cdot d} \cdot \rho_s \tag{9.17}$$

für Feldstärken $H_y > H_k$. Diese quadratische Abhängigkeit des Probenwiderstands vom Magnetfeld ist in Bild 9.16 links skizziert. Nachteilig für eine Sensoranwendung ist dabei

einerseits die Nichtlinearität der Kennlinie, zum anderen aber auch die Unmöglichkeit, das Vorzeichen der magnetischen Feldstärke zu detektieren. Eine Linearisierung ist möglich, wenn $\vec{M}$ und $\vec{j}$ ohne externes Feld einen Winkel von $45°$ bilden. Diese erforderliche Drehung wird durch Aufbringen von um $45°$ zur x-Achse verlaufenden Metallelektroden („Barber Poles“) erreicht (Bild 9.16 rechts). Die auf diese Weise linearisierte Kennlinie ist im Bild links als durchgezogene Kurve dargestellt.

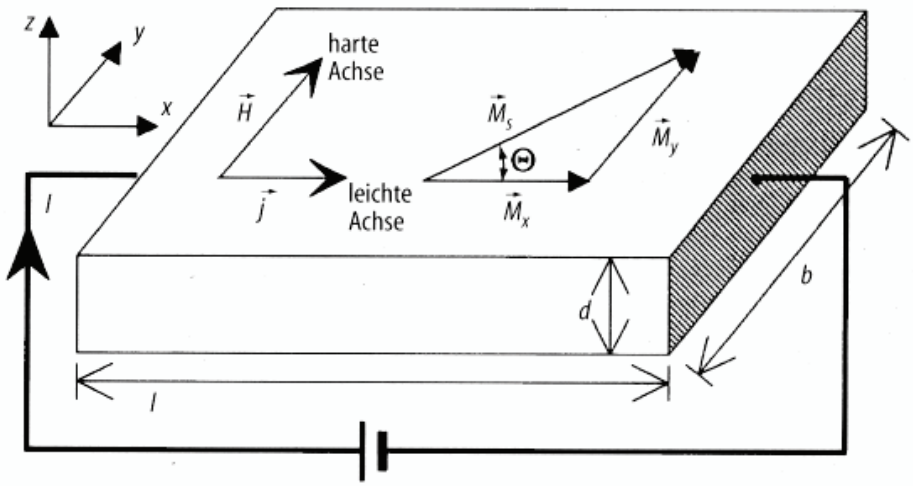


Bild 9.15: Zuordnung der magnetischen Eigenschaften bei einem AMR-Widerstand [3]

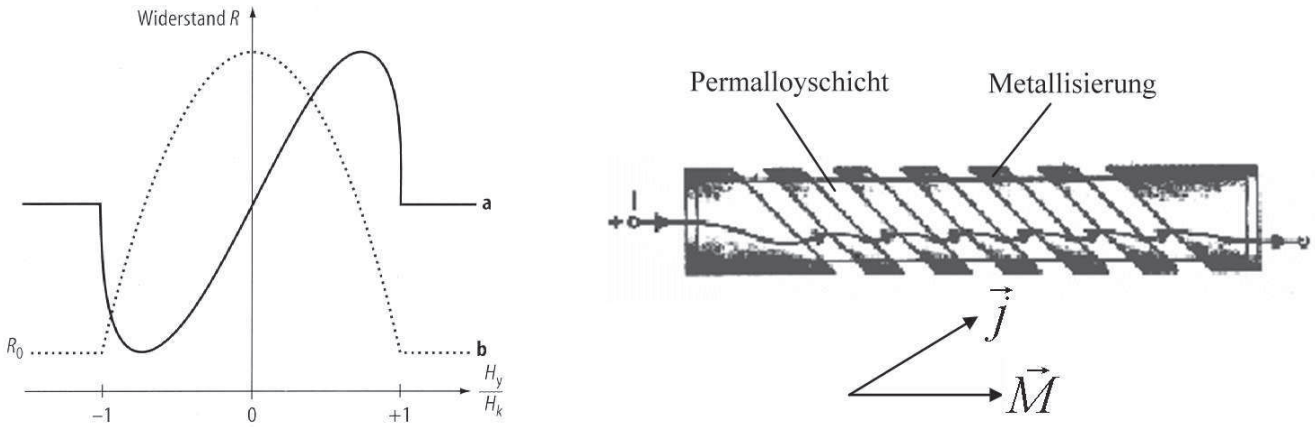


Bild 9.16: Widerstand eines magnetoresistiven Sensors in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. $R(H)$-Kennlinie (links): (a) nichtlinearisierte Kennlinie, (b) mit „Barber Poles“ linearisierte Kennlinie [3]. Die Barber-Pole-Struktur (rechts) besteht aus schräg angebrachten, hochleitfähigen Metallstreifen über der magnetoresistiven Permalloy-Schicht [45]

AMR-Sensoren werden aus Dünnschichten einer geeigneten Legierung hergestellt, die in eine rechteckige Form gebracht werden, wobei während des Fertigungsprozesses dem Material eine magnetische Vorzugsrichtung in Längsrichtung des Streifens gegeben wird. Die

Elektroden werden so angebracht, dass der Stromfluss entlang der magnetisch leichten Achse verläuft.
Die Anwendungen sind überaus vielfältig und lassen sich grob in zwei Klassen einteilen:

- Schwachfeldmessungen ($H \ll M_s$, z. B. Magnetfeldmessungen, Stromsensoren): Die Empfindlichkeit dieser Sensoren reicht aus, um das Feld der Erde zu vermessen (elektronischer Kompass)
- Messungen im Sättigungsbetrieb ($H > M_s$): Die Widerstandsänderung hängt dann nur noch vom Winkel zwischen Feldrichtung und Sensor ab; dieser Effekt wird vielfach zur Winkelmessung oder für Drehzahlsensoren genutzt.

9.9 Giant Magneto Resistance (GMR-Effekt)

Die Beherrschung von Schichtdicken magnetischer Materialien bis hinein in den Nanometerbereich hat zur Entdeckung einer völlig neuen Klasse von Magnetowiderstandseffekten geführt (Bild 9.17 und Bild 9.18). 1988 fanden Grünberg und Fert einen neuen Effekt, der wegen seiner im Vergleich zum AMR „gigantischen“ Größe als gigantischer Magnetowiderstandseffekt (GMR: Giant Magneto Resistance) bezeichnet wird.
In seiner einfachsten Form wird der GMR-Effekt in einem System gefunden, welches aus zwei magnetischen Schichten besteht, unterbrochen von einer nichtmagnetischen Zwischenschicht: Zwischen zwei Fe-Schichten, die mittels einer dünnen Cr-Zwischenschicht voneinander getrennt sind, tritt eine antiferromagnetische Kopplung auf (IEC: interlayer exchange coupling). Ohne äußeres Magnetfeld ist die Magnetisierung der beiden Fe-Schichten antiparallel orientiert. Durch ein äußeres Magnetfeld, das größer als die antiferromagnetische Kopplungsstärke ist, wird die antiferromagnetische Orientierung der Fe-Schichten aufgebrochen und die Magnetisierung beider Fe-Schichten parallel zueinander ausgerichtet. Dabei ändert sich der Widerstand der Schichtstruktur drastisch (Bild 9.19). Der bei verschwindendem Magnetfeld hohe Widerstand R wird mit zunehmendem Feld verringert, da dieses die ursprünglich antiparallelen Magnetisierungen der gekoppelten Fe-Schichten parallel ausrichtet. Die maximale durch ein äußeres Magnetfeld ausgelöste relative Widerstandsänderung in einem einfachen Sandwich beträgt 6 bis 8 $\%$. Gegenüber dem AMR-Effekt ist dies etwa eine Verdoppelung. Hinzu kommt, daß der GMR-Effekt ganz wesentlich dadurch vergrößert werden kann, indem man von einem Sandwich zu einer Vielfachschicht (viele dünne Schichten, wenige Nanometer dick, aus abwechselnd ferro- und unmagnetischem Material) übergeht. Die technologisch besser beherrschbaren Co/Cu-Vielfachschichten (Bild 9.20) zeigen bei Raumtemperatur eine Widerstandsänderung von 20 ... 50 $\%$.

Effekt **Parameter**	**AMR**	**GMR**	**TMR**	**CMR**	**GMI**
Größe des Magnetowiderstandseffektes: Relative Widerstandsänderung $\Delta R / R$ [%]	3 bis 4	6 bis 8 im Sandwich, bis 100 in Vielfachschicht, bis 20 in granularen Medien bei Raumtemperatur, 200 bei tiefen Temperaturen	bis 20 bei Raumtemperatur im Sandwich, bis 8 in granularen Medien	200 bis 400 bei Raumtemperatur, bis 10^8 bei tiefen Temperaturen	$\Delta Z / Z$ bis 360
Sensitivität $S = \Delta R / R / \Delta H$ [% / Oe]	1 bis 2 bei kleinen Feldern	Sandwich: typisch 0,01 bei mittleren Feldern, Vielfachschichten: bis 3 in kleinen Feldern, granulare Medien: bis 0,01 bei hohen Feldern, quasigranulare Medien: bis 1 bei kleinen Feldern.	bis 1,5 kleinen Feldern	0.001 bei hohen Feldern	$\Delta Z / Z / \Delta H$ 10 bis 30 bei kleinen bis mittleren Feldern
physikalisches **Wirkprinzip**	anisotroper Streuquerschnitt im Volumen	spinabhängige Streuung, Grenzflächeneffekt	Spinabhängiges Tunneln durch Isolatorschicht	Phasenübergang, intrinsische Festkörpereigenschaft	Impedanz in zweiter Ordnung abhängig von Permeabilität
entdeckt	1857	1988 bei Schichtsystemen, 1992 bei granularen Medien	1994	1967 bei tiefen Temperaturen, 1993 bei Raumtemperatur	1992
erste technische **Anwendungen**	erste Vorschläge 1971, in Leseköpfen seit 1990	erste Vorschläge 1995 für Schichtsysteme, erster Sensor 1996, granulare Medien bisher nicht	erste Vorschläge 1995	bisher nicht	erste Vorschläge 1995

Bild 9.17: Übersicht über die verschiedenen Magnetowiderstandseffekte (außer dem Gaußeffekt) [41]: Den verschiedenen Typen liegen jeweils unterschiedliche physikalische Wirkprinzipien zugrunde. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Werte auf Raumtemperatur. AMR: Anisotroper Magnetowiderstand, GMR: Riesenmagnetowiderstand in Schichtsystemen und granularen Medien, CMR: Kolossaler Magnetowiderstand, TMR: Tunnelmagnetowiderstand bzw. Spinabhängiges Tunneln, GMI: Riesenmagnetoimpedanz

Als ein hauptverantwortlicher Mechanismus (neben weiteren möglichen[5]) für den GMR-Effekt gilt die spinabhängige Streuung [47]: In Anwesenheit eines Magnetfelds lässt sich der Gesamtstrom beschreiben als aus zwei Komponenten zusammengesetzt: die eine mit Elektronenspin parallel zur Magnetisierung („spin up“), die andere antiparallel („spin down“),

[5]Zwar ist die Deutung des GMR noch umstritten, jedoch kann als akzeptiert gelten, dass es sich dabei um ein Grenzflächenphänomen handelt und nicht um eine Eigenschaft des dreidimensionalen Festkörpers.

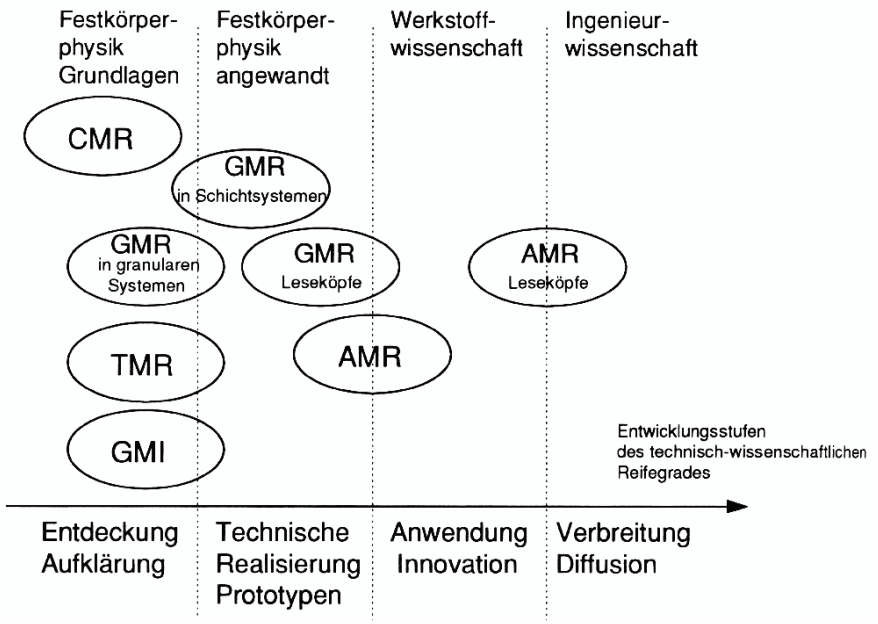


Bild 9.18: Übersicht über den Entwicklungsgrad der verschiedenen magnetoresistiven Effekte, Stand 1997 [41]. Erklärung der Abkürzungen in Bild 9.17

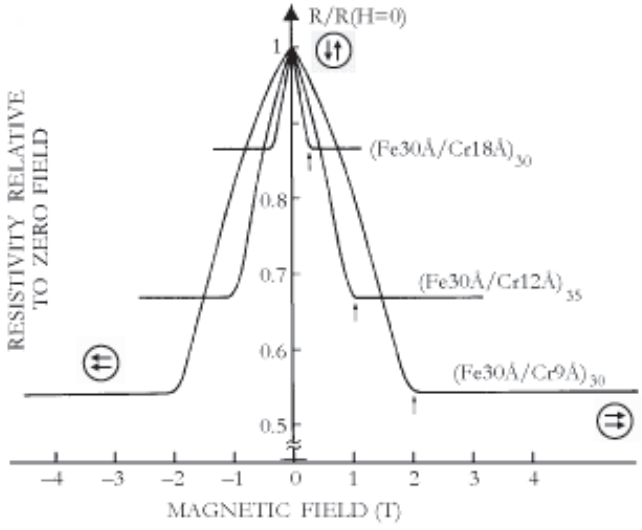


Bild 9.19: GMR-Effekt in drei verschiedenen Fe/Cr-Schichtsystemen (z. B. (Fe 30 Å/Cr 12 Å)35: eine Struktur aus 35 Sandwichlagen mit 30-Å-Eisen- und 12-Å-Chromschichten): Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Nach [47]

vgl. Bild 9.21. Der elektrische Widerstand hängt von den Streuraten der Elektronen ab. Wenn diese für Spin-up- und für Spin-down-Elektronen verschieden sind, dann haben die beiden Stromkomponenten verschiedene Widerstände („two-current model“ nach N. Mott): Für parallele Magnetisierungen der magnetischen Schichten (Bild 9.21 links) besteht für die Hälfte des Stroms praktisch ein „Kurzschluss“; der Widerstand ist somit deutlich verringert gegenüber dem Fall einer antiparallelen Ausrichtung der Magnetisierungen (Bild 9.21 rechts).

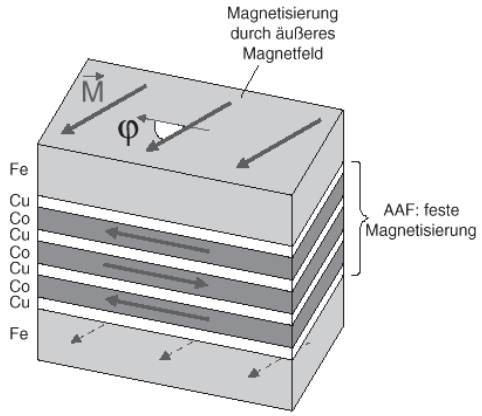


Bild 9.20: Schichtenaufbau aus alternierenden Kupfer- und Kobalt-Lagen (Deckschichten aus Eisen) für GMR-Effekt: Die Schichtentrennung ist so dünn, dass sich die Kobaltlagen zu einem künstlichen Antiferromagneten (AAF: artificial antiferromagnet) koppeln (Quelle: Infineon)

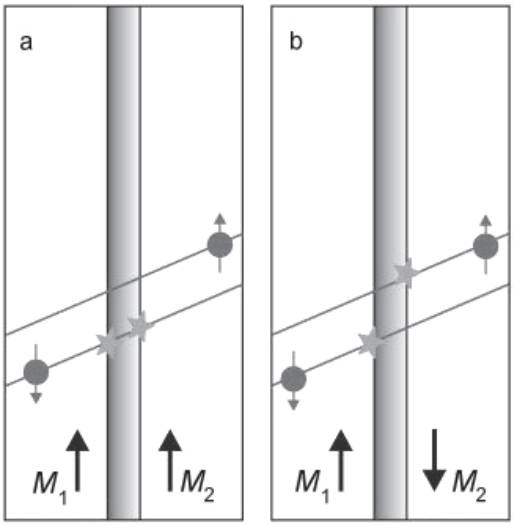


Bild 9.21: Spinabhängige Streuung der Elektronen in GMR-aktiven Schichten [47]: Gezeigt ist der Querschnitt durch eine Struktur aus zwei ferromagnetischen Lagen mit Magnetisierungen M_1 bzw. M_2, getrennt durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht (dunkel). Der Nettostromfluss verläuft von unten nach oben, aber die Leitungselektronen (Spinrichtung durch Pfeile gekennzeichnet) driften zufällig in und zwischen den Schichten. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass nur Elektronen mit zur Magnetisierungsrichtung antiparallelem Spin gestreut werden. (Diese vereinfachende Betrachtung dient lediglich der qualitativen Beschreibung des Mechanismus. Welche Elektronen tatsächlich stärker gestreut werden, ist eine recht komplizierte Fragestellung.) a) Sind M_1 und M_2 parallel, so werden Spin-down-Elektronen gestreut, während Spin-up-Elektronen sich frei bewegen können („Kurzschluss“), b) sind M_1 und M_2 antiparallel, werden sowohl Spin-down- als auch Spin-up-Elektronen gestreut

Optimierte GMR-Schichtsysteme bekommen eine wachsende technische Bedeutung und werden bereits in Festplatten-Leseköpfen eingesetzt. Die durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufene Widerstandsänderung eröffnete ganz neue Möglichkeiten im Bereich der Sensorik (die ersten GMR-Sensoren wurden bereits 1994 entwickelt), z. B. als „Proximity-Sensor“ für Positions- und Drehzahlmessungen, als Magnetfeld- oder als Stromsensor.

Literaturverzeichnis

[1] E. Ivers-Tiffée, W. v. Münch, Werkstoffe der Elektrotechnik, Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag, 10. Aufl. 2007

[2] H. Schaumburg, Sensoren, Stuttgart: B.G. Teubner, 1992

[3] H.-R. Tränkler, E. Obermeier (Hrsg.), Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998

[4] J. Fraden, Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, New York: Springer-Verlag, 3rd ed. 2004

[5] T. G. Nenov, S. P. Yordanov, Ceramic Sensors: Technology and Applications, Lancaster: Technomic Publ., 1996

[6] K. W. Bonfig, Temperatursensoren: Prinzipien und Applikationen, Renningen-Malmsheim: expert-Verlag, 1995

[7] F. Herrmann, Physik III: Thermodynamik, Vorlesungsskript Abteilung für Didaktik der Physik, Universität Karlsruhe (TH), 1997

[8] Heraeus Sensor-Nite GmbH, Kleinostheim, Prospekt zu Platintemperatursensoren, o.J.

[9] A. Hecht, Elektrokeramik, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1976

[10] H. J. Oel, Keramik, Vorlesungsskript Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen, 1990

[11] K. H. Härdtl, Sensoren, Vorlesungsskript Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH), 1997

[12] Infineon Technologies AG Datasheet KT and KTY Series (1.7.2000), http://www.infineon.com/cmc_upload/0/000/012/047/kt_10_.pdf (Download 13.10.03)

[13] R. Kleger, Sensorik für Praktiker, Berlin: VDE-Verlag, 1998

[14] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, Sensors: Thermal Sensors volume 4, Weinheim: VCH, 1990

[15] K.-H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994

[16] F. Kauffmann, Miniaturisierbare Ionen- und Biosensoren mit Langmuir-Blodgett-Membranen auf Silizium, Aachen: Shaker Verlag, 1996

[17] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, Sensors: Chemical and Biochemical Sensors Part I, volume 2, Weinheim: VCH, 1991

[18] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, Sensors: Chemical and Biochemical Sensors Part II, volume 2, Weinheim: VCH, 1991

[19] G. W. Schanz, Sensoren – Fühler der Messtechnik, Heidelberg: Dr. Alfred Hüthig Verlag, 1986

[20] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo: VCH, 1993

[21] F. Scheller, F. Schubert, Biosensoren, Basel: Birkhäuser Verlag, 1989

[22] Elektrophorese, http://www.uni-stuttgart.de/bio/biophysik/kleinerkurs/ephorese.html (9.9.2001)

[23] R. Blaich, Analytische Elektrophoreseverfahren, Stuttgart: Thieme, 1978

[24] H. Schaumburg (Hrsg.), Sensoranwendungen, Stuttgart: B.G. Teubner, 1995

[25] Die Lambda-Sonde: Entwicklung eines Bauelements, Vorlesungsskript Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH), 2001

[26] Brennstoffzellen und Batterien, Vorlesungsskript Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH), 2003

[27] N. Kato, K. Nakagaki, N. Ina, Thick Film ZrO_2 NO_x Sensor, SAE Technical Paper Series 960334

[28] S. M. Sze (ed.), Semiconductor Sensors, New York: John Wiley & Sons, 1994

[29] O. Strobel, Lichtwellenleiter-Übertragungs- und Sensortechnik, Technische Akademie Wuppertal, Berlin und Offenbach: vde-verlag, 1992

[30] E. Udd (ed.), Fiber Optic Smart Structures, New York: John Wiley & Sons, 1995

[31] H.-P. Hubmann, Lichtwellenleiter-Praxis: Einführung, praktische Anwendung, Messtechnik, München: Franzis-Verlag, 1992

[32] H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse, Sensors Update, volume 1: Sensor Technology – Applications – Markets, Weinheim: VCH, 1996

[33] GESO mbH, Faseroptische Dehnungsmesstechnik, http://www.geso-jena.de/de/messtechnik/dehnungsmesstechnik.htm (22.01.2002)

[34] M. v. Ardenne, G. Musiol, S. Reball (Hrsg.), Effekte der Physik und ihre Anwendungen, Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch, 2. Aufl. 1997

[35] GESO mbH, Faseroptische Temperaturmesstechnik, http://www.geso-jena.de/de/messtechnik/temperaturmesstechnik.htm (22.01.2002)

[36] Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, AG Evaneszent-Feld-Sensoren/NIR-Spektroskopie, http://www-ifia.fzk.de/IFIA_Webseiten/Webseiten_Buerk/SPMEEFANIRbook.htm (April 2002)

[37] Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, AG Evaneszent-Feld-Sensoren/NIR-Spektroskopie, http://www-ifia.fzk.de/IFIA_Webseiten/Webseiten_Buerk/EFASSYSDEU.htm (April 2002)

[38] Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, AG Evaneszent-Feld-Sensoren/NIR-Spektroskopie, http://www-ifia.fzk.de/IFIA_Webseiten/Webseiten_Buerk/OTDR-EFADEU.htm (April 2002)

[39] Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, AG Evaneszent-Feld-Sensoren/NIR-Spektroskopie, http://www-ifia.fzk.de/IFIA_Webseiten/Webseiten_Buerk/oasedeu3.htm (April 2002)

[40] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, Sensors: a comprehensive survey. Vol. 5: Magnetic Sensors, ed. by R. Boll and K. J. Overshott, Weinheim: VCH, 1989

[41] S. Mengel, Technologiefrüherkennung. Technologieanalyse Magnetismus Band 2: XMR-Technologien, VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Düsseldorf 1997

[42] KAMINA Homepage, Forschungszentrum Karlsruhe, http://www-ifia.fzk.de/IFIA_Webseiten/Webseiten_Goschnick/Webseiten_Goschnick_Kamina/Default_Ger.htm (November 2004)

[43] W. Menesklou, H.-J. Schreiner, K. H. Härdtl, E. Ivers-Tiffée, High temperature oxygen sensors based on doped $SrTiO_3$, *Sensors and Actuators* **B 59** (1999), 184-189

[44] F. A. Kröger, H. J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: F. Seitz, D. Turnbull (eds.), Solid State Physics, Vol. 3, New York: Academic Press, 1956, 307-435

[45] H. Lemme, Magnetfeld-Sensoren – vielseitige Helfer, *Elektronik* **47**(3) (1998), 40-50

[46] D. E. Bürgler, P. A. Grünberg, Magnetoelectronics – Magnetism and Magnetotransport in Layered Structures, in: R. Waser (ed.), Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronic Materials and Novel Devices, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003

[47] P. Grünberg, Layered Magnetic Structures: History, Highlights, Applications, *Physics Today* **54** (5) (2001), 31-38