

Olaf Schulz

**Bestimmung physikalischer und technischer
Randbedingungen zur Umsetzung eines
photoakustischen Gassensors in der
Mikrosystemtechnik**

**Bestimmung physikalischer und
technischer Randbedingungen zur
Umsetzung eines photoakustischen
Gassensors in der Mikrosystemtechnik**

Von Olaf Schulz



Universitätsverlag Ilmenau
2008

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät Maschinenbau als Dissertation vorgelegen	
Tag der Einreichung:	1. Oktober 2006
1. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Heinrich Kern, TU Ilmenau
2. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Wurmus, TU Ilmenau
3. Gutachter:	Dr. rer.nat. Gerhard Müller, EADS, München
Tag der Verteidigung:	26. November 2007

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

Herstellung und Auslieferung

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

www.mv-verlag.de

ISBN 978-3-939473-30-5 (Druckausgabe)

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2007000311

Abstract

Within this thesis, the limiting physical and technical conditions for the miniaturisation of novel photo acoustic gas detectors have been investigated.

Well in advance to the previous work in the field of miniaturised photo acoustic gas detectors, this thesis provides a complex mathematical model that considers physical, technical and environmental conditions as dedicated parameters. The model has been developed both in the time and frequency domain. It combines the two traditional modelling approaches of a rate-equation based time-domain investigation for non-resonant detectors and the wave-equation based frequency-domain considerations for photo acoustic resonators. The equality of this approach to existing models has been verified. As an advance to existing models however, the parameter approach allows to investigate the relations and dependencies of all these parameters against each other over broad variation ranges. Based on this advanced model, complete system simulations and behaviour studies become possible.

While in the existing work on photo acoustics only single gases have been considered, this thesis investigates the impact of interactions between different types of molecules and introduces this as a parameter into the theoretical model. Both theoretical and experimental evaluations prove that the effects studied in such gas mixtures can be used to improve the sensitivity and selectivity of novel photo acoustics gas detectors.

It has been shown, that using modern technology and processes known from micro system engineering, the design of reliable and high performing gas detectors is possible. The concepts introduced, developed and realised in this work already take into account the demands of low-cost, high volume manufacturing and potential applications. Finally, an integrated sensor concept based on both advanced photo acoustic detectors and micro machined infrared emitters has been introduced and investigated. The improved performance of this sensor concept compared to state-of-the-art technology has been verified.

Chapter one of this work summarises the current state of photo acoustic technology not only for gas sensing applications but also in the fields of fluid and solid state analysis. In a second step, competitive infrared radiation based detection concepts are described and summarised.

In chapter two, the novel parametrical mathematical model is derived and evaluated against existing models.

The first part of chapter three introduces a laboratory experimental setup to investigate and verify the derived mathematical model in parametric studies. In the second part of chapter three, more sophisticated parameter dependencies are investigated by a combined approach of system simulations and tests. A dedicated approach to derive characteristic detector parameters such as Sensitivity, Noise Equivalent Power and Detectivity is developed here as well.

Based on these considerations and investigations, boundary conditions for advanced photo acoustic detectors and related components are derived in the first two sections of chapter four. In the last section of chapter four, novel photo acoustic detectors are developed, realised and characterised. Finally, an integrated sensor concept is introduced, realised and evaluated as it has been shown in this work that the final gas sensitivity of a detector is strongly depending on the sensor concept and design.

In the final chapter five, both the detector and sensor performance is compared to state-of-the-art detectors and sensors as summarised in chapter one. Possible improvements on the introduced concepts and possible applications provide a view into the future of photo acoustic gas detection.

Kurzzusammenfassung

In dieser Dissertation werden physikalische und technische Grenzwerte für die Miniaturisierung neuartiger photoakustischer Gassensoren untersucht.

In Erweiterung zu existierenden Arbeiten auf dem Gebiet miniaturisierter photoakustischer Gasdetektoren wird hier ein komplexes mathematisches Modell entwickelt, welches physikalische, technische und Umweltbedingungen als spezifische Parameter berücksichtigt. Das Modell berücksichtigt sowohl den Zeit- als auch Frequenzbereich. Es kombiniert die zwei traditionellen Modellierungsansätze der ratengleichgewichtsbasierten Zeitbereichsuntersuchung nichtresonanter akustischer Systeme und wellengleichungsbasierten Frequenzbereichsanalyse akustischer Resonatoren. Die Äquivalenz dieser Betrachtung zu bestehenden Modellen kann gezeigt werden. Als wesentlicher Vorteil gegenüber diesen Modellen bietet der hier gezeigte Ansatz jedoch den Vorteil, die eingeführten Parameter entkoppelt voneinander über einen breiten Variationsbereich betrachten zu können. Mit diesem erweiterten Modell werden komplexe System- und Verhaltenssimulationen möglich.

Während in den existierenden Arbeiten zur Photoakustik nur Reingase betrachtet werden, untersucht diese Dissertation den Einfluss der Interaktion unterschiedlicher Moleküle und führt dies als Parameter in das theoretische Modell ein. Sowohl in simulierten als auch experimentellen Untersuchungen wird gezeigt, dass die zu beobachtenden Effekte in solchen Gasgemischen für die Verbesserung der Sensitivität und Selektivität neuartiger Gassensoren nutzbar sind.

Es wird demonstriert, wie durch die Verwendung moderner Technologien und Prozesse aus der Mikrosystemtechnik zuverlässige und leistungsfähige Gasdetektoren ermöglicht werden. Die in dieser Arbeit entwickelten und umgesetzten Konzepte berücksichtigen dabei schon im Ansatz die Bedürfnisse einer preisbewussten Massenfertigung und potentielle Anwendungen. Schließlich werden diese Detektoren zusammen mit ebenfalls neuartigen mikromechanischen Emittlern in einem integrierten Sensorkonzept untersucht. Die verbesserten Eigenschaften dieses Demonstrators lassen sich im Vergleich zu verfügbaren, vergleichbaren Sensoren nachweisen.

In Kapitel 1 wird der gegenwärtige Entwicklungsstand der Photoakustik im Allgemeinen betrachtet. Weiterhin werden konkurrierende Detektortypen vorgestellt. In Kapitel 2 folgen eine theoretische Betrachtung der Grundlagen des photoakustischen Effekts sowie die Entwicklung des parametrischen Modells. Die Vergleichbarkeit zu existierenden Modellierungsansätzen wird gezeigt.

Der Aufbau einer experimentellen Plattform, die Evaluierung des parametrischen Modells und die Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf das Sensorverhalten sind Gegenstand des Kapitels 3. Es wird ebenfalls eine spezifische Methodik entwickelt, um typische Parameter wie Sensitivität, rauschäquivalente Leistung und Detektivität zu bestimmen.

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse und Nutzung moderner Methoden der Mikrosystemtechnik werden in Kapitel 4 schließlich Konzepte für miniaturisierte photoakustische Detektoren entwickelt und umgesetzt. Da die messbare Gasempfindlichkeit eines Detektors letztlich auch vom Messaufbau abhängt, wird an dieser Stelle das integrierte Sensorkonzept vorgestellt, umgesetzt und untersucht.

Im abschließenden Kapitel 5 werden die in dieser Arbeit entwickelten Detektor- und Sensorkonzepte mit jenen konkurrierenden Systemen verglichen, welche in Kapitel 1 beschrieben wurden. Weitere Entwicklungs- und Anwendungsmöglichkeiten bieten einen Ausblick auf die Zukunft der photoakustischen Gasdetektion.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die in besonderer Weise zur Entstehung und dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt der TU Ilmenau und meinem Betreuer, Herr Prof. Dr. Heinrich Kern für die Unterstützung, Kommentierung und Besprechung der Dissertation. Viele sachdienliche Hinweise haben das Werk in der vorliegenden Form überhaupt erst entstehen lassen. Ebenso gebührt mein Dank Herr Prof. Dr. Helmut Wurmus für die Bereitschaft zur Erstellung eines Gutachtens und für die wertvollen Kommentare zu Form und Inhalt der Dissertation.

Meine besondere Wertschätzung gilt der EADS Forschung in Ottobrunn bei München. Hier möchte ich zuerst Herr Dr. Gerhard Müller danken für meine Aufnahme in seine Forschungsgruppe "Gassensorik", die Aquisition des Projektes "NetGas" und die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche. Vielen Dank ebenfalls an meine Kollegen Dr. Thomas Becker, Dr. Alois Friedberger, Frank Neubauer, Heinz Kauffuß, Wolfgang Legner, Willi Ficker und Johannes Eder für eine entspannte Arbeitsatmosphäre und praktische Unterstützung für so manchen Versuchsaufbau.

Nicht vergessen möchte ich an dieser Stelle meine Mit-Doktoranden Simon Ahlers, Jan Spannake, Patrick Kreisel, Ilker Sayhan, Andreas Helwig und Christian Gradolph mit denen ich die Höhen und Tiefen des Doktorandenlebens durchschritten habe. Mein Dank gebührt aber auch allen anderen Doktoranden in Ottobrunn, Gebäude 77, die mir zwei Jahre lang ihr Vertrauen als Doktorandensprecher gegeben haben. Ich denke, wir haben in dieser Zeit viel gelernt (z.B. in Hamburg, Bremen und Toulouse) und einiges auf den Weg gebracht!

Mein persönliches Dankeschön gilt den Partnern des Projektes "NetGas", insbesondere Alain Ferber, Sigurd Moe und Kari Schjøberg-Henriksen von SINTEF, Martin Lloyd von Farside, Sebastiano Brida von Auxitrol, Alberto Roncaglia und Gian-Carlo Cardinali von CNR-IMM und Karl-Heinz Suphan von Mikrohybrid für die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit trotz mancher Schwierigkeiten und für unsere beeindruckenden Ergebnisse.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders herzlich bei meinen Eltern Hella und Edmund, meinen Brüdern Ingolf und Steffen, meiner Schwägerin Carmen, den Kindern Peter, Julia und Anna, meiner Familie und meinen Freunden Nathalie und Dorel, Netti und Frank, Amy und Axel, Cathrine, Ralf, Tessi, dem "Bodenseekreis", den "Münchnern", Marjolijn und den Holländern für all die Unterstützung, die Aufbauarbeit, das Korrekturlesen und das Verständnis bedanken.

Am Ende der Liste, aber ganz oben in meinem Herzen: Petra und unser kleiner Schatz!

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG UND MOTIVATION DER ARBEIT.....	8
1.1	Geschichte	8
1.2	Motivation, Aufbau und Ziel der Arbeit.....	9
1.3	Stand der Technik	10
1.3.1	Photoakustische Systeme	10
1.3.1.1	Photoakustik mit Schwarzstrahler-Quellen.....	11
1.3.1.2	Photoakustik mit Rekombinationsstrahlern	11
1.3.1.3	Anwendung in der Gassensorik.....	12
1.3.1.4	Anwendung in der Fluid- und Festkörperanalyse	13
1.3.2	Artverwandte und konkurrierende Prinzipien	15
1.3.2.1	Alternative Infrarotsensoren.....	15
1.3.2.2	Pyroelektrische Sensoren	16
1.3.2.3	Thermoelektrische Sensoren	18
1.3.2.4	Bolometer und Golay Zellen	19
1.3.2.5	Sensorsysteme basierend auf thermischen Infrarotdetektoren	21
2	GRUNDLAGEN DES PHOTOAKUSTISCHEN EFFEKTS.....	23
2.1	Physikalische Grundlagen	23
2.1.1	Der photoakustische Effekt	23
2.1.2	Beschreibung über die Ratengleichung im Zeit- und Frequenzbereich	23
2.1.3	Entstehung des photoakustischen Drucks	29
2.2	Bestimmung und Eingrenzung der Parameter.....	32
2.2.1	Infrarote Strahlung	32
2.2.2	Absorption	35
2.2.3	Geometrie der Detektorzelle	37
2.2.4	Mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes	46
2.2.5	Störgrößen und Grenzwerte	49
2.3	Mathematische Modellierung.....	55
3	PARAMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER EINFLUSSFAKTOREN FÜR DIE MINIATURISIERUNG	56
3.1	Experimentelle Evaluierung des parametrischen Modells.....	56
3.1.1	Versuchsaufbau	56
3.1.1.1	Modularer Sensor	57
3.1.1.2	Leckage und der Einfluss auf die effektive Messzeit.....	60
3.1.1.3	Messwarterfassung und Auswertung	61
3.1.1.4	Teststände.....	63
3.1.2	Evaluierung des parametrischen Modells	64
3.1.2.1	Bestimmung der Verlustfaktoren im Experimentalaufbau.....	64
3.1.2.2	Systemverhalten bei Variation der geometrischen Parameter.....	67
3.1.2.3	Systemverhalten bei Variation dynamischer Parameter.....	69
3.1.2.4	Systemverhalten bei verschiedenen Füllgasen	71
3.2	Parametrische Untersuchung von Einflussfaktoren	74
3.2.1	Vergleich von spektral schmal- und breitbandiger Absorption infraroter Strahlung im Detektor	74

3.2.2	Sensitivität und Selektivität photoakustischer Gassensoren	76
3.2.2.1	Sensitivität und Eigenrauschen des Detektors	76
3.2.2.2	Gassensitivität und Selektivität	81
3.2.3	Der Einfluss von Temperatur und Druck auf den photoakustischen Effekt	85
3.2.3.1	Temperatur- und Druckeinfluss von Gasen	85
3.2.3.2	Einfluss der Betriebs- und Umgebungstemperatur auf den photoakustischen Effekt	86
3.2.3.3	Einfluss des Füll- und Umgebungsdrucks auf den photoakustischen Effekt	89
3.2.3.4	Einfluss von Mischgasen auf den photoakustischen Effekt	91
3.3	Zusammenfassung der Kernparameter	97
4	KONZEPTE ZUR MINIATURISIERUNG	98
4.1	Randbedingungen des photoakustischen Effekts	98
4.1.1	Minimale geometrische Dimensionen	98
4.1.2	Optimale Arbeitspunkte (Frequenz, Druck, Temperatur)	99
4.1.3	Gaszusammensetzung und Filterung	101
4.2	Randbedingungen der Systemkomponenten	101
4.2.1	Mikromechanische Emittter	102
4.2.1.1	Anforderungen	102
4.2.1.2	Stand der Technik	102
4.2.1.3	Charakterisierung des verwendeten Emitters	103
4.2.2	Mikromechanische Mikrofone	106
4.2.2.1	Anforderungen	106
4.2.2.2	Stand der Technik	106
4.2.2.3	Charakterisierung der verwendeten Mikrofone	107
4.2.3	Absorptionspfad	109
4.3	Konzept und technische Umsetzung	110
4.3.1	Der hybride photoakustische Detektor	110
4.3.1.1	Konzept und Umsetzung	110
4.3.1.2	Charakterisierung	112
4.3.2	Der mikromechanisch integrierte photoakustische Detektor	114
4.3.2.1	Konzept und Umsetzung	114
4.3.2.2	Charakterisierung	115
4.3.3	Querempfindlichkeiten zu Luftfeuchtigkeit und Störgasen	116
4.3.4	Das integrierte Sensorkonzept	117
4.3.4.1	Konzept und Realisierung	117
4.3.4.2	Charakterisierung	122
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	124
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	124
5.2	Einordnung zu anderen Gassensoren	125
5.2.1	Vergleich zu existierenden photoakustischen Detektoren	125
5.2.2	Vergleich zu anderen infraroten Gassensoren	125
5.3	Ausblick und weitere Entwicklung	127
5.4	Praktische Anwendungsmöglichkeiten	128
5.4.1	Schwelbrände und ihre Auswirkungen	128
5.4.2	Frühzeitiges Erkennen von Schwelbränden	129

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Photoakustisches Prinzip.....	8
Abbildung 2: Schematisches Prinzip eines photoakustischen Spektrometers im Vergleich zu einem photoakustischen NDIR Sensor.	9
Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Probenkammer für die photoakustische Spektroskopie von Flüssigkeiten und Festkörpern.	14
Abbildung 4: Übersicht über typische Infrarotdetektoren.	15
Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines pyroelektrischen Detektors.	17
Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines thermoelektrischen Sensors.	19
Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Bolometers.	20
Abbildung 8: Abschätzung der Teilchendichte angeregter Moleküle am Beispiel von CO ₂	26
Abbildung 9: Bestimmung der Teilchendichte N ₁ gemäß Gleichung (20).	27
Abbildung 10: Bestimmung der Teilchendichte N ₁ gemäß Gleichung (24).	28
Abbildung 11: Photoakustisches Drucksignal berechnet nach (28).	30
Abbildung 12: Photoakustisches Drucksignal berechnet nach (30).	31
Abbildung 13: Photoakustisches Signal nach Lösung (30) und (34).	32
Abbildung 14: Photonendichten in Abhängigkeit der Intensität für Wellenzahlen $\nu=10000\text{cm}^{-1}$ bzw. $\nu=1000\text{cm}^{-1}$ nach Gleichung (35).	33
Abbildung 15: Darstellung der Intensität verschiedener Infrarotquellen über der Wellenzahl.	34
Abbildung 16: Extinktion für reines CO ₂ bei T = 296K, p = 1 bar.	36
Abbildung 17: Relative Änderung der Extinktion bei Variation der Umgebungstemperatur oder des Absolutdrucks.	37
Abbildung 18: Modellbildung für die Bestimmung der thermischen Zeitkonstante τ_{th}	38
Abbildung 19: Darstellung der zweidimensionalen Temperaturverteilung für ein quaderförmiges Innenvolumen der photoakustischen Zelle, berechnet für CO ₂	42
Abbildung 20: Darstellung der zweidimensionalen Temperaturverteilung für ein zylindrisches Innenvolumen der photoakustischen Zelle, berechnet für CO ₂	42
Abbildung 21: Bestimmung der thermischen Zeitkonstanten τ_{tG} aus der zweidimensionalen Wärmeleitgleichung.	43
Abbildung 22: Darstellung der zweidimensionalen Temperaturverteilung für eine zylindrische photoakustische Zelle aus Aluminium.	45
Abbildung 23: Einfluss von Verlusten auf die absorbierte Leistung A ₁ einer photoakustischen Zelle.	51
Abbildung 24: Einfluss der Grenzfrequenz F _G des Mikrofons auf die Amplitude und die Phasenlage des photoakustischen Signals.	53
Abbildung 25: Abhängigkeit des thermischen Widerstandes und der Druckfluktuation von der Geometrie des photoakustischen Detektors.	54
Abbildung 26: Schematische Darstellung des Messaufbaus.	57
Abbildung 27: Aufbau des modularen, makroskopischen Detektors.	57

Abbildung 28: Transmissivität und Brechungsindex der verwendeten Fenstermaterialien	58
Abbildung 29: Befüllstutzen für den makroskopischen Detektor	58
Abbildung 30: Prinzipdarstellung des Gasbefüllsystems für den modularen, makroskopischen Detektor	59
Abbildung 31: Änderung des Partialdruckes $p_C(t)$ in der modularen Detektorzelle.....	61
Abbildung 32: Signalaufbereitung und Messdatenerfassung des modularen Sensors	62
Abbildung 33: Vergleich des gemessenen photoakustischen Signals mit dem Oszilloskop (links) und dem Lock-In Verstärker (rechts).....	62
Abbildung 34: Einfluss der Grenzschichtdicke δ_{eff}	65
Abbildung 35: Bestimmung der Wandabsorption der photoakustischen Zelle.....	66
Abbildung 36: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse des Versuchsaufbaus.....	67
Abbildung 37: Vergleich von Amplitude und Phasenlage des gemessenen und simulierten photoakustischen Signals bei Variation des Detektorradius r_D	68
Abbildung 38: Vergleich von Amplitude und Phasenlage des gemessenen und simulierten photoakustischen Signals.	68
Abbildung 39: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation des Emitterradius r_E bzw. des Abstandes von Emitter und Detektor L_{OP}	69
Abbildung 40: Vergleich von Simulation und Messung des dynamischen Systemverhaltens. .	70
Abbildung 41: Dynamisches Systemverhalten als Funktion der Modulationsfrequenz F und des Detektorradius r_D	70
Abbildung 42: Dynamisches Systemverhalten als Funktion der Modulationsfrequenz F und Detektorlänge L_Z	71
Abbildung 43: Amplituden- und Phasenverhalten des photoakustischen Signals bei definierter Geometrie für die drei Füllgase CO_2 , CO und CH_4	72
Abbildung 44: Amplitudenverhalten des photoakustischen Drucks bei Variation des Detektorradius r_D und Detektorlänge L_Z	72
Abbildung 45: Absorption und Strahlungsdichte im infraroten Spektrum	73
Abbildung 46: Vergleich der Amplitude des photoakustischen Drucks bei spektral schmal- und breitbandiger Absorption für reines Methan über die Detektorlänge L_Z	74
Abbildung 47: Vergleich der simulierten Amplitudenverhältnisse dA für die Testgase CO_2 , CO und CH_4 bei variierender Detektorlänge L_Z	75
Abbildung 48: Einfluss der geometrischen Parameter auf die Sensitivität S_{PA} des photoakustischen Detektors.....	76
Abbildung 49: Untersuchung des Einfluss von Verlusten auf die Sensitivität photoakustischer Detektoren	77
Abbildung 50: Vergleich von Messung und Simulation des normierten photoakustischen Drucks am Beispiel von CO_2	78

Abbildung 51: Vergleich von Abschätzung und Simulation der Sensitivität des modularen photoakustischen Detektors für die Füllgase CO ₂ , CO und CH ₄ für zwei verschiedenen Detektorgeometrien.....	78
Abbildung 52: Noise Equivalent Power (NEP) bei variierender Geometrie und für die drei Testgase CO ₂ , CO und CH ₄ , aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz F....	80
Abbildung 53: Detektivität D* bei variierender Geometrie und für die drei Testgase CO ₂ , CO und CH ₄ , aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz F.....	81
Abbildung 54: Vergleich der gemessenen und simulierten Gassensitivität photoakustischer NDIR Detektoren, exemplarisch für CO und CH ₄	82
Abbildung 55: Gassensitivität eines photoakustischen CH ₄ Detektors für schmal- und breitbandige Absorption infraroter Strahlung.....	83
Abbildung 56: Absorptionsspektren der Testgase CO ₂ , CO und CH ₄ sowie der Luftfeuchte... 83	
Abbildung 57: Messung der Querempfindlichkeit photoakustischer Detektoren bei spektral breitbandiger Anregung.....	84
Abbildung 58: Einfluss der Temperatur auf die in der photoakustischen Zelle absorbierte Leistung A ₁	86
Abbildung 59: Simulation der gekoppelten thermischen und akustischen Trägheit A ₂ und Grenzschichtdicke δ _{eff}	87
Abbildung 60: Bestimmung der Relaxationszeiten τ _{VT} und τ _{SP} gegen die Temperatur und des Relaxationsterms A ₃ nach Gleichung (83).....	87
Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit des photoakustischen Effekts.....	88
Abbildung 62: Simulation der Temperaturabhängigkeit der Gassensitivität photoakustischer Gassensoren.....	88
Abbildung 63: Einfluss des Absolutdruckes auf die in der photoakustischen Zelle absorbierte optische Leistung A ₁	89
Abbildung 64: Simulation der gekoppelten thermischen und akustischen Trägheit A ₂ und Grenzschichtdicke δ _{eff}	89
Abbildung 65: Druckabhängigkeit des photoakustischen Effekts.....	90
Abbildung 66: Einfluss des Fülldruckes eines photoakustischen Detektors auf die Gassensitivität.....	90
Abbildung 67: Absolute und relative Änderung der absorbierten optischen Leistung A ₁ in Abhängigkeit der Testgaskonzentration.....	91
Abbildung 68: Einfluss der Puffergaskonzentration auf die thermische Diffusivität τ _{th}	92
Abbildung 69: Änderung der thermischen Trägheit A ₂ für verschiedene Mischungsverhältnisse von CO mit Puffergasen.....	92
Abbildung 70: Einfluss von Puffergasen auf die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ _e und den Relaxationsfaktor A ₃ am Beispiel von CO.....	94
Abbildung 71: Vergleich des gemessenen und simulierten Drucksignals eines photoakustischen Detektors bei Variation der Test- und Puffergasfüllung.....	95
Abbildung 72: Änderung der Gassensitivität bei Verwendung von Puffergasen.....	96
Abbildung 73: Bestimmung der optimalen Dimensionen des Emitters r _E , Detektors r _D und der optischen Pfadlänge L _{OP}	99

Abbildung 74: Design des für einen miniaturisierten photoakustischen Detektors entwickelten Planckschen Infrarot-Emitters.	104
Abbildung 75: Charakterisierung des Planckschen Emitters.	104
Abbildung 76: Lebensdauerabschätzung des Planckschen Emitters.	105
Abbildung 77: Schematische Darstellung des verwendeten piezoresistiven SINTEF Mikrofons und des alternativen Elektretmikrofons SONOIN 9723GX.	108
Abbildung 78: Versuchsaufbau für die Charakterisierung des im Projekt NetGas entwickelten piezoresistiven Mikrofons.	108
Abbildung 79: Testergebnisse des piezoresistiven SINTEF Mikrofons.	109
Abbildung 80: Konzepte für einen miniaturisierten optischen Pfad.	109
Abbildung 81: Konzepte für den Aufbau eines hybriden photoakustischer Gasdetektors.	111
Abbildung 82: Aufbau der KOVAR Zelle.	111
Abbildung 83: Aufbau des TO-8 Detektors.	112
Abbildung 84: Charakterisierung des dynamischen Verhaltens der hybriden PA-Zellen.	112
Abbildung 85: Messergebnisse mit den KOVAR und TO-8 Hybriddetektoren im Vergleich zum modularen Detektor.	114
Abbildung 86: Konzept für einen mikrosystemtechnisch hergestellten photoakustischen Detektor.	114
Abbildung 87: Charakterisierung des dynamischen Verhaltens des mikrosystemtechnisch hergestellten photoakustischen Detektors.	115
Abbildung 88: Messung der Gassensitivität für den miniaturisierten, mikromechanische photoakustischen Gasdetektor im Vergleich zum modularen Detektor.	116
Abbildung 89: Vergleich der Querempfindlichkeit von modularem und miniaturisierten photoakustischen Detektoren.	117
Abbildung 90: Konzept des integrierten photoakustischen Gassensors mit standardisierter Schnittstelle.	118
Abbildung 91: Schematischer Aufbau der Emitter-Platine.	119
Abbildung 92: Schematischer Aufbau der Detektorplatine des integrierten photoakustischen Gassensors.	120
Abbildung 93: Schematischer Aufbau der Prozessorplatine.	120
Abbildung 94: Regelkonzept für den Infrarotemitter innerhalb des integrierten photoakustischen Gassensorkonzepts.	121
Abbildung 95: Darstellung des integrierten photoakustischen Gassensors.	122
Abbildung 96: Ansteuerung des IR Emitters.	122
Abbildung 97: Implementierung der Emitter-Regelung.	123
Abbildung 98: Vergleich der Empfindlichkeit der Messdatenerfassung des integrierten Gassensors mit kommerziellen Laborgeräten.	123
Abbildung 99: Typischer Verlauf von Schwelbränden.	129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die Empfindlichkeit photoakustischer Gasdetektoren.....	13
Tabelle 2: Übersicht thermischer Infrarotsensoren.....	21
Tabelle 3: Übersicht über nicht-photoakustische Infrarotspektrometer und NDIR Gassensoren.....	22
Tabelle 4: Übersicht über stoffspezifische Parameter für die Bestimmung der thermischen Zeitkonstante photoakustischer Detektoren bei 293K und 1bar.....	45
Tabelle 5: Simulation und Literaturwerte für die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes bei ausschließlicher Berücksichtigung spontaner Emission.....	46
Tabelle 6: Faktoren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von τ_{VT}	47
Tabelle 7: Vibrations-Translations Relaxationszeiten für die in dieser Arbeit untersuchten Gase bei Raumtemperatur (293K).....	48
Tabelle 8: Modelle für die Analyse von Leckströmen in Abhängigkeit von der Leckrate.....	60
Tabelle 9: Technische Daten der verwendeten Mikrofone und Verstärker.....	61
Tabelle 10: Standardeinstellungen des Messaufbaus für alle Messungen.....	63
Tabelle 11: Spektrale Bandbreite des simulierten photoakustischen Signals für die betrachteten Testgase.....	64
Tabelle 12: Effektive Detektorlängen L_{Zeff} des makroskopischen Versuchsaufbaus, resultierend aus dem konstruktiven Totvolumen von 456mm^3	65
Tabelle 13: Einfluss von Druck und Temperatur auf die gasspezifischen Parameter photoakustischer Detektoren.....	85
Tabelle 14: Zusammenfassung der molekularen Relaxationsparameter.....	94
Tabelle 15: Übersicht über typische, gegenwärtig verfügbare thermische Emittter.....	103
Tabelle 16: Übersicht über kommerzielle und experimentelle Mikrofone, welche für photoakustische Systeme geeignet sind.....	107
Tabelle 17: Übersicht der charakteristischen Daten für die photoakustischen Hybriddetektoren.....	113
Tabelle 18: Vergleich der Gassensitivität des integrierten Gassensors mit den auf dem Laboraufbau durchgeführten Charakterisierungsmessungen.....	124
Tabelle 19: Zusammenfassung und Vergleich der hier entwickelten photoakustischen Gasdetektoren mit anderen kommerziellen thermischen Detektoren.....	126

1 Einführung und Motivation der Arbeit

1.1 Geschichte

Der photoakustische Effekt wurde bereits vor mehr als einhundert Jahren von Alexander Graham Bell und John Tyndall [1], [2] entdeckt. Sie schlossen Gase in hermetisch dichte Glaszylinder ein und bestrahlten diese mit zeitlich-periodisch moduliertem Sonnenlicht. Die Glaszylinder gaben dabei akustische Signale, als feines Summen wahrnehmbar, ab (Abbildung 1). In dieser frühen Phase erlangte der photoakustische Effekt über populärwissenschaftliche Vorführungen hinaus keine weitere Bedeutung.

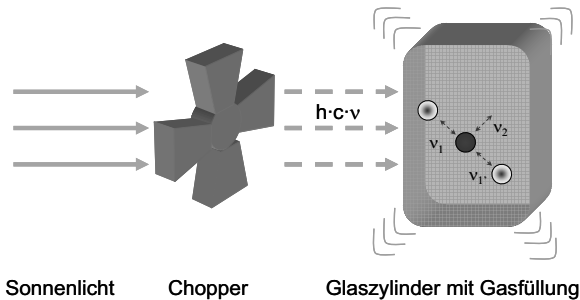


Abbildung 1: Photoakustisches Prinzip.

Der Aufbau von Bell und Tyndall entspricht dem hier dargestellten Schema. Das einfallende Sonnenlicht wird durch ein drehbares Flügelrad (Chopper) zeitlich moduliert. Diese modulierte Strahlung wird von der Gasfüllung im hermetisch geschlossenen Glaszylinder absorbiert. Physikalisch betrachtet werden dabei molekulare Schwingungen angeregt, weshalb dieser Prozess spektral selektiv ist. Diese Schwingungen werden durch molekulare Stöße in Wärme und somit Druck umgesetzt. Da der Prozess typischerweise in wenigen Millisekunden erfolgt, können Modulationsfrequenzen im hörbaren Bereich (100Hz – 20kHz) nahezu verzögerungsfrei in Schallwellen umgewandelt werden

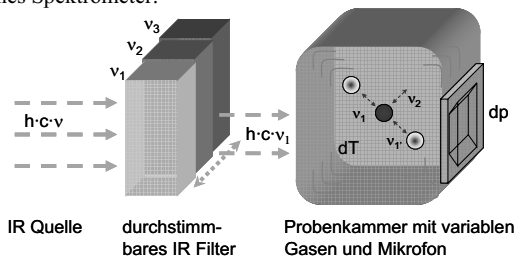
Mit der Entwicklung der Quantenmechanik in den darauf folgenden Jahrzehnten gewann der photoakustische Effekt wissenschaftlich an Bedeutung und wurde insbesondere zur Untersuchung gaskinetischer Prozesse angewendet [3]. In den sechziger und siebziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts erlebte die Photoakustik mit dem Einzug der Lasertechnik und des feinmechanischen kapazitiven Mikrofons eine Renaissance [4]. Seitdem haben vor allem Spektrometer breite Verwendung in der Labor-, Medizin- und Biotechnik gefunden [5]–[8]. Obwohl die Photoakustik ihre Ursprünge in der Gasmesstechnik hat, verbreitete sie sich in der Zwischenzeit auch in der Fluid- und Festkörperanalyse.

In jüngster Zeit gewinnt die Photoakustik neuerliches Interesse in der Mikrosystemtechnik. Es wurden verschiedene Versuche zur Miniaturisierung photoakustischer Spektrometer unternommen [9]–[11]. Beim Spektrometer (Abbildung 2a) wird eine Probenkammer zyklisch mit Gasen unbekannter Zusammensetzung befüllt und verschlossen. Die modulierte infrarote Strahlung wird über ein Filter spektral begrenzt. Stimmt dieser Spektralbereich mit Absorptionsbanden des eingeschlossenen Gases überein, baut sich ein messbarer photoakustischer Druck auf. Die Druckamplitude ist ein Maß für die Gaskonzentration. Wesentliche Herausforderungen bei der mikromechanischen Umsetzung ergeben sich dabei aus der Mikrofluidik, der Integration hochsensitiver aber miniaturisierter Mikrofone und der Entwicklung leistungsfähiger, durchstimmbarer und hochfrequent modulierbarer infraroter Strahlungsquellen.

Ein alternativer Weg ist der photoakustische Gassensor [14], [15] (Abbildung 2b). In einer Detektorzelle wird ein Referenzgas hermetisch eingeschlossen. Zwischen Zelle und Infrarotquelle befindet sich ein definierter Absorptionspfad. Nach dem Prinzip nichtdispersiver Infra-

rot-Gassensoren wird die Intensitätsdämpfung in diesem Pfad bei Auftreten des Referenzgases vermessen [16]. Hierbei reduziert sich die messbare Druckamplitude mit wachsender Gaskonzentration im Absorptionspfad. Der einfache Aufbau bietet bezüglich Miniaturisierung einen wesentlichen Vorteil. Optische Filter bzw. durchstimmbare infrarote Strahlungsquellen können entfallen, da das in der Zelle eingeschlossene Gas selbst als Filter wirkt. Nachteilig ist die Notwendigkeit eines klassischen Absorptionspfades, der nicht einfach zu miniaturisieren ist.

a) Photoakustisches Spektrometer:



b) Photoakustischer Gassensor:

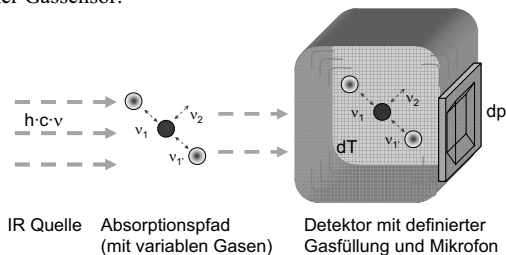


Abbildung 2: Schematisches Prinzip eines photoakustischen Spektrometers im Vergleich zu einem photoakustischen NDIR Sensor.

Der photoakustische Gassensor und seine Potentiale zur Miniaturisierung sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

1.2 Motivation, Aufbau und Ziel der Arbeit

Das Interesse an miniaturisierten und mobil einsetzbaren Gassensoren ergibt sich für den Autor aus dem Wissen um die Möglichkeiten und den Bedarf an solchen Systemen für die Verbesserung der Sicherheit und des Komforts unseres täglichen Lebens. Die bisherige Tätigkeit vor allem im Bereich der Luft- und Raumfahrt hat gezeigt, dass optimale Lösungen etwa bei der Feuerdetektion in Flugzeugen, der Luftaufbereitung für die internationale Raumstation ISS oder der Regelung von Elektrolysatoren für die Sauerstoffrückgewinnung aus CO₂ in Ermangelung zuverlässiger, kleiner und preislich akzeptabler Gassensoren nicht realisiert werden konnten [75]. Insbesondere das photoakustische Prinzip bietet sehr gute Voraussetzungen, als sensitives, preiswertes und gut miniaturisierbares Sensorsystem die Lücke zwischen hochempfindlichen aber teuren und großen Laborapparaturen und kleinen, preiswerten aber relativ unempfindlichen Massensensoren zu schließen (siehe Tabelle 1 und Tabelle 3).

Umfangreiche Überlegungen zu Aufbau und Miniaturisierung photoakustischer Spektrometer finden sich in [11], [16] und [33]. In dieser Arbeit wird daher als Schwerpunkt der photoakus-

tische Gassensor untersucht. In Kapitel 1 werden die wesentlichen Unterschiede beider Prinzipien und der gegenwärtige Entwicklungsstand der Photoakustik im Allgemeinen betrachtet. Weiterhin werden konkurrierende Detektortypen vorgestellt. In Kapitel 2 folgen eine theoretische Betrachtung der Grundlagen des photoakustischen Effekts sowie die Entwicklung des parametrischen Modells. Es kann in Übereinstimmung mit der Literatur gezeigt werden, dass eine Miniaturisierung für die Verbesserung der Empfindlichkeit photoakustischer Detektoren vorteilhaft ist [4], [11], [14]. Die Evaluierung des parametrischen Modells und die Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf das Detektionsverhalten sind Gegenstand des Kapitels 3. Dabei wird deutlich, dass eine geometrische Skalierung alleine nicht genügt, sondern komplexe Einflüsse durch Randbedingungen wie Fülldruck, Umgebungstemperatur und Gaszusammensetzung zu beachten sind. So kann beispielsweise durch die Konzentration des Zielgases im Detektor auf das Absorptionsverhalten des Detektors Einfluss genommen werden. Die Mischung mit sogenannten Puffergasen beeinflusst das Relaxationsverhalten der angeregten Moleküle, wodurch das Detektorverhalten zusätzlich modifiziert werden kann. Unter Berücksichtigung der hier gewonnenen Erkenntnisse und Nutzung der moderner Methoden der Mikrosystemtechnik werden in Kapitel 4 schließlich Konzepte für miniaturisierte photoakustische Detektoren entwickelt und umgesetzt. Für eine Miniaturisierung vorteilhaft ist dabei die Verwendung von Komponenten, die in der Mikrosystemtechnik seit längerem bekannt sind (piezoresistive oder kapazitive Mikrofone, Hochtemperatur-Membranen als Infrarotquellen). Jedoch müssen diese Komponenten besondere Anforderungen erfüllen, um einen photoakustischen Gasdetektor hoher Sensitivität zu erreichen. Weitere Neuerungen ergeben sich außerdem aus der Kombination der Einzelteile in einem komplexen Sensorsystem. Zu lösen sind hier Aufgabenstellungen der Integrations- und Verbindungstechnik, Regelungstechnik und Signalverarbeitung.

Abschließend werden in Kapitel 5 die in dieser Arbeit entwickelten Detektoren und das integrierte Sensorsystem durch Messungen gegen die Theorie und gegen konkurrierende Messprinzipien verifiziert. Ausblicke auf weitere Möglichkeiten zur Forschung und Optimierung sowie Anwendungspotentiale runden die Arbeit ab.

1.3 Stand der Technik

1.3.1 Photoakustische Systeme

Photoakustische Methoden sind heute in den verschiedensten Anwendungsgebieten der Gas-, Flüssigkeits- und Festkörperanalyse anzutreffen. Um eine übersichtliche Einordnung der Möglichkeiten und Grenzen dieser Prinzipien zu erleichtern, werden nachfolgend die wesentlichen technischen Unterschiede erläutert. Die markantesten Differenzen ergeben sich aus den verwendeten Infrarotquellen, den Mikrofonen und der Datenerfassung. Als Infrarotquellen stehen Plancksche Schwarzkörperstrahler (thermische Emittoren, Glühlampen) und Rekombinationsstrahler (LED, Laser) zur Verfügung [4]. Als Schalldetektoren werden überwiegend kapazitive Mikrofone, aber auch piezoresistive und in jüngerer Zeit optische Mikrofone verwendet [4], [14], [17], [18]. In der Datenerfassung dominieren frequenzsensitive Verfahren der Amplitudenmessung, da eine zeitlich-periodische Anregung ohnehin notwendig ist [6], [18]. Es gibt aber auch phasensensitive Messmethoden [4], [19]. Allgemein können zwei Grundprinzipien photoakustischer Systeme unterschieden werden:

- Das Spektrometer (Abbildung 2a) und
- Der nichtdispersive (NDIR) Sensor (Abbildung 2b)

Wie in der klassischen Spektroskopie auch, erweisen sich insbesondere Spektrometer mit Fouriertransformation des Ausgangssignals als besonders empfindlich gegenüber einfallender

infraroter Strahlung [16]. Sie sind jedoch relativ kompliziert im Aufbau und deshalb eher als stationäre Labormessgeräte verbreitet. Wesentlich einfacher aufgebaute NDIR Sensoren sind leichter zu miniaturisieren und unempfindlicher gegen Störeinflüsse, besitzen aber nur eine eingeschränkte Sensitivität [17], [20]. Der wichtigste Unterschied zwischen der Photoakustik und anderen Messmethoden (Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie) resultiert aus der Tatsache, dass die von einem zu untersuchenden Medium absorbierte Energie direkt gemessen wird.

1.3.1.1 Photoakustik mit Schwarzstrahler-Quellen

Bedingt durch die technischen Grenzen in der Zeit des frühen zwanzigsten Jahrhunderts wurden in der Photoakustik zunächst Plancksche Schwarzstrahler als Infrarotquellen verwendet [3], [4]. Hierbei steht ein breitbandiges, kontinuierliches Strahlungsspektrum zur Verfügung. Die Intensität folgt der Planckschen Verteilungsfunktion (siehe Gleichung 36). Üblicherweise werden optische Filter zur Selektion definierter Wellenlängen verwendet, die zum Beispiel über ein Filtrrad durchgestimmt werden können. Ein solcher Aufbau führt dann unmittelbar zum photoakustischen Spektrometer [21], [22]. Ein alternativer Ansatz, der in dieser Arbeit weiter verfolgt wird, nutzt eine separate Detektorzelle gemäß Abbildung 2b direkt als Gassensor [14]. Häufig wird auch ein vereinfachtes Spektrometerverfahren in der Literatur beschrieben. Dabei wird der durchstimmbare Filter durch einen Interferenzfilter definierter Wellenlänge und Bandbreite ersetzt, sodass nur ein Stoff detektiert werden kann [17], [20].

Ein Vorteil bei der Verwendung von Schwarzstrahlern als Infrarotquellen ist ihre einfache Realisierung und gute Miniaturisierbarkeit. Die spektrale Breitbandigkeit ist dabei für Spektrometer von zentraler Bedeutung. Vorteilhaft ist weiterhin, dass bei typischen Betriebstemperaturen des Emitters zwischen 800K und 1200K sich das Emissionsmaximum im analysetechnisch interessanten mittleren Infrarotbereich zwischen $3\mu\text{m}$ und $5\mu\text{m}$ befindet. Nachteilig wirkt sich die relativ geringe Intensität pro Wellenlänge aus, die um Größenordnungen geringer ausfällt als bei Licht emittierenden Dioden (LED) oder Lasern. Da in der Photoakustik die von der Probe absorbierte Energie direkt gemessen wird, ist das Messsignal in erster Näherung proportional zur Intensität der Infrarotquelle [4], [16].

Die notwendige zeitlich-periodische Modulation des Emitters kann mechanisch über einen Chopper erfolgen oder über die elektrische Ansteuerung des Emitters. Im ersten Fall ist ein zusätzliches mechanisches Bauteil notwendig, welches die Komplexität des Sensoraufbaus erhöht. Die Modulation über die elektrische Ansteuerung ermöglicht beliebige Funktionsverläufe der emittierten Strahlung, wird aber aufgrund der thermischen Trägheit des Strahlers in Bezug auf die Frequenz eingeschränkt. Bestimmte Ansteuerfunktionen des Emitters können zum einen die Lebensdauer der Infrarotquelle verlängern (Rampen oder Sinus zur Vermeidung hoher Einschaltströme), zum anderen aber auch die Signalerfassung und Auswertung vereinfachen (Sinusfunktion für vereinfachte Signalfilterung).

1.3.1.2 Photoakustik mit Rekombinationsstrahlern

Aufgrund ihrer hohen Intensität wurden Laserquellen sehr früh in die Photoakustik eingeführt und haben die Messmethodik revolutioniert [4], [16], [26].

Auch hier existieren wieder die beiden Prinzipien der Spektroskopie [23], [24], [25] und der nichtdispersiven Messung [11], [27]. Naturgemäß ist die Durchstimbarkeit von LED's und Lasern spektral eng begrenzt und erfolgt über die Variation von Temperatur oder Betriebsstrom, bei Gaslasern auch über den Druck [26], [86], [87], [88]. Mit der Entwicklung der nichtlinearen Optik und des Bandgap-Engineerings haben aber auch andere Verfahren wie optische parametrische Oszillatoren (OPO), piezoelektrische Resonatoren und Quantenkaskadenlaser (QCL) Einzug in die photoakustische Analysetechnik gefunden [9], [29] - [32]. Sie

ermöglichen zunehmend auch eine Abdeckung des mittleren infraroten Spektralbereiches (3 – 5µm), der traditionell den Planckschen Strahlungsquellen vorbehalten war. In diesem Spektralbereich befinden sich die Fundamentalschwingungen und somit besonders starke Absorptionsbanden von in der chemischen Analysetechnik interessanten Gasen wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen.

Ein Vorteil bei der Verwendung von Rekombinationsemittern ist die geringe Ansprechzeit und die damit verbundenen hohen möglichen Modulationsfrequenzen. Hierdurch wird der Aufbau von resonanten photoakustischen Zellen möglich [4], [7], [33]. Die Verstimmung der Resonanzfrequenz dieser Kammern durch eine Änderung der Zusammensetzung der enthaltenen Gasfüllung führt zu einer besonders hohen Gassensitivität. Nachteilig an diesem Prinzip ist die starke Querempfindlichkeit gegen Temperatur- und Druckschwankungen. Weiterhin können beliebige zeitliche Funktionsverläufe der emittierten Strahlung insbesondere für Laser nicht einfach realisiert werden, da eine Amplituden- oder Pulsweitenmodulation des Pumpstromes nicht nur die Intensität sondern auch die Wellenlänge der emittierten Strahlung beeinflusst.

Der wichtigste Vorteil von rekombinationsbasierten Infrarotquellen resultiert aus der hohen spektralen Leistungsdichte. Sie ermöglicht in Verbindung mit der geringen spektralen Bandbreite typischer Laser die gezielte Anregung definierter molekularer Vibrations-Rotationszustände bis in den Sättigungsbereich. Daraus ergeben sich für die Wissenschaft einzigartige Möglichkeiten für die Untersuchung des innermolekularen Aufbaus und der intramolekularen Interaktion in Gasen [3], [4], [29], [30], [34], [36].

1.3.1.3 Anwendung in der Gassensorik

Das photoakustische Prinzip hat sich historisch als Analysetechnik in der Gassensorik entwickelt. Auch heute stellt dieser Bereich ein wesentliches Anwendungsgebiet dar. Zu den typischen Applikationen zählt die Umweltsensorik [7] - [10], die Biosensorik [11] - [13], die Spurengasanalyse [23] - [32] und die Branderkennung [20]. Alle bisher verfügbaren Systeme sind jedoch Laborgeräte oder stationär installiert (z.B. Innova Airtech, Dänemark; Brühl & Kjaer, Dänemark; MSA-Chillgard, USA).

Typische Dimensionen und Gassensitivitäten für experimentelle und kommerzielle photoakustische Gasdetektoren sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

System	Zellengröße	Mikrofon	Gassensitivität	Referenz
Stationäre Labor- und Experimentalaufbauten				
Rekombinationsquelle, resonante Zelle, Spektrometer	∅ 0,32 x 2,45mm	piezoelektrisch (Quarzresonator)	~30ppm CO ₂ 15ppm NH ₃	[29]
	0,5cm ³	kapazitiv optisch	0.01ppm CH ₄ * 0.0002ppm CH ₄ *	[82] [22]
	∅ 3 x 170mm	kapazitiv	0.5 – 2ppm CH ₄	[28]
	∅ 0,32 x 2,45mm	piezoelektrisch (Quarzresonator)	0.28ppm CO* 0.01ppm N ₂ O*	[30]
Rekombinationsquelle, nichtresonante Zelle, Spektrometer	∅ 3mm x 5cm	kapazitiv	1ppm CH ₄	[82], [84]
Plancksche Quelle, resonante Zelle,		optisch	0.0008 ppm CH ₄ *	[22]

System	Zellengröße	Mikrofon	Gassensitivität	Referenz
Spektrometer				
Mobile Experimentalaufbauten				
Plancksche Quelle, nichtresonante Zelle, NDIR Sensor	3 x 3 x 0,72mm	piezoresistiv	1ppm CO ₂ *	[17]
	∅ 4 x 5mm	kapazitiv	50ppm CH ₄ * 2ppm CO ₂ * 20ppm CO ₂	[15] +
	2 x 2 x 0,5mm	piezoresistiv	10ppm N ₂ O* 100ppm N ₂ O	[14] +
Kommerzielle Geräte				
Plancksche Quelle, nichtresonante Zelle, Spektrometer, Labor- gerät	∅ 15,2 x 17,5mm	kapazitiv	10 – 50ppm HC	[37]
	∅ 15,2 x 17,5mm Vorkonzentration	kapazitiv	1 – 5ppm HC	[38]
Plancksche Quelle, nichtresonante Zelle, NDIR, stationär			20 - 1000ppm R123, R134A, R11, R12, R22	[39]

Tabelle 1: Übersicht über die Empfindlichkeit photoakustischer Gasdetektoren.

Verglichen werden Spektrometer und NDIR Sensoren, wie sie in der neueren Literatur beschrieben werden. Die mit * gekennzeichneten Gassensitivitäten entsprechen den in den jeweiligen Quellen angegebenen minimalen Rauschniveaus. Die realistisch messbaren minimalen Gaskonzentrationen sind wenigstens um einen Faktor drei bis fünf größer. Die mit + gekennzeichneten Referenzen verweisen darauf, dass die angegebenen Gaskonzentrationen durch eigene Experimente mit den jeweiligen Versuchsaufbauten verifiziert werden konnten.

Aus dieser Übersicht wird deutlich, dass im experimentellen Bereich bereits heute hochempfindliche spektroskopische Systeme realisiert werden können. Diese sehr komplexen Aufbauten lassen sich jedoch in der Praxis nur schwer umsetzen, weshalb kommerziell verfügbare Geräte eine etwa zwei Größenordnungen schlechtere Gasempfindlichkeit zeigen. Außerdem sind diese Messsysteme nach wie vor relativ groß, obwohl die eigentliche photoakustische Zelle vergleichsweise klein ist. Ursache hierfür ist die aufwendige Peripherie, wie klassische Michelson Interferometer, mechanische Chopper und robuste Plancksche Strahlungsquellen (Nernst-Stäbe, SiC-Stäbe, massive Wolframdrähte). Laserquellen werden aus Kostengründen bisher kaum kommerziell verwendet. Preiswerte und miniaturisierte Sensoren mit einer Empfindlichkeit im unteren ppm-Bereich sind daher bisher nicht verfügbar.

1.3.1.4 Anwendung in der Fluid- und Festkörperanalyse

Die Photoakustik hat sich in den vergangenen dreißig Jahren auch sehr erfolgreich in anderen Bereichen wie der Fluid- und Festkörperanalyse etabliert. Grundlagen hierfür wurden parallel zur laserbasierten photoakustischen Spektroskopie in Gasen in den siebziger Jahren gelegt [4], [40]. Obwohl sich diese Anwendungen nicht im Blickpunkt der hier vorliegenden Arbeit befinden, sollen sie der Vollständigkeit halber nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Für die Fluid- und Festkörperanalyse erweist sich das Grundprinzip der Photoakustik, die tatsächlich absorbierte Energie eines Mediums zu messen, als fundamentaler Vorteil, da auch optisch nicht transparente und stark streuende Medien untersucht werden können. Das Messverfahren folgt generell dem in Abbildung 1 dargestellten Prinzip. Allerdings wird nun kein mit Gas befüllter Glaszylinder bestrahlt, sondern eine in Abbildung 3 dargestellte Probenkammer [16]. Die Probe kann fest oder flüssig, optisch transparent oder diffus sein. Die zeitlich-periodisch modulierte infrarote Strahlung trifft durch ein transparentes Fenster und das eben-

falls nicht absorbierende Mittlergas auf die Probe und wird erst hier absorbiert. Die Absorption regt Gitterschwingungen in Festkörpern bzw. molekulare Vibrationszustände in Flüssigkeiten an und weist somit analog zur Absorption in Gasen eine spektrale Abhängigkeit auf. Die angeregten Zustände relaxieren, wobei nur Übergänge, die sich als Wärme und somit als Temperaturänderung des Systems manifestieren, von Bedeutung für das Messverfahren sind. Diese Temperaturänderung wird an das hermetisch abgeschlossene Mittlergas weiter gegeben und ändert dessen Temperatur und Druck. Durch die Wahl geeigneter Modulationsfrequenzen der infraroten Strahlung und die Probenkammerauslegung kann das System wieder akustisch resonant betrieben werden, was analog zur Gasspektroskopie zu einer höheren Empfindlichkeit führt. Das akustische Signal wird über ein Mikrofon erfasst und kann mit der üblichen Messtechnik elektrisch weiter verarbeitet werden.

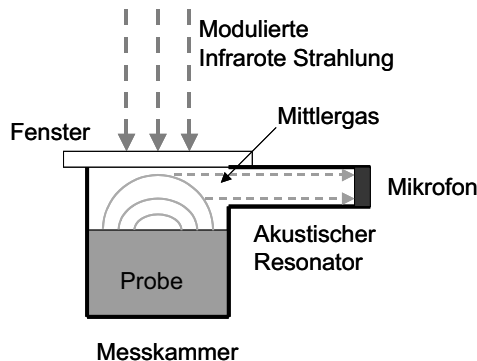


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Probenkammer für die photoakustische Spektroskopie von Flüssigkeiten und Festkörpern. Mit einem solchen Aufbau können selbst pulverförmige Stoffe analysiert werden.

Solche Messungen resultieren in einem Absorptionsspektrum, vergleichbar zur klassischen Spektroskopie [4], [16], [40]. Außer der spektralen Abhängigkeit der gemessenen Amplitude tritt auch eine zeitliche Verzögerung, also eine Phasenverschiebung, zwischen der Systemanregung (zeitlich-periodisch modulierte infrarote Strahlung) und der Systemantwort (Signal des Mikrofons) auf. Diese wird neben der thermischen Trägheit der Probe und des Wärmeübergangs zwischen Probe und Mittlergas vor allem durch die Absorptions- und Relaxationsprozesse in der Probe bestimmt. Das gemessene photoakustische Signal ist also eine komplexe Größe, die für den Fall einer optischen Absorptionslänge größer als der thermischen Diffusionslänge eine Tiefenauflösung der Probe ermöglicht [16].

Dieses breite Spektrum an Informationen, welches über nur ein Verfahren gewonnen werden kann, hat zu einer weiten Verbreitung der photoakustischen Spektroskopie außerhalb der Gasanalytik geführt. So finden sich Anwendungen in der Prozessüberwachung [41], [49], der Partikelmessung in Abgasen [48], [49] der in-vivo Untersuchung von Blutzucker [43] sowie der Echtzeitbilderzeugung bei der Laserbehandlung des grünen Stars [45], [46], der Echtzeitanalyse biologischer Prozesse [5], [44], [47], der chemischen Prozesstechnik [50] und der Materialuntersuchung [51].

1.3.2 Artverwandte und konkurrierende Prinzipien

1.3.2.1 Alternative Infrarotsensoren

Da sich diese Arbeit auf die photoakustische Gasanalyse konzentriert, werden nun jene Detektionsprinzipien vorgestellt, die als direkte Konkurrenten zur Photoakustik gelten können (siehe Abbildung 4). Man unterscheidet prinzipiell halbleiterbasierte Detektoren (photovoltaisch oder photoleitend) und thermische Sensoren. Bei Halbleitern führt elektromagnetische Strahlung definierter Wellenlänge zu einer Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband, wodurch je nach Messmethodik ein elektrischer Strom oder eine Spannung gemessen wird.

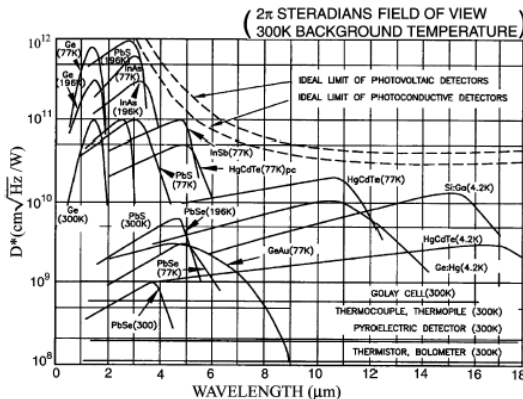


Abbildung 4: Übersicht über typische Infrarotdetektoren (aus [149]).

Verglichen wird die normierte Detektivität gegen die Wellenlänge. Photovoltaische und photoleitende Halbleiterdetektoren, insbesondere wenn sie gekühlt werden, besitzen eine besonders hohe Empfindlichkeit bei allerdings teilweise stark begrenzter spektraler Bandbreite. Thermische Detektoren, die üblicherweise bei Raumtemperatur arbeiten, besitzen eine wesentlich geringere Empfindlichkeit, die aber über weite Spektralbereiche konstant bleibt.

Man unterscheidet weiterhin intrinsische und extrinsische Halbleiterdetektoren. Beim intrinsischen Typ wird die Bandlücke des Halbleiters direkt genutzt und Elektronen durch infrarote Strahlung aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt. Diese Detektoren sind daher stark wellenlängensensitiv, temperaturabhängig und hochempfindlich. Klassische Vertreter dieses Typs sind Siliziumphotodioden für den sichtbaren und nahinfraroten Bereich und Germaniumphotodioden für den nahen bis mittleren Infrarotbereich (siehe Abbildung 4 oben links). Extrinsische Halbleiter nutzen Dotierungen und somit die Anregung von Störstellenleitung durch elektromagnetische Strahlung. Dieser Prozess ist spektral weniger selektiv und benötigt kleinere Anregungsenergien, wodurch eine größere spektrale Bandbreite dieser Detektoren erreicht wird. Bezüglich Temperaturabhängigkeit und Empfindlichkeit verhalten sich die Sensoren ähnlich dem intrinsischen Typ. Vertreter dieser Kategorie sind golddotiertes Gallium (Ga:Au), galliumdotiertes Silizium (Si:Ga) und quecksilberdotiertes Germanium (Ge:Hg) in Abbildung 4. Ein Weiterentwicklung dieser Halbleiterdetektoren sind die Quantum-Well bzw. Heterostrukturen mit kleiner Bandlücke. Hier werden dotierte Halbleiter ähnlicher Bandlücken kombiniert, wodurch Besetzungsniveaus mit definierten Anregungsenergien und Ladungsträgerkonzentrationen entstehen. Auf diese Weise kann die Quanteneffizienz und damit Empfindlichkeit über breite Spektralbereiche gesteuert werden. Neben den Seleniden, Sulfid-

den und Arseniden ist das Quecksilber-Cadmium-Tellurit (HgCdTe) das heute am weitesten verbreitete Stoffsystem dieser Gattung. Die Halbleiterdetektoren werden oft auch als photonische Detektoren bezeichnet, da ihr Funktionsprinzip auf der Interaktion von Photonen mit Elektronen im Festkörper beruht. Daraus resultieren eine spektrale Abhängigkeit der Empfindlichkeit und geringe Reaktionszeiten. Dieses Verhalten wird durch die Betriebstemperatur des Halbleiters stark beeinflusst, da die Besetzungswahrscheinlichkeit der möglichen Energieniveaus im Halbleiter gemäß der Boltzmannschen Verteilung temperaturabhängig ist.

Eine zweite Gruppe von Infrarotsensoren sind die thermischen Detektoren. Sie nutzen den pyroelektrischen Effekt, den Seebeck-Effekt (Thermoelektrische Sensoren) oder Widerstandsänderungen von Metallen (Bolometer) bzw. Druckänderungen eingeschlossener Gase (Golay-Zellen). Das bedeutet, dass elektromagnetische Strahlung vom Detektor zunächst absorbiert und in thermische Energie gewandelt werden muss. Diese thermische Energie führt zu einer Temperaturänderung des Systems, die als sekundären Effekt eine messbare physikalische Größe des Detektors ändert. Da die Temperaturänderung des gesamten Sensors naturgemäß zeitlich träger verläuft als die Änderung elektronischer Zustände im Festkörper, liegen die Ansprechzeiten thermischer Sensoren etwa ein bis drei Größenordnungen unter denen photonischer Detektoren. Da weiterhin die absorbierte elektromagnetische Strahlung zunächst in thermische Energie gewandelt werden muss und das eigentliche Messsignal aus einem sekundären Effekt resultiert, operieren thermische Sensoren über breite Spektralbereiche bei allerdings deutlich niedrigerer Empfindlichkeit. Thermische Detektoren arbeiten effektiv als Thermometer, weshalb ihre Empfindlichkeit von der absoluten Betriebstemperatur weitgehend unabhängig ist. Sie können im Gegensatz zu den meisten Halbleiterdetektoren deshalb bei Raum- oder sogar erhöhter Umgebungstemperatur betrieben werden. Temperaturschwankungen machen sich allerdings oftmals als Drift des Sensorsignals bemerkbar und müssen kompensiert werden.

Eine detaillierte Übersicht der hier nur skizzierten Sensorprinzipien findet sich in [52], [53]. Aus den präsentierten Betrachtungen ergibt sich eine enge Verwandtschaft der Photoakustik zu thermischen Detektoren in Aufbau, Wirkungsweise und Leistungsfähigkeit. Diese thermischen Prinzipien werden daher als „Konkurrenten“ nachfolgend näher betrachtet.

1.3.2.2 Pyroelektrische Sensoren

Das pyroelektrische Prinzip beruht auf der Ladungsverschiebung in polarisierten Kristallen durch Deformation als Folge thermischer Ausdehnung. Hierfür eignen sich Materialien mit einer Perowskit-Struktur, die auch ferroelektrische Eigenschaften aufweisen [54]. Gegenwärtig konzentrieren sich Forschung und Anwendung vor allem auf Triglyzerinsulfat (TGS), Lithium/Tantalniobat (LiTaO_3), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Strontium/Bariumniobat (SBN), Blei/Zirkontitanat (PT/PZT) sowie Modifikationen und Mischungen dieser Stoffe. Da die Ladungsverschiebung nur während der Kristalldeformation auftritt, ist der Effekt transient. Ein darauf beruhender Sensor reagiert also nur auf Temperaturänderungen und benötigt daher analog zur Photoakustik eine zeitlich periodische Modulation der infraroten Strahlung. Die maximale Betriebstemperatur wird durch die Curie-Temperatur definiert, bei welcher die ferroelektrischen Eigenschaften des Materials durch Änderung der Kristallstruktur verloren gehen.

Die Ladungsverschiebung manifestiert sich als messbarer Strom i_p , kann aber über einen nachgeschalteten Transimpedanzwandler auch in ein Spannungssignal u_p transformiert und verstärkt werden. Es gilt nach [55], [56]:

$$S_i = \frac{\alpha_m(\lambda) \cdot p_p \cdot A_D \cdot \omega}{\kappa \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{th}^2}} = \frac{i_p}{I(\nu) \cdot A_D} \quad (1)$$

$$S_v = \frac{\alpha_m(\lambda) \cdot p_p \cdot A_D \cdot \omega \cdot R}{\kappa \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{th}^2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{el}^2}} = R_i \cdot Z_p$$

Die Empfindlichkeit im Stromquellenbetrieb S_i [A/W] ergibt sich demnach aus der spektral-abhängigen Absorptivität $\alpha_m(\lambda)$ der strahlungsabsorbierenden Schicht, dem kristallabhängigen pyroelektrischen Koeffizienten p_p [$\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$], der Fläche des Detektors A_D [m^2], der Modulationskreisfrequenz der infraroten Strahlung $\omega = 2 \cdot \pi \cdot F$ [s^{-1}], der Wärmeleitfähigkeit κ [$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$] und der thermischen Zeitkonstante des Aufbaus $\tau_{th} = C_{th}/\kappa$ [s]. Die Empfindlichkeit im Spannungsbetrieb S_v [V/W] ergibt sich durch Multiplikation von R_i mit der Impedanz Z_p des pyroelektrischen Kristalls in Kombination mit dem Transimpedanzwandler und die elektrische Zeitkonstante $\tau_{el} = R \cdot C$ aus dem Ohmschen Widerstand und der Kapazität dieser Kombination. Die Empfindlichkeit und das Ansprechverhalten pyroelektrischer Sensoren werden durch die Eigenschaften des pyroelektrischen Materials und des geometrischen Aufbaus des Sensors charakterisiert. Das Messsignal ist umso größer, je stärker die Temperaturänderung in der pyroelektrischen Schicht ausfällt. Dies wird erreicht, indem die Wärmekapazität C_{th} des Sensors klein gehalten wird und gleichzeitig Verluste durch Wärmeleitung minimiert werden. Daraus resultiert eine Begrenzung des Ansprechverhaltens aufgrund der Definition der thermischen Zeitkonstanten. Der schematische Aufbau eines solchen Detektors ist in Abbildung 5 dargestellt.

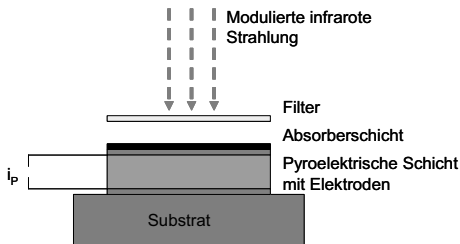


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines pyroelektrischen Detektors.

Die pyroelektrische Schicht kann ein- oder polykristallin sein und wird als Dünn- oder Dickschicht mittels Spincoating Prozessen zumeist auf Siliziumsubstraten abgeschieden. Es werden jedoch auch Einkristalle aus wässrigen Lösungen gezüchtet und als Hybride auf unterschiedlichen Substraten verwendet [54], [55], [58], [59].

Die Absorptivität ferroelektrischer Materialien ist aufgrund relativ hoher Brechungsindizes nicht sehr hoch. Es werden deshalb in der Praxis spezielle Absorptionsschichten mit $\varepsilon \sim 1$ auf der pyroelektrischen Schicht abgeschieden. Da diese Absorber spektral nicht selektiv sind, werden zusätzliche Filter benötigt, um deren spektrale Empfindlichkeit auf die für die Gasdetektion interessanten Bereiche zu begrenzen. Die Querempfindlichkeit eines solchen Sensors resultiert also aus der Qualität des verwendeten Filters.

Pyroelektrische Sensoren werden, wie andere optische Detektoren auch, über die Detektivität D^* [$\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$] und die Rauschäquivalente Leistung NEP [$\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$] (noise equivalent power) charakterisiert. Die einheitliche Definition dieser Kenngrößen ermöglicht einen direkten Vergleich der Güte sehr unterschiedlicher Sensoren und Prinzipien. Beide Größen sind definiert als [149].

$$NEP = \frac{i_{\text{noise}} \cdot I(\nu) \cdot A_D}{i_p \cdot \sqrt{f}} = \frac{I(\nu) \cdot A_D}{\text{Signal} / \text{Rauschen} \cdot \sqrt{f}}; \frac{\text{Signal}}{\text{Rauschen}} = 1 \quad (2)$$

$$D^* = \frac{\sqrt{A_D}}{NEP}$$

Dabei entspricht $I(\nu)$ [W/m²] der Intensität der infraroten Strahlung, f der Rauschbandbreite und i_{noise} [A] dem Rauschstrom. Das Rauschen ergibt sich aus dem thermischen Rauschen verursacht durch den Strahlungsaustausch zwischen Absorber und Umgebung und dem Johnson-Rauschen im Detektor. In der Literatur wird Johnson-Rauschen als der dominierende Störfaktor betrachtet [57], [60], womit sich für i_{noise} ergibt:

$$i_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \omega}{R}} \quad (3)$$

Hierbei charakterisiert T [K] die Temperatur des Detektors und k_B [J/K] die Boltzmann-Konstante. Moderne pyroelektrische Detektoren stehen heute im Strom- oder Spannungsmessregime als mikrosystemtechnisch hergestellte Komponenten kommerziell zur Verfügung [55], [58] - [62], [149], [150].

1.3.2.3 Thermoelektrische Sensoren

Thermoelektrische Sensoren basieren auf dem Seebeck-Effekt. Hierbei entsteht bei der Verbindung zweier Drähte aus Materialien (Metalle oder Halbleiter) mit unterschiedlichen Fermi-Niveaulagen eine Potentialdifferenz, die proportional zu ihrer Temperaturdifferenz ist. Die daraus resultierende Thermospannung ist rein materialabhängig. Aus der Reihenschaltung zahlreicher Einzelelemente (Thermopaare) und über den geometrischen Aufbau eines solchen Detektors kann auch hier wieder die Sensitivität gesteuert werden. Vorteilhaft ist, dass das Messsignal bereits als Spannung zur Verfügung steht. Die Empfindlichkeit S_V [V/W] und normierte Detektivität D^* ergeben sich zu [64], [66]:

$$S_V = n \cdot \alpha \cdot R_{th} \quad (4)$$

$$D^* = \sqrt{\frac{A_D}{4 \cdot k_B \cdot T \cdot R}} \cdot S_V$$

Hierbei repräsentieren n die Anzahl der Thermopaare, α [V/K] den Seebeck-Koeffizienten der Materialkombination und R_{th} [K/W] den integrierten thermischen Widerstand des Sensors. A_D [m²] entspricht der absorbierenden Sensorfläche, T [K] der Umgebungstemperatur und R [Ω] dem integrierten elektrischen Widerstand des Sensors. Wie schon bei den pyroelektrischen Sensoren ausgeführt, wird auch für thermoelektrische Sensoren die Empfindlichkeit durch die Eigenschaften der verwendeten Thermopaarung und die Sensorgeometrie bestimmt. Daraus resultiert ebenfalls das Problem der Optimierung zwischen geringer Ansprechzeit auf der einen Seite und hoher Empfindlichkeit auf der anderen. Auch dieses Verfahren ist spektral nicht selektiv, weshalb für den Einsatz als Gassensor wieder spezielle Filter

benötigt werden. Da der Seebeck-Effekt im Gegensatz zum pyroelektrischen Effekt ein kontinuierliches Signal proportional zur Sensortemperatur generiert, können thermoelektrische Detektoren auch mit nicht-modulierter infraroter Strahlung betrieben werden (Pyrometrie). Für die Gassensorik ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, das Messsignal gegen Variationen der Umgebungstemperatur zu kompensieren. Der schematische Aufbau thermoelektrischer Sensoren ist in Abbildung 6 dargestellt.

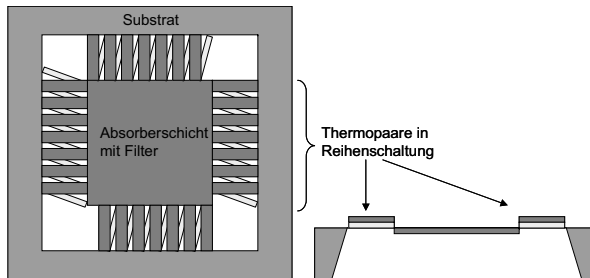


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines thermoelektrischen Sensors.

Der Aufbau besteht zumeist aus einer mikromechanisch hergestellten Membran (Si oder $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$), um eine geringe Wärmekapazität und kontrollierte Wärmeleitung in das Substrat (Si) zu erreichen. Die Membran ist über die Thermopaare mit dem Substrat verbunden, wodurch der Temperaturunterschied zwischen Substrat und angestrahlter Membran als Thermospannung messbar wird. Die Absorptivität der Membran kann durch spezielle Absorberschichten optimiert werden. Zusätzlich können mikromechanische Interferenzfilter für die spektrale Bandbreitenbegrenzung direkt integriert werden. In [63] - [67] finden sich Beispiele für solche Sensorkonstruktionen. Seebeck-Koeffizienten für gebräuchliche Thermopaare finden sich in [63] und [66].

Thermoelektrische Sensoren werden heute zumeist mittels CMOS-Prozessen [53], [63], [65], [66] in großer Stückzahl hergestellt und sind kommerziell verfügbar (siehe [149], [150] und Tabelle 2).

1.3.2.4 Bolometer und Golay Zellen

Bolometer und Golay-Zellen spielen in der modernen Infrarot-Gassensorik eine sehr spezialisierte Rolle. Da sie der Klasse der thermischen Infrarotsensoren angehören, sollen sie hier ebenfalls erwähnt werden. Bolometer sind temperaturabhängige Widerstände, die ähnlich wie thermoelektrische Sensoren ihr Ausgangssignal kontinuierlich mit der Temperatur ändern. Sie sind zumeist aus Metallen oder Kombinationen von Metallen und Halbleitern aufgebaut und daher über sehr breite Spektralbereiche (Röntgen- bis Mikrowellen) einsetzbar [68] - [72]. Da ihre Empfindlichkeit mit sinkender Umgebungstemperatur zunimmt, finden sie vor allem in der Raumfahrt (Spektrometer, Strahlungssensoren, Kalorimeter) Verwendung [70]. Sehr interessant sind auch Anwendungen in der Infrarot-Kamera-Entwicklung [73].

Golay-Zellen sind eng mit photoakustischen Detektoren verwandt und gehören zusammen mit diesen zu den ältesten bekannten Infrarotsensoren. Sie bestehen aus einer hermetisch abgeschlossenen Gaszelle, deren Wände als Absorber ausgelegt werden. Einfallende infrarote Strahlung erwärmt den Absorber, der wiederum das Gas erwärmt. So entsteht analog zur photoakustischen Spektroskopie ein Temperatur- und Drucksignal. Eine zeitlich-periodische Modulation der Strahlung ist daher auch bei diesem Prinzip notwendig. Golay-Zellen haben heute allerdings kaum noch praktische Bedeutung, da thermoelektrische Sensoren und Bolometer bei vergleichbarer Sensitivität viel einfacher hergestellt werden können.

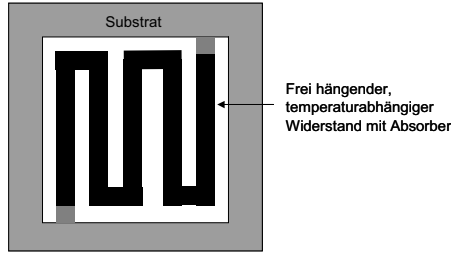


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Bolometers.

Dieser Detektortyp ist besonders einfach im Aufbau und daher sehr gut zu miniaturisieren. Er findet Anwendung in IR Kameras [53] und weltraumbasierten Spektrometern [70]. Hier ist besonders interessant, dass je nach elektrischer Beschaltung (Kalorimeter oder Bolometer) die Energie von Photonen oder die Photonendichte gemessen werden kann.

Die Empfindlichkeit S_v [V/W] und Rauschgrenze NEP von Bolometern ergibt sich nach [68] - [70] zu:

$$S_v = \frac{\alpha_m(\lambda) \cdot I_B \cdot \beta_{el} \cdot R_0}{\kappa \cdot (1 + i \cdot \omega \cdot C_{in} / \kappa)} \quad (5)$$

$$NEP^2 = 4 \cdot k_B \cdot T \cdot \left[\frac{T \cdot \kappa}{\alpha_m(\lambda)^2} + \frac{2 \cdot A_D \cdot \sigma_{SB} \cdot T_0^5}{\alpha_m(\lambda) \cdot T} + \frac{R_0}{|S_v|^2} \right]$$

Dabei stellt I_B [A] den Biasstrom zur Auslesung des Widerstandes dar. β_{el} [Ω/K] steht für den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. R_0 [Ω] ist der Widerstand bei Bezugstemperatur (meist Umgebungstemperatur T_0). κ [W/K] entspricht der Wärmeleitfähigkeit des Sensors und σ_{SB} ist die Stefan-Boltzmann Konstante.

Die rauschäquivalente Leistung des Detektors resultiert im Wesentlichen aus drei Komponenten, wenn man den Einfluss der nachgeschalteten Elektronik vernachlässigt. Das ultimative Limit resultiert aus dem thermischen Rauschen (erster Summand in Gleichung (5)). Optische Fluktuationen aufgrund des Strahlungsaustausches mit der Umgebung (zweiter Term in Gleichung (5)) spielen für Detektoren bei erhöhten Umgebungstemperaturen eine Rolle. Der elektrische Widerstand des Bolometers verursacht Johnson-Rauschen (dritter Term in Gleichung (5)).

Wie für die anderen thermischen Detektoren auch, muss für Bolometer ein Optimum zwischen kleiner Ansprechzeit (geringe thermische Trägheit) und niedriger thermischer Kapazität sowie thermischer Leitfähigkeit, also hoher Empfindlichkeit gefunden werden.

Neuere Entwicklungen insbesondere für Weltraumanwendungen nutzen außerdem nichtlineare Supraleiter-Effekte für besonders empfindliche Sensoren. Im Blickpunkt stehen dabei Mischverbindungen von Metallen oder Metallen und Nichtleitern mit Tunneleffekten an den Grenzschichten (Supraleiter–Normalleiter – Supraleiter = SNS und Supraleiter – Isolator – Supraleiter = SIS) [70].

1.3.2.5 Sensorsysteme basierend auf thermischen Infrarotdetektoren

Kommerzielle Gasdetektoren sind generell als NDIR Sensoren oder Spektrometer (FTIR des Michelson-Typs) aufgebaut. Als Infrarotsensoren werden überwiegend thermische Detektoren (pyroelektrisches oder thermoelektrisches Prinzip) verwendet, da Halbleiterdetektoren entweder eine zu geringe spektrale Bandbreite besitzen oder zu teuer und aufwendig sind. Aufgrund der überlegenen Empfindlichkeit und ihres Ansprechverhaltens bestehen allerdings intensive Bestrebungen, auch kommerzielle Gasmesssysteme damit auszustatten [24], [74]. Zunächst soll eine Übersicht der typischen Eigenschaften thermischer Infrarotsensoren gegeben werden (Tabelle 2).

Typ	Abmessungen	S	D* [cm·Hz ^{1/2} /W]	Referenz
Pyroelektrische Sensoren				
PZT-Zeile	0,12 x 1mm	250 V/W 5 µA/W	1·10 ⁸ (10Hz, 1W)	[58], [151]
LIE-331 (LiTaO ₃) LIE-332 (LiTaO ₃)	∅ 1,3mm ∅ 1,3mm	3 µA/W 1100 V/W	4,5·10 ⁸ (10Hz, 1W)	[150]
LIE-311 (LiTaO ₃) LIE-312 (LiTaO ₃)	∅ 2mm ∅ 2mm	2 µA/W 650 V/W	6,4·10 ⁸ (10Hz, 1W)	
LHi807	1,5 x 1,5mm	640 V/W	1,7·10 ⁸ (10Hz, 1W)	[152]
Thermoelektrische Sensoren				
1M 2M	∅ 1mm 2 x 2mm	23 V/W 19 V/W	2,9·10 ⁸ (10Hz, 1W) 3·10 ⁸ (10Hz, 1W)	[153]
TPS 334 TPS 434 TPS 534	0,7 x 0,7mm 0,5 x 0,5mm 1,2 x 1,2mm	35 V/W 35 V/W 20 V/W	7·10 ⁷ (10Hz, 1W) 7·10 ⁷ (10Hz, 1W) 8·10 ⁷ (10Hz, 1W)	[152]
p/n Polysilizium	1 x 1mm	93 V/W	1,4·10 ⁸ (10Hz, 1W)	[66], [67]
Al/n Polysilizium Al/p Polysilizium	1 x 1mm	8,5 V/W -7,8 V/W	3·10 ⁷ (10Hz, 1W) 2·10 ⁷ (10Hz, 1W)	
Pt/n Polysilizium Pt/p Polysilizium	1 x 1mm	28 V/W -30,5 V/W	8,3·10 ⁷ (10Hz, 1W) 9,1·10 ⁷ (10Hz, 1W)	
Bolometer				
YBaCuO auf Si [80K]	0,7 x 0,01mm	100 V/W 38 A/W	4 - 5·10 ⁸ (200Hz, 1W)	[71]
a-Si _{1-x} Ge _x :H:F	0,06 x 0,06mm	0,006 A/W	7·10 ⁶ (10Hz, 1W)	[72]
YbaCuO & DyBaCuO auf Si ₃ N ₄ , Si, Al ₂ O ₃ [<80K]	1 x 1mm	200 – 800 V/W	1·10 ⁸ –4,2·10 ⁹ (10Hz, 1W)	[70]
Pb-Cu-Pb SNS [<1K]	1 x 1mm	3 V/W	1·10 ¹² (10Hz, 1W)	
Cu-CuO SIN [<1K]	1 x 1mm	~ 10 ⁹ V/W	1·10 ¹⁶ (10Hz, 1W)	

Tabelle 2: Übersicht thermischer Infrarotsensoren.

Die angegebenen Werte gelten für eine Betriebstemperatur von 300K, mit Ausnahmen angegeben in Klammern. Alle Detektoren wurden ohne Filter oder Fenster vermessen. Als Strahlungsquelle wird standardisiert ein Planckscher Strahler bei 500K verwendet.

Die Sensitivität von Infrarot-Gassensoren wird aber nicht nur von den Eigenschaften der verwendeten Detektoren, sondern auch vom Aufbau des Sensorsystems bestimmt. Kriterien sind die Intensität der Infrarotquellen, die Länge des Absorptionspfades und die Qualität der spektralen Filterung. Das letzte Kriterium wird durch spektrometrische Sensoren, insbesondere Michelson-FTIR-Interferometer, nahezu optimal erfüllt. Die Länge des Absorptionspfades spielt für diese Spektrometer im Gegensatz zu denen des photoakustischen Typs ebenfalls eine wichtige Rolle, da hier die Transmission durch eine Gasprobe bestimmt wird (siehe auch Gleichung (39), Lambert-Beer Gesetz). Eine Zusammenfassung typischer Empfindlichkeiten von in der Literatur beschriebenen Infrarot-Gasmesssystemen unter Berücksichtigung oben genannter Kriterien ist in Tabelle 3 gegeben.

Typ	IR Quelle / Detektor	Pfadlänge	Gassensitivität	Referenz
NIR Spektrometer	Dioden Laser / Photodiode	3600cm	0,7ppm NH ₃	[24]
IR Spektrometer	Planck-Strahler / pyroelektrische Zeile (1x64)	50cm	3ppm CO ₂ 40ppm CO	[58], [151]
NIR Spektrometer	Dioden Laser / Photodiode	1500cm	4ppm NH ₃	[74]
EADS CRC NDIR Sensor	MEMS Hotplate / thermoelektrischer Detektor	12cm	100±50ppm CO ₂ 200±50ppm CH ₄ 500±200ppm CO	[75]
Perkin Elmer NDIR Sensor	Planck-Strahler / thermoelektrischer Detektor	~ 5cm	100ppm CO ₂	[152]
VAISALA Carbocap NDIR Sensor	MEMS Hotplate / thermoelektrischer Detektor mit durchstimmbarem Fabry - Perot Filter	8 - 14cm	30ppm CO ₂	[154]
PemTech NDIR Sensor	Planck-Strahler / thermoelektrischer Detektor	~ 10cm ~ 10cm	50ppm CO ₂ 400ppm CH ₄	[155] [156]
Dräger NDIR Sensor	Planck-Strahler / thermoelektrischer Detektor	~ 5cm	100ppm CO ₂ 1000ppm HC	[157] [158]
Dynament NDIR Sensor	Wolfram-Draht / pyroelektrischer Detektor	1cm	100ppm CO ₂ 200ppm HC	[159] [160]
KT Sensor NDIR Sensor	Planck-Strahler / thermoelektrischer Detektor	~30cm ~10cm	50ppm CO 100ppm CO ₂	[161] [162]
Edinburgh Instr. NDIR Sensor	Planck-Strahler / thermoelektrischer Detektor	2cm	100ppm CO ₂ 1000ppm HC 2000ppm CO	[163]
Yokogawa NDIR Gasanaly- sator	Planck-Strahler / thermoelektrische Detektoren	> 1m	5ppm CO ₂ , CO, NO, SO ₂ 10ppm CH ₄	[164]

Tabelle 3: Übersicht über nicht-photoakustische Infrarotspektrometer und NDIR Gassensoren.

Die hier beschriebenen Systeme sind oftmals für mobile Anwendungen bestimmt und mit dem Ziel einer Miniaturisierung und Kostenreduzierung für Massenanwendungen entwickelt worden. Sie können als Maßstab für das in dieser Arbeit realisierte Sensorsystem angesehen werden.

2 Grundlagen des photoakustischen Effekts

2.1 Physikalische Grundlagen

2.1.1 Der photoakustische Effekt

Photoakustik basiert auf der Anregung eines Mediums durch Absorption elektromagnetischer Strahlung. Dieser angeregte Zustand relaxiert unter Abgabe der Anregungsenergie und erzeugt eine Temperatur- und Druckänderung im Medium, welche messtechnisch erfasst werden kann. Die Absorption erfolgt spektral selektiv und ist daher charakteristisch für das Medium.

In Gasen ist der photoakustische Prozess durch schmalbandige Absorptionslinien sehr variabler Stärke gekennzeichnet. In Abhängigkeit des spektralen Bereichs werden unterschiedliche Zustände in Gasmolekülen angeregt. Im langwelligen Infrarotspektrum (10 – 100µm) werden vor allem molekulare Rotationszustände angeregt, im mittleren Infrarot (1 – 10µm) überwiegend molekulare Vibrations- und kombinierte Vibrations-Rotationszustände und im nahen Infrarot (700 – 1100nm) bzw. sichtbaren Bereich (450 – 700nm) bereits atomare Zustände (Besetzungsniveaus von Elektronen).

In Abhängigkeit des Anregungszustandes variieren die typischen Relaxationsmechanismen. Prinzipiell können angeregte Zustände über folgende Mechanismen relaxieren:

- Teilchenstöße
- Spontane Emission
- Induzierte Emission

Bei der Relaxation von molekularen Vibrations- und Rotationszuständen dürften Stoßprozesse dominieren. Allerdings kann die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes durch spontane Emission signifikant beeinflusst werden. Die induzierte Emission sollte nur bei Verwendung von Strahlungsquellen hoher Intensität (z.B. Laser) von Bedeutung sein.

2.1.2 Beschreibung über die Ratengleichung im Zeit- und Frequenzbereich

Aus obiger Betrachtung bietet sich an, den Prozess über eine parametrische Ratengleichung zu beschreiben. In einer photoakustischen Zelle definierten Volumens befinden sich demnach n Teilchen eines Gases. Davon befinden sich n_0 Teilchen in einem Grundzustand 0 und n_1 Teilchen in einem angeregten Vibrationszustand 1. Für die Teilchendichte im Volumen gilt der Erhaltungssatz:

$$N = N_0 + N_1 \quad (6)$$

Es gilt weiter die Randbedingung:

$$\frac{dN}{dt} = 0 \quad (7)$$

da die photoakustische Zelle hermetisch dicht verschlossen ist. Für die zeitliche Änderung der Teilchendichten N_0 und N_1 gilt dann:

$$\frac{dN_1}{dt} = (A_{01} + ST_{01}) \cdot (N - N_1) - (ST_{10} + SP_{10} + A_{10}) \cdot N_1 \quad (8)$$

Die Anregung aus dem Zustand 0 in den Zustand 1 erfolgt durch Absorption, beschrieben durch den Koeffizienten A_{01} oder Stöße von Teilchen im Zustand 0, die unter Berücksichtigung der Energie-, Impuls- und Drehimpulserhaltung eine Anregung zulassen (ST_{01}). Die Abregung aus dem Zustand 1 in den Zustand 0 ist nur möglich durch Teilchenstöße (ST_{10}), spontane Emission (SP_{10}) oder induzierte Emission (A_{10}). Die Absorption und induzierte Emission bestimmen sich gemäß Gleichung (9).

$$A_{01} = \frac{\psi_0 \cdot S \cdot \beta}{\pi \cdot \Delta \nu}$$

$$A_{10} = \frac{\psi_0 \cdot S \cdot \gamma}{\pi \cdot \Delta \nu} \quad (9)$$

Hierbei repräsentiert $\psi_0 = I_E / \zeta$ die Dichte aller Photonen der Anregungsenergie $\zeta = h \cdot c \cdot \nu$ bei einer Wellenzahl ν und bezogen auf die Intensität I_E eines realen Infrarotstrahlers. S stellt die Stärke der Absorptionslinie bei Wellenzahl ν und Anregungsenergie ζ und $\pi \Delta \nu$ die Halbwertsbreite dieser Linie dar.

Aufgrund der Kopplung von Vibrations- und Rotationszuständen in Gasen ([76], Kapitel III, [77], Kapitel 7 und [78]) bezieht sich ein Übergang von Zustand 0 in Zustand 1 sowohl auf einen diskreten Vibrations- als auch Rotationszustand des Moleküls. Die Faktoren β beziehungsweise γ beschreiben daher die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül sowohl in einem passenden Vibrations- als auch Rotationszustand für den Übergang 01 beziehungsweise 10 befindet.

Die Anregung und Relaxation über Stöße lässt sich durch eine Zeitkonstante τ_ν definieren. Es gilt nach [3], Kapitel 5:

$$\frac{1}{\tau_\nu} = ST_{10} - ST_{01}$$

$$ST_{01} = ST_{10} \cdot e^{-\frac{\zeta}{k_B T}} \quad (10)$$

Wenn Anregungszustand 1 nicht schon bei Raumtemperatur gesättigt sein soll, muss gelten $\zeta \gg k_B \cdot T$. Damit wird ST_{01} in Gleichung (10) näherungsweise Null.

Die bei einem Stoß übertragene Energie kann zu unterschiedlichen Zuständen der beteiligten Moleküle führen [79].

1. Stoß zweier gleicher Moleküle, wobei das eine Molekül von Zustand 1 in Zustand 0 übergeht und das andere Molekül von Zustand 0 in Zustand 1 (Vibration – Vibration). Dieser Zustand muss gemäß den Gesetzen der Energieerhaltung früher oder später ebenfalls in eine Translation, also Wärme umgesetzt werden, damit das System ein thermisches Gleichgewicht erreicht.
2. Stoß zweier unterschiedlicher Moleküle ähnlicher Anregungsenergie ζ bzw. ζ' , wobei ein Molekül von Zustand 1 in Zustand 0 übergeht und das andere von Zustand 0' in Zustand 1'. Der Unterschied in den Anregungsenergien wird durch eine Änderung der

Translations- und Rotationsenergie der Moleküle ausgeglichen. Ein daraus resultierender Effekt ist die kinetische Kühlung, wie sie für Mischungen aus CO ($\nu \sim 2143 \text{cm}^{-1}$) und N₂ ($\nu \sim 2330 \text{cm}^{-1}$) bekannt ist (Vibration – Vibration' / Translation). Auch hier muss die Vibrationsenergie des Zustandes V' schließlich in molekulare Translation umgesetzt werden.

3. Stoß zweier gleicher oder unterschiedlicher Moleküle, wobei ein Molekül vom Zustand 1 in den Zustand 0 übergeht und die Vibrationsenergie in eine Änderung der Translation und Rotation beider Moleküle umgesetzt wird (Vibration – Translation).

Aus dieser Betrachtung leitet sich folgender Zusammenhang ab:

$$\frac{1}{\tau_V} = \frac{1}{(i \cdot \tau_{vv} + \tau_{vi})} + \frac{1}{(j \cdot \tau_{vv} + \tau_{vj})} + \frac{1}{\tau_{VT}} \quad (11)$$

$i, j \geq 1$

Für die Photoakustik sind nur jene Stöße von Interesse, bei denen die Vibrationsenergie des angeregten Zustandes 1 in eine erhöhte Translation von Gasmolekülen umgesetzt wird, also hauptsächlich der dritte Effekt. Vielteilchen- oder Mehrfachstöße werden in Gleichung (11) durch die Summanden $i \cdot \tau_{vv} + \tau_{vi}$ bzw. $j \cdot \tau_{vv} + \tau_{vj}$ berücksichtigt. Betrachtet man nur ein Gas in der photoakustischen Zelle und vernachlässigt vorerst Vielfachstöße, so vereinfacht sich Gleichung (11) zu:

$$\frac{1}{\tau_V} \cong \frac{1}{\tau_{VT}} \quad (12)$$

Aus den Betrachtungen zu (10) und (12) folgt dann:

$$ST_{10} = \frac{1}{\tau_{VT}} \quad (13)$$

Die spontane Emission ist ein molekülspezifischer Parameter, der außerdem vom Anregungszustand abhängt. Da dieser Effekt nicht von äußeren Einflussfaktoren (elektromagnetische Wellen, Stöße) abhängt, kann er durch eine einfache Zeitkonstante berücksichtigt werden.

$$SP_{10} = \frac{1}{\tau_{SP}} \quad (14)$$

Aus der Zusammenfassung der Parameter in Gleichung (9), (13) und (14) kann die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e wie folgt bestimmt werden.

$$\frac{1}{\tau_e} = ST_{10} + SP_{10} + A_{10} = \frac{1}{\tau_{VT}} + \frac{1}{\tau_{SP}} + \frac{\psi_0 \cdot S \cdot \gamma}{\pi \cdot \Delta U} \quad (15)$$

Gleichung (8) kann dann geschrieben werden als:

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{N_1}{\tau_e} = A_{01} \cdot N_0 \quad (16)$$

Als weitere Randbedingung wird vorausgesetzt, dass $N_0 \cong N$ gilt. Das ist zulässig für niedrige Photonendichten ψ_0 , wie sie für thermische Strahler typisch sind und Anregungsenergien $\zeta \gg k_B \cdot T$. Die lineare Differentialgleichung (16) hat bei einer Sprunganregung $\psi(t < t_0) = 0$ bzw. $\psi(t > t_0) = \psi_0$ dann die Lösung:

$$N_1(t) = A_{01} \cdot N \cdot \tau_e \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_e}}\right) \quad (17)$$

Untersucht man den stationären Fall $dN_1/dt = 0$, so gilt:

$$A_{01} \cdot N = \frac{N_1}{\tau_e} \quad (18)$$

Die Zulässigkeit der Randbedingung $N_0 \cong N$ wird in Abbildung 8 an einem Fallbeispiel untersucht.

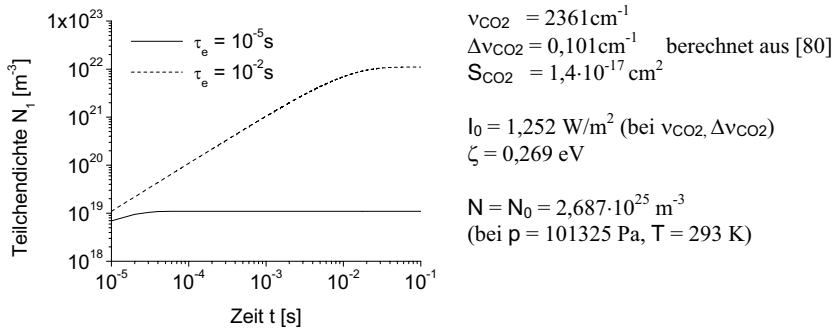


Abbildung 8: Abschätzung der Teilchendichte angeregter Moleküle nach Gleichung (17) für die vereinfachende Annahme $N = N_0$ am Beispiel von CO_2 .

Die Absorptionsdaten wurden für die stärkste Absorptionslinie bei $\nu_{\text{CO}_2} = 2361 \text{ cm}^{-1}$ aus der HITRAN Datenbasis [80] bestimmt. Da diese Daten überwiegend spektrometrisch bestimmt wurden, ist dabei die Übergangswahrscheinlichkeit β implizit in S_{CO_2} enthalten. Die Intensität des infraroten Strahlers I_0 wurde aus der Planckschen Gleichung für den thermischen Strahler unter Annahme einer Emissivität von 1 und einer Temperatur von 1000K bei ν_{CO_2} und $\Delta\nu_{\text{CO}_2}$ bestimmt. Variiert wurde die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e . Selbst für sehr lange Lebensdauern gilt $N_1 \ll N_0$.

Unter diesen Randbedingungen kann nun Gleichung (16) auch für eine harmonische Anregung $\psi(t) = 0,5 \cdot M \cdot \psi_0 \cdot (\sin \omega t + 1)$ im Zeitbereich gelöst werden, wobei M der Modulationstiefe des Emitters ($0 < M < 1$) entspricht.

Ansatz nach [81], Para. 8.1.1.2:

$$\frac{dy}{dx} + P(x) \cdot y = Q(x) \quad (19)$$

$$y = e^{-\int P dx} \cdot \int Q \cdot e^{\int P dx} dx + C$$

Lösung:

$$N_1(t) = 0,5 \cdot N \cdot \tau_e \cdot A_{01} \cdot \left(\frac{M \cdot \sin(\omega \cdot t - \arctan(\omega \cdot \tau_e))}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2}} + 1 \right) \quad (20)$$

Die Abhängigkeit der Teilchendichte $N_1(t)$ von der Modulationsfrequenz F der Infrarotquelle bei harmonischer Anregung ist in Abbildung 9 dargestellt.

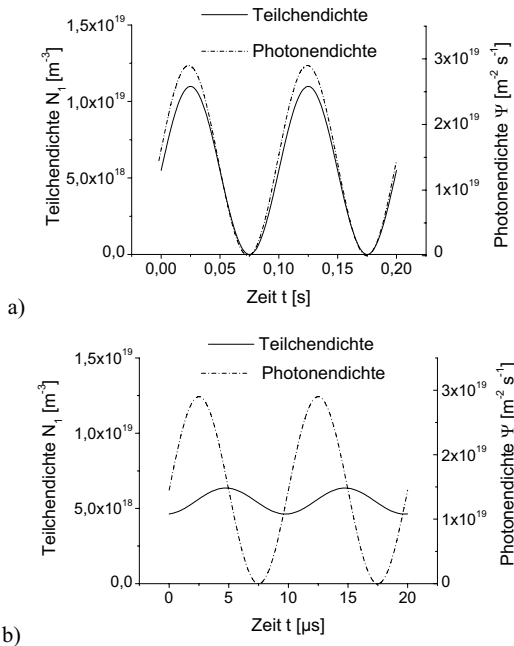


Abbildung 9: Bestimmung der Teilchendichte N_1 bei harmonischer Anregung $\psi(t)$ gemäß Gleichung (20). Die Rechnung basiert auf den Beispieldaten aus Abbildung 8 für $\tau_e = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$. Die Anregungsfrequenz $F = \omega/2\pi$ beträgt 10 Hz (Diagramm a) bzw. $F = 100 \text{ kHz}$ (Diagramm b). Die Modulationstiefe $M = 1$.

Aus dieser Lösung wird ersichtlich, dass die Dichte der angeregten Teilchen N_1 proportional der Dichte der anregenden Photonen ψ ist, solange $\omega^2 \cdot \tau_e^2 \sim 0$ erfüllt ist. Für Anregungsfrequenzen ω in der Größenordnung von $1/\tau_e$ tritt eine deutliche Dämpfung und eine zeitliche Verzögerung von N_1 gegenüber der Anregung ψ auf. Bei hohen Photonendichten (z.B. $\psi_0 > 10^{25} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $\zeta = 0,269 \text{ eV}$ in Abbildung 8) verliert der zeitabhängige Term in Gleichung (20) an Bedeutung und die Teilchendichte N_1 geht in Sättigung. Die Voraussetzung $N \neq N_0$ ist nicht

mehr erfüllt. Das Sättigungsniveau wird dann durch das Verhältnis β/γ bestimmt (siehe Gleichung (9)). Vergleichbare Lösungen werden auch durch andere Autoren (zum Beispiel [82], Gleichung 9 für geringe Intensitäten der Infrarotquelle) beschrieben.

Um den Einfluss der Modulationsfrequenz F und weiterer zeitabhängiger Parameter auf den photoakustischen Effekt im Folgenden näher zu untersuchen, ist eine Lösung der linearen Differentialgleichung (16) mit konstanten Koeffizienten im Frequenzbereich sinnvoll. Einen Lösungsansatz bietet die Fourier-Transformation. Die Anregungsfunktion ist dann von komplexer Form.

$$\psi(t) = \psi_0 \cdot M \cdot (\cos(\omega \cdot t) + j \cdot \sin(\omega \cdot t)) = \psi_0 \cdot M \cdot e^{j\omega t} \quad (21)$$

Die Teilchendichte N_1 der angeregten Moleküle ergibt sich äquivalent zu

$$N_1(t) = N_1 \cdot e^{j\omega t + \varphi} \quad (22)$$

Gleichung (16), erweitert um τ_e , kann dann geschrieben werden als

$$j\omega \cdot \tau_e \cdot N_1 \cdot e^{j\omega t + \varphi} + N_1 \cdot e^{j\omega t + \varphi} = N \cdot M \cdot A_{01} \cdot \tau_e \cdot e^{j\omega t} \quad (23)$$

Aus dem Verhältnis der komplexen Terme N und N_1 ergibt sich die Fourier-Transformierte.

$$N_1(j\omega) = \frac{N \cdot M \cdot A_{01} \cdot \tau_e}{j\omega \cdot \tau_e + 1} \quad (24)$$

Gleichung (24) stellt somit die komplexe Lösung von Gleichung (16) im Frequenzraum dar.

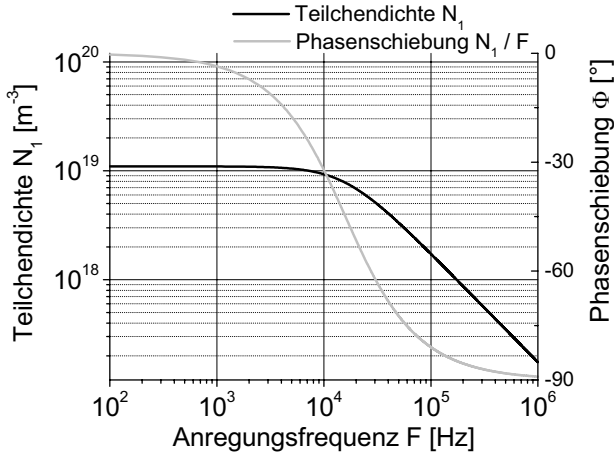


Abbildung 10: Bestimmung der Teilchendichte N_1 bei harmonischer Anregung $\psi(t)$ gemäß Gleichung (24). Die Rechnung basiert auf den Beispieldaten aus Abbildung 8 für $\tau_e = 1 \cdot 10^{-3}$ s. Die -3 dB Grenzfrequenz liegt bei 20 kHz. Die Teilchendicht bei $\omega\tau_e \sim 0$ ($f < 3$ kHz, Phasendifferenz 15°) entspricht dem stationären Wert $1,1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ (vergleiche auch Abbildung 8 und Abbildung 9).

Mit den Gleichungen (16), (20) und (24) wird die Anregung und Relaxation molekularer Vibrations- und Rotationszustände durch infrarote Strahlung im Zeit- und Frequenzbereich be-

schrieben. Diese Gleichungen gelten unter der Annahme kleiner Intensitäten der infraroten Strahlung ($\psi \ll 10^{25} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und Gastemperaturen $T < 1000 \text{ K}$. Daraus wird nun die Entstehung des photoakustischen Drucks hergeleitet.

2.1.3 Entstehung des photoakustischen Drucks

Ein Drucksignal in einem isochoren, geschlossenen Gasvolumen kann nur entstehen, wenn sich die kinetische Energie der Moleküle ändert. Das ist in dem hier betrachteten System nur über Vibrations-Translationsstoßrelaxationen der angeregten Moleküle N_1 möglich. Die Translationsenergie $E(t) = 3/2 \cdot k_B \cdot (T(t) - T_0)$ muss schließlich durch thermische Diffusion in die Kammerwand bis zum Gleichgewichtszustand abgebaut werden. Dieser Vorgang kann analog zur mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes über eine Zeitkonstante τ_{th} beschrieben werden, wenn die Kammerwand als thermisch große Masse mit definierter Temperatur betrachtet wird. Daraus ergibt sich folgender Ansatz:

$$\frac{dE}{dt} = \zeta \cdot \frac{N_1(\omega, t)}{\tau_{VT}} - \frac{E(t)}{\tau_{th}} \quad (25)$$

Die Differentialgleichung (25) kann nun wieder im Zeitbereich gemäß Ansatz (19) gelöst werden.

$$E(t) = \frac{\tau_e \cdot \tau_{th}}{2 \cdot \tau_{VT}} \cdot \zeta \cdot N \cdot A_{01} \cdot \left(\frac{M \cdot \sin(\omega \cdot t - \arctan(\omega \cdot \tau_e) - \arctan(\omega \cdot \tau_{th}))}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{th}^2}} + 1 \right) \quad (26)$$

Geht man davon aus, dass die Modulationsfrequenz $2 \cdot \pi \cdot F$ wahrscheinlich größer als $1/\tau_{th}$ aber kleiner als $1/\tau_e$ ist, jedoch in jedem Fall kleiner als die Eigenfrequenz der photoakustischen Zelle, so ergibt sich aus der gaskinetischen Definition für den Druck die Lösung:

$$P(t) = \frac{2 \cdot \tau_e \cdot \tau_{th}}{6 \cdot \tau_{VT}} \cdot \zeta \cdot N \cdot A_{01} \cdot \left(\frac{M \cdot \sin(\omega \cdot t - \arctan(\omega \cdot \tau_e) - \arctan(\omega \cdot \tau_{th}))}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{th}^2}} + 1 \right) \quad (27)$$

Betrachtet man die Entstehung des Drucksignals als adiabatisch, was für hinreichende Wandabstände der meisten Moleküle zutreffend ist, so muss (27) mit dem Faktor $3/2 \cdot (\gamma_{ad} - 1)$ multipliziert werden [83]. Die Lösung von (25) im Zeitbereich lautet dann:

$$P(t) = \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e \cdot \tau_{th}}{2 \cdot \tau_{VT}} \cdot \zeta \cdot N \cdot A_{01} \cdot \left(\frac{M \cdot \sin(\omega \cdot t + \Phi)}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{th}^2}} + 1 \right) \quad (28)$$

$$\Phi = -\arctan(\omega \cdot \tau_e) - \arctan(\omega \cdot \tau_{th})$$

Dieses Ergebnis entspricht auch der allgemeinen Lösung nach [84], [85]. Es ergibt sich für eine Modulation $2 \cdot \pi \cdot F \ll 1/\tau_{th}$ und $2 \cdot \pi \cdot F \ll 1/\tau_e$ ein Drucksignal, das aus der Intensität des Emitters und der Absorptivität des Gases (beschrieben über den Faktor A_{01}) auf der einen Seite und die Effizienz der V-T Relaxation (τ_e/τ_{VT}) sowie die thermische Zeitkonstante τ_{th} des Systems auf der anderen Seite bestimmt wird. Das Drucksignal folgt proportional der Anregung und erreicht den Maximalwert:

$$\frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e \cdot \tau_{th}}{\tau_{VT}} \cdot \zeta \cdot N \cdot A_{01} \cdot M \quad (29)$$

Für $2 \cdot \pi \cdot F \sim 1/\tau_{th}$ wird dieses Signal gedämpft und nähert sich für $1/\tau_e \gg 2 \cdot \pi \cdot F \gg 1/\tau_{th}$ dem Mittelwert von (29). Das Gleiche würde auch für $2 \cdot \pi \cdot F \sim 1/\tau_e$ passieren, vorausgesetzt $\tau_{th} \ll \tau_e$. Für einen hinreichenden Abstand von τ_{th} und τ_e (wenigstens zwei Größenordnungen) ist der transiente Anteil des photoakustischen Drucks demnach nur von einer der beiden Zeitkonstanten abhängig. Der stationäre End- bzw. Mittelwert dagegen wird durch beide Parameter gleichermaßen bestimmt. Schließlich muss noch berücksichtigt werden, dass das Verhältnis τ_e/τ_{VT} nicht beliebig sein kann, sondern über Gleichung (15) gekoppelt ist. Dieser Einfluss der Modulationsfrequenz F bei gegebenen Parametern τ_e und τ_{th} wird in Abbildung 11 verdeutlicht.

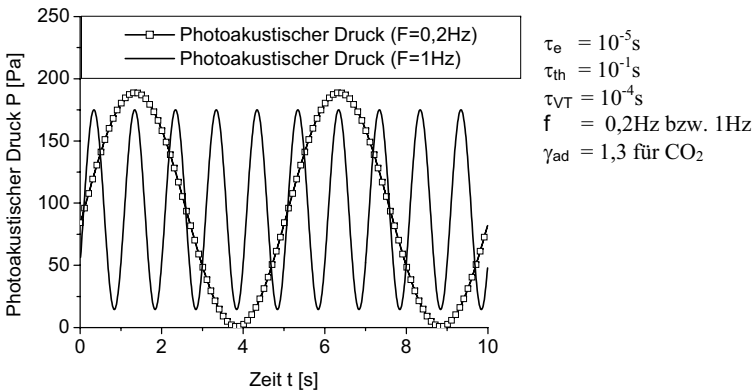


Abbildung 11: Photoakustisches Drucksignal berechnet nach (28). Die Absorptionsparameter wurden gemäß Abbildung 8 gewählt. Die Anregungsfrequenz beträgt 0,2 bzw. 1 Hz. Mit zunehmender Anregungsfrequenz ist das Einschwingen der Druckamplitude auf den stationären Mittelwert erkennbar.

Gleichung (25) kann durch die Fourier-Transformation gemäß Ansatz (21) und (22) auch wieder im Frequenzbereich gelöst werden.

$$P(j\omega) = \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \zeta \cdot N \cdot A_{01} \cdot M \cdot \tau_e \cdot \tau_{th}}{\tau_{VT} \cdot (j\omega \cdot \tau_{th} + 1) \cdot (j\omega \cdot \tau_e + 1)} \quad (30)$$

Für diese Lösung gelten prinzipiell die gleichen Betrachtungen, wie für die Lösung im Zeitbereich (siehe Abbildung 12).

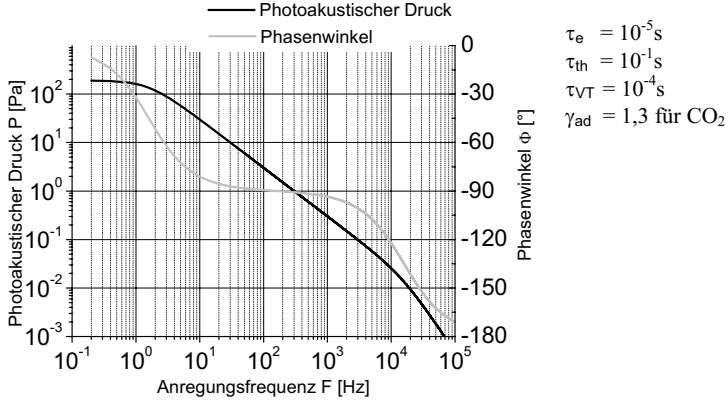


Abbildung 12: Photoakustisches Drucksignal berechnet nach (30). Die Absorptionsparameter wurden gemäß Abbildung 8 gewählt. Der Frequenzgang wird durch die thermische Zeitkonstante des Füllgases τ_{th} dominiert. Erst bei hohen Anregungsfrequenzen wird der Einfluss der mittleren Lebensdauer τ_e durch eine erneute Phasenverschiebung ($F > 1\text{kHz}$) bzw. ein Abknicken der Amplitude ($F > 10\text{kHz}$) erkennbar. Die Amplitude der Frequenzdarstellung entspricht dem Maximalwert der zeitabhängigen Darstellung in Abbildung 11.

Gleichung (30) lässt sich auch über eine rein akustische Betrachtung herleiten [4], [83]. Angesetzt wird hier die inhomogene Wellengleichung.

$$\nabla^2 P - c_s^{-2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -[(\gamma_{ad} - 1) \cdot c_s^{-2}] \frac{\partial E}{\partial t} \quad (31)$$

Hierbei repräsentiert c_s die Schallgeschwindigkeit und $E = N \cdot A_{01} \cdot (\tau_e / \tau_{VT}) \zeta$ die durch infrarote Absorption und Stoßrelaxation generierte Wärme, also eine molekulare Translationsenergie. Die Lösung dieser Gleichung führt zu

$$P_i(j\omega) = -\frac{j\omega}{\omega_i^2} \cdot \frac{[(\gamma_{ad} - 1) / V_C] \int P_i \cdot E dV}{1 - \omega^2 / \omega_i^2 - j\omega / \omega_i Q_i} \quad (32)$$

Dabei stellt $i = 0, 1, \dots, n$ die Eigenfrequenzen des Systems dar. Das Integral

$$\frac{1}{V_C} \int P_i \cdot E dV \quad (33)$$

beschreibt die Entstehung des photoakustischen Drucks P aus der Verteilung der Wärmefunktion E über das Kammervolumen V_C . Q_i repräsentiert einen spezifischen Dämpfungsfaktor für jede Eigenfrequenz, der sich aus den Verlusttermen des Systems bestimmen lässt. Betrachtet man die nullte Eigenfrequenz und eine homogene Verteilung der Photonendichte über das Kammervolumen, so vereinfacht sich (32) zu

$$P_0(j\omega) = \frac{j(\gamma_{ad} - 1)E}{\omega(1 + j / \omega\tau_{th})} \quad (34)$$

Der Dämpfungsfaktor Q_i kann hier vernachlässigt werden, da $\omega_0=0$ gilt [4]. Damit beschreibt (34) die nullte Eigenfrequenz des Systems als verlustfrei. Dieser Ausdruck ist identisch zu (30), wenn dort der Verlustterm $j\omega\tau_e + 1$ ausgeschlossen werden kann (siehe Abbildung 13).

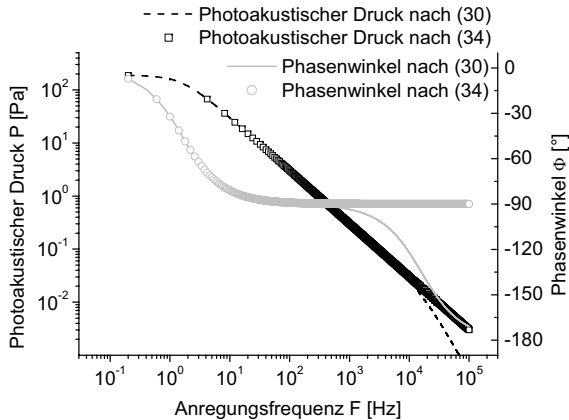


Abbildung 13: Photoakustisches Signal nach Lösung (30) und (34).

Die Absorptionsparameter wurden gemäß Abbildung 8 gewählt. τ_e , τ_{th} und τ_{VT} sind gemäß Abbildung 11 festgelegt. Der Einfluss von $j\omega\tau_e + 1$ ist erst bei Frequenzen $F > 1\text{ kHz}$ erkennbar.

Mit den Lösungen (28) im Zeitbereich und (30) im Frequenzbereich ist der physikalische Effekt der photoakustischen Druckentstehung in einem geschlossenen Gasvolumen für Anregungsfrequenzen unterhalb der ersten Eigenfrequenz dieses Volumens mathematisch beschrieben. Als entscheidende Einflussfaktoren wurden die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand 0 in den angeregten Zustand 1 A_{01} , die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e/τ_{VT} und die thermische Zeitkonstante des geschlossenen Gasvolumens τ_{th} identifiziert. Diese physikalischen Größen müssen nun in experimentell verifizierbare Parameter überführt werden, die über das Systemdesign beeinflusst werden können. Vermutlich sind diese Parameter außerdem von den Umgebungsbedingungen Druck und Temperatur abhängig. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Kapitel näher untersucht.

2.2 Bestimmung und Eingrenzung der Parameter

2.2.1 Infrarote Strahlung

Ein wesentlicher Parameter innerhalb der Anregungswahrscheinlichkeit A_{01} ist die Photondichte ψ_0 . Sie ergibt sich aus der spektralen Intensitätsverteilung der verwendeten Strahlungsquelle $I_E(\nu \pm \Delta\nu)$.

$$\psi_0 = \frac{I_E(\nu \pm \Delta\nu)}{h \cdot c \cdot \nu} = \frac{I_E(\nu \pm \Delta\nu)}{\zeta} \quad (35)$$

Als Strahlungsquellen stehen zwei Grundprinzipien zur Verfügung: thermische Strahler und Rekombinationsstrahler (Laser, LED). Thermische Strahler arbeiten kontinuierlich gemäß der Planckschen Strahlungsfunktion für Schwarzkörper nach Gleichung (36).

$$I_E(\nu, \Delta\nu, T_E) = \int_{\nu-\Delta\nu}^{\nu+\Delta\nu} \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 \cdot \nu^3}{\frac{h \cdot c \cdot \nu}{k_B \cdot T_E} - 1} d\nu \quad (36)$$

Ihre Intensität bei einer mittleren spektralen Halbwertsbreite von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht der durchschnittlichen Halbwertsbreite typischer Gasabsorptionslinien) erreicht maximal 100 W/m^2 bei sehr hohen Temperaturen (Glühlampen = 3000K). Laser haben prinzipbedingt eine oder wenige definierte Emissionslinien sehr kleiner Bandbreite. In diesen Bereichen werden hohe Leistungen (bis 10^8 W im Pulsbetrieb) erzielt [26], [31], [87], [88]. Stimmen Emissionslinien des Lasers und Absorptionslinien eines Gases überein, können sehr hohe Photonendichten und somit starke Anregungen von Molekülschwingungen bis in den Sättigungsbereich erzielt werden. Dieser Zusammenhang wird für verschiedene Strahlungsquellen in Abbildung 14 verdeutlicht.

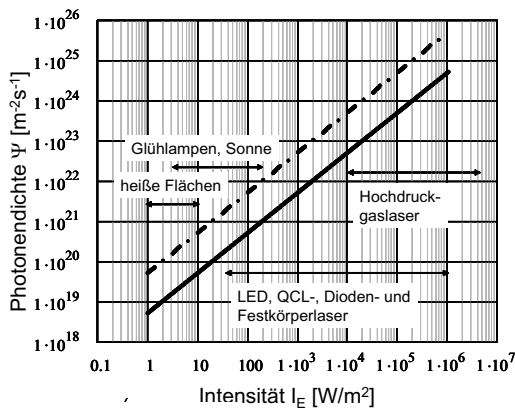


Abbildung 14: Photonendichten in Abhängigkeit der Intensität für Wellenzahlen $\nu=10000\text{cm}^{-1}$ (Volllinie) bzw. $\nu=1000\text{cm}^{-1}$ (Strichpunktlinie) nach Gleichung (35).

Dieser Bereich entspricht dem mittleren Infrarot und ist für das photoakustische Detektionsprinzip daher besonders interessant. Gemäß Gleichung (17) ergeben sich damit selbst für lange Lebensdauern des angeregten Zustandes $\tau_e=10^{-2}\text{s}$ und niedrige Anregungsenergien $\zeta=0,1\text{eV}$ Intensitäten von wenigstens 1000 W/m^2 , um die Sättigung eines anregbaren Zustandes zu erreichen. Das ist realistisch nur mit Lasern erreichbar.

Die technischen Grenzen heute realisierbarer Strahlungsquellen geben somit zwei interessante Bereiche für photoakustische Systeme vor. Klassische Schwarzkörper-Strahler bieten eine große spektrale Bandbreite, sind einfach und preiswert realisierbar und gut miniaturisierbar. Ihre spezifische Intensität ist jedoch vergleichsweise gering (siehe Abbildung 15). Laser bieten hohe und sehr hohe spezifische Intensitäten, sind jedoch nur in eng begrenzten spektralen Bereichen nutzbar. Da die Halbwertsbreite der Laserwellenlängen oftmals schmal ist, als die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ einer Gasabsorptionslinie, ist die Durchstimbarkeit eine weitere Anforderung, die einerseits den Aufwand beim Aufbau und Betrieb von Lasersystemen erhöht, andererseits aber eine implizite Bestimmung von Druck- und Temperaturverhältnissen im Messgas erlaubt. Mit Ausnahme von LEDs und Diodenlasern sind Laserquellen nach wie vor technisch aufwendig, groß und teuer.

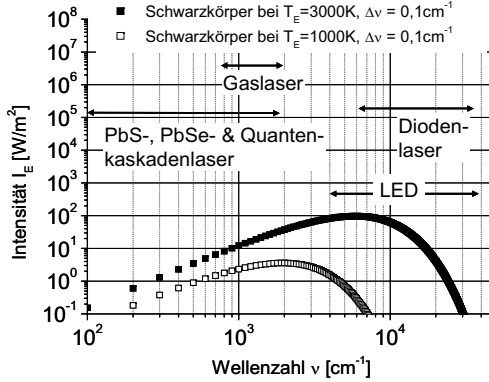


Abbildung 15: Darstellung der Intensität verschiedener Infrarotquellen über der Wellenzahl. Die Intensitäten wurden für thermische Strahler durch Integration der Planckschen Strahlungsformel über Wellenzahlen ν und Halbwertsbreiten $\Delta\nu$ ermittelt. Bei den Laserquellen wurden typische Wellenlängen, Leistungen und Geometrien nach [86], [87] verwendet.

Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf Schwarzkörperstrahler gelegt wird, soll für die weiteren Betrachtungen die Intensität I_E an der Quelle nach Gleichung (36) bestimmt werden. Für den photoakustischen Druck ist die Intensität am Eintrittsfenster der Detektorzelle I_D entscheidend. Die geometrischen Verhältnisse zwischen Infrarotstrahler und Detektorzelle in Abhängigkeit des Abstandes L_{OP} werden mit Hilfe der Einstrahlzahl ϕ_{ED} beschrieben [91].

$$I_D(\nu, \Delta\nu, T_E) = \phi_{ED} \cdot \varepsilon_E(\nu) \cdot \varepsilon_D(\nu) \cdot I_E(\nu, \Delta\nu, T_E) \cdot \frac{r_E^2}{r_D^2}$$

$$\phi_{ED} = \frac{1}{\pi \cdot A_E} \iint_{A_E A_D} \frac{\cos \beta_E \cdot \cos \beta_D}{L_{OP}^2} dA_E dA_D \quad (37)$$

$$\phi_{ED} = \frac{L_{OP}^2}{2 \cdot r_E^2} \cdot \left(1 + \frac{r_E^2}{L_{OP}^2} + \frac{r_D^2}{L_{OP}^2} - \sqrt{\left(1 + \frac{r_E^2}{L_{OP}^2} + \frac{r_D^2}{L_{OP}^2} \right)^2 - 4 \cdot \frac{r_E^2}{L_{OP}^2} \cdot \frac{r_D^2}{L_{OP}^2}} \right)$$

Die analytische Lösung (37) gilt für kreisförmige Emittler- und Detektorflächen, die parallel zueinander stehen. Die tatsächlich nutzbare Intensität in der photoakustischen Zelle I_D ergibt sich also aus der Intensität am Emittler, der geometrischen Übertragungsfunktion ϕ_{ED} und Verlusten, die über die Emissivität ε_E des Emitters bzw. Transmission ε_D des Detektorfensters berücksichtigt werden. Aus diesen Betrachtungen und der Definitionsgleichung (9) berechnet sich die Anregungswahrscheinlichkeit A_{01} zu:

$$A_{01}(\nu) = \frac{I_D(\nu, \Delta\nu, T_E) \cdot S(\nu) \cdot \beta(\nu)}{\zeta \cdot \pi \cdot \Delta\nu} \quad (38)$$

Die Anregungswahrscheinlichkeit ist somit eine Funktion der Parameter Emittertemperatur T_E , Emitterradius r_E , Detektorradius r_D und Abstand L_{OP} , wenn Emittler und Detektor vorerst

ideal-verlustfrei betrachtet werden. Als weitere Parameter bleiben die Stärke der Absorptionslinie S und die Besetzungswahrscheinlichkeit β (siehe Gleichung (42)).

2.2.2 Absorption

Der Energieeintrag in das System erfolgt über die spektral selektive Absorption infraroter Strahlung. Die Absorption wird allgemein über das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben.

$$I_D(v_i, \Delta v_i, T_E, x) = I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)_{x=0} \cdot e^{-\alpha(v_i, \Delta v_i) \cdot N \cdot x} \quad (39)$$

Hierbei beschreibt $I_D(v_i, \Delta v_i, T_E, x)$ die Intensität der infraroten Strahlung im spektralen Bereich einer Absorptionslinie $v_i \pm \Delta v_i$ in Abhängigkeit des Weges x . Die Dämpfung der Intensität wird maßgeblich durch die Teilchendichte N des absorbierenden Mediums und dessen Absorption $\alpha_e(v_i, \Delta v_i)$ bestimmt. Dieses Produkt wird in der Literatur allgemein als Exstinktion bezeichnet.

Die Absorption α_e beschreibt hier den effektiven Wirkungsquerschnitt eines Moleküls und wird in der Literatur allgemein über die Absorptionsstärke $S(v_i)$ und eine normierte Verteilungsfunktion $\Theta(v-v_i)$ beschrieben [93].

$$\alpha_e(v_i) = \frac{S(v_i)}{\pi \cdot \Delta v_i} \cdot \beta(v_i) \cdot \Theta(v-v_i) \quad (40)$$

S wird zumeist auf Standardbedingungen (293K, 1bar) normiert. Die Abhängigkeit von Druck und Temperatur wird durch die Modifikation der Verteilungsfunktion $\Theta(v-v_i)$ berücksichtigt [95] - [104].

Die spektrale Wahrscheinlichkeitsfunktion $\Theta(v-v_i)$ wird üblicherweise durch eine Lorenzkurve beschrieben, wenn die Linienverbreiterung überwiegend auf Interaktionen zwischen den Molekülen zurückzuführen ist. Bei geringen Absolutdrücken aber hohen Temperaturen hingegen dominiert der Dopplereffekt, der über die Maxwell'sche eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung zu einer Gaußfunktion führt. Als allgemeine Formfunktion, die beide Phänomene berücksichtigt, wurde die Voigt-Funktion definiert [103]. Für die praktische Modellierung von Linienmodellen weit verbreitet ist die Lorenzfunktion mit modifizierten Halbwertsbreiten [96] - [107]. Das daraus resultierende und hier verwendete allgemeine Modell für die Bestimmung der Absorption ergibt sich zu [80], [94], [103]:

$$\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) = \int_v \frac{S(v)}{\pi} \cdot \frac{\Delta v \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_T} \cdot \frac{p}{p_0}}{(v-v_i)^2 + \left(\Delta v \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_T} \cdot \frac{p}{p_0}\right)^2} \cdot \frac{Q(T)}{Q(T_0)} \cdot \beta(v_i, T) \quad (41)$$

In Gleichung (41) ist weiterhin die molekulare Verteilungsfunktion $Q(T)$ und die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit $\beta(v_i, T)$ der Zustände 0 bzw. 1 der betrachteten Anregung berücksichtigt. Sämtliche Parameter, wie die Absorptionsstärke S , die Halbwertsbreite Δv , der Temperaturkoeffizient n_T der Linienverbreiterung und die molekulare Verteilungsfunktion Q können für die gängigsten Atmosphäregase aus spektroskopischen Datenbanken wie HITRAN [80], MODTRAN [109] oder GEISA [110] entnommen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit $\beta(v_i, T)$ berechnet sich nach folgender Gleichung [103].

$$\beta(\nu_i, T) = e^{\frac{-h \cdot c \cdot E_i'}{k_B \cdot T} \frac{1}{T_0}} \cdot \frac{1 - e^{\frac{-h \cdot c \cdot \nu_i}{k_B \cdot T}}}{1 - e^{\frac{-h \cdot c \cdot \nu_i}{k_B \cdot T_0}}} \quad (42)$$

Die Energie E_i' des Grundzustandes der jeweiligen Anregung kann ebenfalls aus den Datenbanken entnommen werden. Zu beachten ist jedoch, dass für eine exakte Lösung der Absorptivität α_ω an der Stelle $\nu_i \pm \Delta\nu_i$ eine Integration über alle Absorptionslinien i erforderlich ist. In der hier beschriebenen Modellbildung wird Gleichung (41) verwendet. Die Absorptionsdaten werden aus HITRAN extrahiert, da diese Datenbank am umfangreichsten ist und im Internet frei zur Verfügung steht. In der hier präsentierten Simulation wird die Integration durch eine Summation ersetzt. Dadurch werden nicht alle Absorptionslinien berücksichtigt, sondern dreihundert benachbarte Linien im Umfeld der betrachteten Wellenlänge. Bei dieser Vorgehensweise wird insbesondere der Einfluss der Randzonen der Lorenzlinien vernachlässigt, was zu einer reduzierten Absorption in spektralen Bereichen zwischen starken Absorptionslinien führt (Abbildung 16). Es ist außerdem bekannt, dass in diesen Bereichen das reale Absorptionsverhalten durch die Lorenzapproximation nicht korrekt wiedergegeben wird [111]. Es muss deshalb untersucht werden, ob die Absorption und der Einfluss von Umgebungsparametern wie Druck und Temperatur durch Gleichung (41) hinreichend genau beschrieben wird. Zu diesem Zweck wurde eine vergleichende Simulation des hier beschriebenen Modells mit einer vollständig integrierten Lösung durchgeführt (CSDS,[112]).

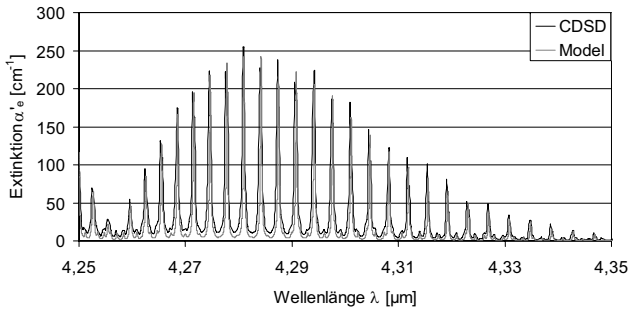


Abbildung 16: Extinktion (Absorptionskoeffizient) für reines CO₂ bei T = 296K, p = 1bar. Verglichen wird die spektrale Simulation des CSDS Modells [111], [112] mit dem in dieser Arbeit benutzten Modell nach Gleichung (41) beispielhaft im Bereich starker Absorption zwischen 4,25µm und 4,35µm.

Die Simulation bestätigt sowohl für eine Variation der Umgebungstemperatur als auch des Absolutdruckes ein übereinstimmendes Verhalten beider Modelle (siehe Abbildung 17). Der absolute Fehler des berechneten Absorptionskoeffizienten kann auf 10% eingegrenzt werden.

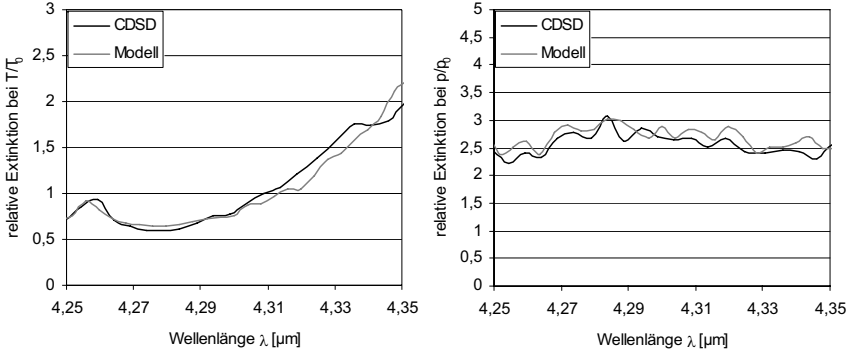


Abbildung 17: Relative Änderung der Extinktion bei Variation der Umgebungstemperatur (links) oder des Absolutdrucks (rechts).

Die Berechnungen wurden für reines CO₂ durchgeführt. Verglichen wird eine erhöhte Umgebungstemperatur (393K) bzw. ein erhöhter Absolutdruck (2 bar) mit den Standardbedingungen gemäß Abbildung 16.

Für die Absorption in einem geschlossenen Gasvolumen muss weiterhin das Boyle-Mariott-Gesetz zur Kopplung von Zellentemperatur und –innendruck und damit eine definierte Teilchenzahl dichte entsprechend der Befüllungstemperatur und dem Befüllungsdruck berücksichtigt werden.

Der Einfluss der gasspezifischen Absorption unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur ist nun dargestellt. Als weiterer wesentlicher Einflussfaktor müssen die Geometrie des Detektors und dessen thermische Zeitkonstante näher definiert werden.

2.2.3 Geometrie der Detektorzelle

Die Anregungswahrscheinlichkeit A_{01} gemäß Gleichung (38) und unter Berücksichtigung des Faktors $N \cdot \zeta$ aus Gleichung (28) bzw. (30) modifiziert sich zu:

$$N \cdot \zeta \cdot A_{01} = I_D(v_i, \Delta v_i, T_E) \cdot \alpha_c(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot e^{-\alpha_c(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot x} \quad (43)$$

Gleichung (43) repräsentiert die Leistungsdichte für eine beliebige photoakustische Zelle an jedem Punkt mit Abstand x zum Eintrittsfenster. Voraussetzung ist eine homogene Intensitätsverteilung der infraroten Strahlung über die Querschnittsfläche der Zelle, was aufgrund des niedrigen Fokus von Schwarzkörperstrahlern schon bei geringen Abständen L_{OP} zwischen Emittor und Detektor erfüllt ist. Eine Integration über die Zellenlänge L_Z führt dann zur gesamten absorbierten Leistung bezogen auf das Zellvolumen.

$$\frac{1}{L_Z} \int_0^{L_Z} N \cdot \zeta \cdot A_{01} dx = \frac{I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)}{L_Z} \cdot (1 - e^{-\alpha_c(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_Z}) \quad (44)$$

In dieser Beziehung kann schließlich auch die Exstinktion $\alpha_c \cdot N$ des Zielgases im optischen Pfad L_{OP} berücksichtigt werden, womit die Sensitivität des photoakustischen Gasdetektors bestimmbar wird.

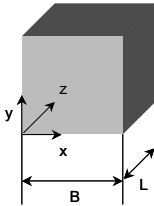
$$\frac{I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)}{L_z} \cdot (1 - e^{-\alpha_s(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_z}) \cdot e^{-\alpha_s(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_{OP}} \quad (45)$$

Damit ist die Abhängigkeit des photoakustischen Druckes von den Zustandsparametern des Füllgases ($v_i, \Delta v_i, N, p, T$) sowie den geometrischen Parametern des Sensors (r_E, r_D, L_{OP}, L_Z) für eine einfache Geometrie der Detektorzelle beschrieben. Kompliziertere Geometrien sind bei Verwendung breitbandiger Schwarzkörperstrahler wenig sinnvoll. Bei Anregung mit Laserquellen, deren Strahl einem Gaußprofil folgt und die eine hohe Kohärenz besitzen, können Detektorgeometrien, die dem Strahlprofil folgen, ein verbessertes photoakustisches Signal bewirken. Umfangreiche Betrachtungen hierzu finden sich bei Kreuzer [82], Rosengren [113] und Amoldt [114].

Ebenfalls von der Geometrie der photoakustischen Zelle sowie den Eigenschaften des Füllgases und des Kammermaterials hängt die thermische Zeitkonstante τ_{th} ab. Eine Bestimmung dieses Parameters ist über die Lösung der allgemeinen Fourierschen Wärmeleitgleichung möglich.

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho \cdot C_p} \cdot \nabla^2 T + \frac{q(x, t)}{\rho \cdot C_p} \quad (46)$$

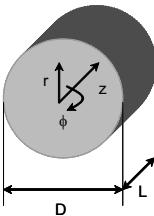
Dabei stellt $T(x, t)$ das orts- und zeitabhängige Temperaturfeld, ρ die Dichte des Mediums, C_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und κ die homogene Wärmeleitfähigkeit dar. Das Verhältnis aus diesen drei stoffspezifischen Größen wird allgemein als thermische Diffusivität σ_{th} bezeichnet. Die Dichte des Quellenterms wird durch $q(x, t)$ repräsentiert.



Zweidimensional – kartesisch:

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 2 \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

für: $x = y$



Zweidimensional – zylindrisch:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

für: $\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} = 0$

Abbildung 18: Modellbildung für die Bestimmung der thermischen Zeitkonstante τ_{th} .

Betrachtet werden die beiden einfachen Fälle einer quaderförmigen bzw. zylindrischen Zelle. Das ermöglicht eine zweidimensionale Betrachtung des dreidimensionalen Problems. Hierfür können analytische Lösungen gefunden werden [83], [115], [116].

Die Lösung der partiellen Differentialgleichung, wie sie in Gleichung (46) und Abbildung 18 gegeben ist, kann über die Fourier- bzw. Laplacetransformation erfolgen [83], [116]. Ein weiterer sehr komfortabler Ansatz, der bei homogenen Randbedingungen erster Art (Temperatur

am Rand ist bestimmt, Randbedingung von Dirichlet) oder zweiter Art (Wärmestrom am Rand ist definiert, Randbedingung von Neumann) gute Ergebnisse liefert, ist die Greenfunktion Q_G [115]. Hierbei wird der Quellterm q in Gleichung (46) als Deltafunktion dargestellt und durch den entsprechenden Differentialoperator $L(T)$ ersetzt. Es muss nun ein Operator M mit der adjungierten Greenfunktion Q'_G gefunden werden, welcher die folgende Beziehung erfüllt:

$$TM(Q'_G) - Q'_G L(T) = \nabla A(T, Q'_G) \quad (47)$$

Diese Forderung ist erfüllt, wenn für M gilt:

$$-\frac{1}{\sigma_{th}} \frac{\partial}{\partial t} Q'_G(x, t | \xi, \tau) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} Q'_G(x, t | \xi, \tau) = \frac{1}{\sigma_{th}} \delta(x - \xi, t - \tau) \quad (48)$$

Für die rechte Seite in Gleichung (47) ergibt sich somit

$$\nabla A(T, Q'_G) = -\frac{1}{\sigma_{th}} \frac{\partial}{\partial t} (Q'_G T) + \frac{\partial}{\partial x} \left(Q'_G \frac{\delta T}{\delta x} - T \frac{\delta Q'_G}{\delta x} \right) \quad (49)$$

Die adjungierte Greenfunktion Q'_G ist mit der eigentlichen Greenfunktion Q_G über die Reziprozitätsbeziehung [83] verknüpft.

$$Q'_G(x, t | \xi, \tau) = Q'_G(\xi, -\tau | x, -t) = Q_G(x, t | \xi, \tau) \quad (50)$$

Unter Verwendung der Gaußschen Integralformel kann Gleichung (47) durch Einsetzen der Beziehungen (49) und (50) überführt werden in

$$\int_{Q_G} TM(Q'_G) - Q'_G L(T) dx dt = \int_{\partial Q_G} \frac{1}{\sigma_{th}} Q'_G T dx + \left(Q'_G \frac{\delta T}{\delta n_o} - T \frac{\delta Q'_G}{\delta n_o} \right) dt \quad (51)$$

Dabei bezeichnet n_o die Normale am Rand ∂Q_G , der das Gebiet Q_G umspannt. Unter der Voraussetzung, dass T und Q_G bei $x \rightarrow \pm \infty$ Null wird, ergibt sich (51) zu

$$\int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} TM(Q'_G) - GL(T) dx dt = \frac{1}{\sigma_{th}} \int_{-\infty}^{+\infty} [Q_G(x, 0)T(x, 0) + Q_G(x, \infty)T(x, \infty)] dx \quad (52)$$

Berücksichtigt man weiterhin die Deltaeigenschaft von $M(Q_G)$ und die Voraussetzung, dass Q_G für $t \rightarrow +\infty$ Null werden muss, so gilt

$$\begin{aligned}
T &= \sigma_{th} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q_G L(T) dx dt + \int_{-\infty}^{+\infty} Q_G(x,0) T(x,0) dx \\
&= \frac{1}{\rho \cdot C_p} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q_G(\xi, \tau | x, t) q(x, t) dx dt + \int_{-\infty}^{+\infty} Q_G(\xi, \tau | x, 0) a(x) dx
\end{aligned} \tag{53}$$

Nach Variablentrennung und unter der Voraussetzung $\tau < t$ ergibt sich schließlich

$$T = \frac{1}{\rho \cdot C_p} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, t | \xi, \tau) q(\xi, \tau) d\xi d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, t | \xi, 0) a(\xi) d\xi \tag{54}$$

Aus dieser Herleitung wird der Vorteil der Greenfunktion deutlich. Die inhomogene, differentielle Wärmeleitgleichung mit beliebigen Anfangsbedingungen \mathbf{a} wird in eine Integralgleichung umgeformt, deren Summanden den Quellterm \mathbf{q} und die Anfangsbedingungen \mathbf{a} enthalten. Randbedingungen zur räumlichen Beschränkung werden hingegen implizit in der jeweiligen Lösung der Greenfunktion \mathbf{G} berücksichtigt. Die wesentliche Herausforderung besteht im Finden der geeigneten Greenfunktion. Für einfache Geometrien wie Zylinder und Quader existieren Fundamentallösungen für den unbeschränkten Fall und relativ einfache Verfahren zur Einführung der örtlichen Randbedingungen, die in den weiteren Betrachtungen benutzt werden [117], [118]. Es werden weiterhin nur Randbedingungen erster Art (konstante Temperatur am Rand) berücksichtigt. Das stellt für kleine Temperaturänderungen in der photoakustischen Kammer, hervorgerufen durch die Absorption der infraroten Strahlung gemäß Gleichung (45), und große thermische Masse des umgebenden Gehäuses und der Luft eine gute Näherung dar.

Für kartesische Koordinaten lautet die allgemeine, unbeschränkte Fundamentallösung der Greenfunktion dann

$$G_K(x, t | \xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma_{th}(t-\tau)}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} \tag{55}$$

die sich bei eindimensionaler Beschränkung (Randbedingung erster Art) unter Verwendung des Spiegelverfahrens zu

$$G_{K1D}(x, t | \xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma_{th}(t-\tau)}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[e^{-\frac{(x-\xi+2nB)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} - e^{-\frac{(x+\xi+2nB)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} \right] \tag{56}$$

entwickelt [115], [119]. Die Randbedingung $G_{K1D}(x, t | 0, \tau) = 0$ wird hierbei durch die Ausdrücke $x - \xi$ bzw. $x + \xi$ in den Exponentialausdrücken erfüllt. Für zylindrische Koordinaten ergibt sich die Fundamentallösung zu

$$G_Z(r, t | \nu, \tau) = \frac{1}{4\pi\sigma_{th}(t-\tau)} e^{-\frac{(r^2-\nu^2)}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} J_0\left(\frac{r\nu}{2\sigma_{th}(t-\tau)}\right) \tag{57}$$

wobei J_0 die modifizierte Besselfunktion erster Art und nullter Ordnung darstellt. Die Einschränkung auf Randbedingungen erster Art an der Stelle $\upsilon = r$ und Randbedingungen nullter Art an der Stelle $\upsilon = 0$ führt zu der Formulierung [115]

$$G_{Z1D}(r, t | \upsilon, \tau) = \frac{1}{\pi(D/2)^2} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta_m^2 \sigma_{th}(t-\tau)}{(D/2)^2}} \frac{J_0(2\beta_m r / D) \cdot J_0(2\beta_m \upsilon / D)}{J_1^2(\beta_m)} \quad (58)$$

Auch hier stellen J_0 bzw. J_1 wieder Besselfunktionen der nullten bzw. ersten Art dar. Der Wert β_m bezeichnet die m -ten Eigenwerte der Besselfunktionen.

Unter der Voraussetzung orthogonaler Geometrien und homogener Randbedingungen kann die Greenfunktion zur Darstellung des zweidimensionalen Problems aus Abbildung 18 wie folgt beschrieben werden [115], [119]:

Quader (Spiegelung an der x - und z -Achse, Dirichletsche Randbedingung erster Art):

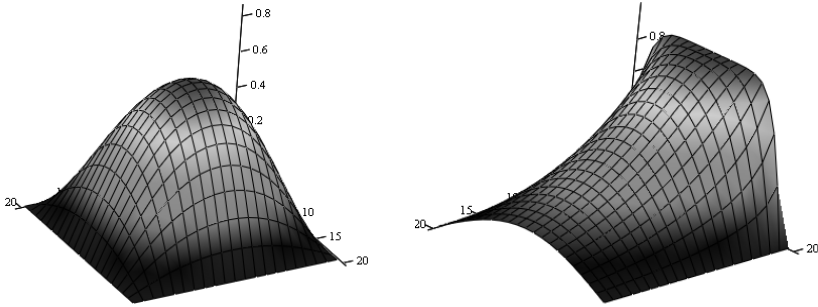
$$G_{K2D}(x, z, t | \xi, \eta, \tau) = \frac{1}{4\pi\sigma_{th}(t-\tau)} \sum_{\eta=-\infty}^{+\infty} \sum_{\theta=-\infty}^{+\infty} \left[e^{-\frac{(x-\xi+2nB)^2+(z-\eta+2\theta L)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} - e^{-\frac{(x+\xi+2nB)^2+(z-\eta+2\theta L)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} \right. \\ \left. - e^{-\frac{(x-\xi+2nB)^2+(z+\eta+2\theta L)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} + e^{-\frac{(x+\xi+2nB)^2+(z+\eta+2\theta L)^2}{4\sigma_{th}(t-\tau)}} \right] \quad (59)$$

Zylinder (Produktansatz aus (56) und (58) mit Dirichletscher Randbedingung erster Art):

$$G_{Z2D}(r, z, t | \upsilon, \eta, \tau) = G_{Z1D}(r, t | \upsilon, \tau) \cdot G_{K1D}(z, t | \eta, \tau) \quad (60)$$

Es stellt sich unter Berücksichtigung von (54) also ein Rand-Anfangswertproblem, wobei durch die Wahl der Anfangsbedingung $a(\xi) = T_{t=0}$ der Quellenterm $q(\xi, \tau)$ zu Null wird. Dieser Ansatz ist zutreffend, da der Absorptions- und Relaxationsprozess sehr viel schneller als der thermische Ausgleich des Gasvolumens erfolgt ($\tau_{th} \gg \tau_e$). Die resultierende Druckänderung setzt sich mit Schallgeschwindigkeit im Gas fort. Da Druck und Temperatur gemäß der allgemeinen Gasgleichung äquivalent sind, muss auch $T_{t=0}$ einen Gleichverteilung aufweisen. Die zweidimensionale Temperaturverteilung ergibt sich dann für den Quader zu:

$$T_{K2D} = \int_0^L \int_0^B T_{t=0} \cdot G_{K2D}(x, z, t | \xi, \eta, \tau = 0) d\xi d\eta \quad (61)$$



a) T_{K2D} , örtliche Verteilung $x=L, y=B, z=T(\xi, \eta)$

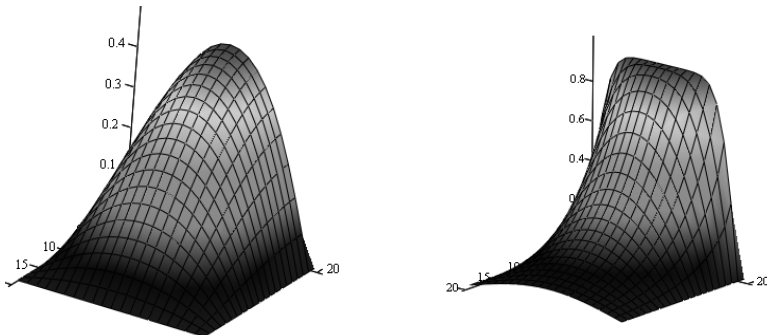
b) T_{K2D} , zeitliche Verteilung $x=L, y=t, z=T(t, \eta)$

Abbildung 19: Darstellung der zweidimensionalen Temperaturverteilung für ein quaderförmiges Innenvolumen der photoakustischen Zelle, berechnet nach (61) für CO₂ (siehe Tabelle 4).

Der Koordinatenursprung entspricht der Darstellung in Abbildung 18, oben. Auf der linken Seite (19 a) ist die örtliche Verteilung für eine Zelle der Dimension $x,y,z = 8 \times 8 \times 10$ mm zum Zeitpunkt $t = 0,3$ s dargestellt. Auf der rechten Seite (19 b) ist die zeitliche Änderung des Temperaturfeldes (y-Achse) dieser Zelle an der Stelle x bzw. $y = B/2$ gegen L aufgetragen. Dargestellt ist das Zeitintervall von 50 ms bis 1s. Die Temperatur ist hier immer in der z-Achse dargestellt. Die Temperatur T an der Stelle $t=0$ ist auf 1K normiert.

Für den Zylinder ergibt sich entsprechend:

$$T_{Z2D} = \int_0^{L/D/2} \int_0^{2\pi} T_{t=0} \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot G_{Z2D}(r, z, t | \nu, \eta, \tau = 0) d\nu d\eta \quad (62)$$



a) T_{Z2D} , örtliche Verteilung $x=L, y=D/2, z=T(\nu, \eta)$

b) T_{Z2D} , zeitliche Verteilung $x=L, y=t, z=T(t, \eta)$

Abbildung 20: Darstellung der zweidimensionalen Temperaturverteilung für ein zylindrisches Innenvolumen der photoakustischen Zelle, berechnet nach (62) für CO₂ (siehe Tabelle 4).

Der Koordinatenursprung entspricht der Darstellung in Abbildung 18, unten. Auf der linken Seite (20 a) ist die örtliche Verteilung für eine Zelle der Dimension $D/2, Z = 4 \times 10$ mm zum Zeitpunkt $t = 0,3$ s dargestellt. Auf der rechten Seite (20 b) ist die zeitliche Änderung des Temperaturfeldes (y-Achse) dieser Zelle an der Stelle $D/2 = 0$ gegen L aufgetragen. Dargestellt ist das Zeitintervall von 50 ms bis 1s. Die Temperatur ist hier immer in der z-Achse dargestellt. Die Temperatur T an der Stelle $t=0$ ist auf 1K normiert.

Aus den zeitabhängigen Verteilungsfunktionen in Abbildung 19 und Abbildung 20 wird deutlich, dass die Temperatur in der photoakustischen Zelle über die Zeit exponentiell abklingt. Dieses Verhalten kann durch einen Ausdruck der Form

$$T(t) = T_{t=0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{th}}} \quad (63)$$

beschrieben werden. Die enthaltene thermische Zeitkonstante τ_{th} kann direkt bestimmt werden, wenn $T(t) = T_{t=0}/e$ erreicht. Die thermische Zeitkonstante wird von der Geometrie G_G der Zelle und der Diffusivität σ_{th} des Füllgases bestimmt.

Folgt man diesem Ansatz, so lässt sich für das zylindrische bzw. quaderförmige Zelleninnenvolumen eine Beziehung finden, welche das thermische Verhalten bei variablen geometrischen Parametern in guter Näherung beschreibt.

$$\text{zylindrisch: } \tau_{IG} = \frac{(2 \cdot r_D)^2}{11} \cdot e^{-\frac{4r_D}{\pi \cdot L_Z}} \cdot \frac{\rho \cdot C_P}{\kappa} = \frac{G_G}{\sigma_{th}} \quad (64)$$

$$\text{quadratisch: } \tau_{IG} = \frac{a_D^2}{6} \cdot e^{-\frac{4a_D}{L_Z}} \cdot \frac{\rho \cdot C_P}{\kappa} = \frac{G_G}{\sigma_{th}}$$

Es zeigt sich, dass das Verhältnis r_D / L_Z bzw. a_D / L_Z einen dominierenden Einfluss auf die Zeitkonstante τ_{IG} hat. Ist es klein, so wird der exponentielle Term in Gleichung (64) vernachlässigbar und das thermische Verhalten folgt einfachen geometrischen Beziehungen, unabhängig von der Länge L_Z . Das ist in guter Übereinstimmung mit Kreuzers nicht näher erläuterten Annahme $D^2/10 \cdot \sigma_{th}$ für zylindrische photoakustische Zellen [82], wie sie von anderen Autoren meist übernommen wird [11], [85]. Wächst das Verhältnis, so geht τ_{IG} in Sättigung. Dieses Verhalten wird durch Gleichung (64) nicht vollständig beschrieben, da der exponentielle Term das Gesamtergebnis nach Erreichen des Maximums gegen null gehen lässt. In dem für eine Miniaturisierung interessanten Bereich $L_Z \leq 3 \cdot a_D$ bzw. $L_Z \leq 6 \cdot r_D$ kann allerdings eine gute Übereinstimmung gezeigt werden (Abbildung 21).

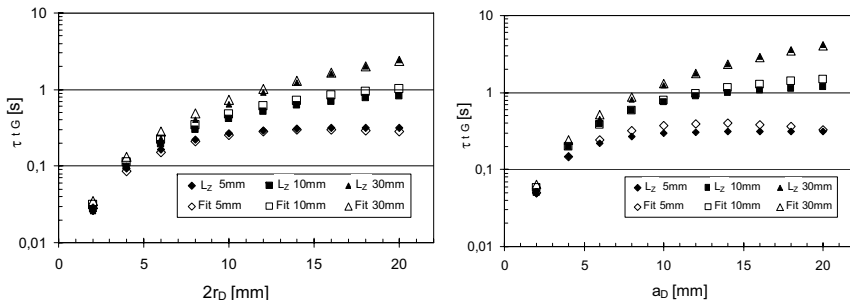


Abbildung 21: Bestimmung der thermischen Zeitkonstanten τ_{IG} aus der zweidimensionalen Wärmeleitgleichung. Untersucht wird τ_{IG} für einen Zylinder nach Gleichung (61), gefüllt mit CO_2 mit variablem Detektordurchmesser $2r_D$ für drei verschiedene Längen L (links). Im Vergleich ist die gefittete Zeitkonstante nach Gleichung (64) dargestellt. Auf der rechten Seite wird derselbe Sachverhalt für den Quader nach Gleichung (62) untersucht. Es wird deutlich, dass die zylindrische Zelle bei vergleichbarer Geometrie schneller reagiert. Das lässt sich durch den kürzeren Diffusionsweg von jedem Punkt der Zelle zum Rand erklären.

Man kann davon ausgehen, dass die photoakustische Zelle selbst eine im Vergleich zum Füllgas große thermische Masse besitzt. Das ist leicht nachvollziehbar, wenn man das Produkt aus Dichte ρ und Wärmekapazität C_p für Gase und Zellenmaterialien vergleicht (Tabelle 4). Selbst bei geringen Kammerwandstärken von nur zehn Prozent der Breite oder des Durchmessers der Gaszelle beträgt die Differenz noch etwa zwei Größenordnungen. Die Diffusivität σ_{th} , welche entscheidend für das thermische Ansprechverhalten ist, weist allerdings für Gase und Festkörper eine ähnliche Größenordnung auf. Daraus folgt, dass der Einfluss der thermischen Zeitkonstante τ_K der photoakustischen Kammer selbst nur dann vernachlässigbar ist, wenn gilt $\tau_K \leq 10 \cdot \tau_{IG}$. In diesem Fall würde die Kammer alle aus dem Gas aufgenommene thermische Energie schnell genug an die Umgebung abgeben und aufgrund der thermischen Masse eine stabile Eigentemperatur aufweisen. Diese Aussage kann mit Hilfe der Greenschen Funktion am Beispiel des Hohlzylinders bei Berücksichtigung Neumannscher Randbedingungen der zweiten Art an der Innenseite ($\nu = r_i$) und Dirichletscher Randbedingungen erster Art an der Außenseite ($\nu = D/2$) überprüft werden [115].

$$\begin{aligned}
 G_{HZ1D}(r, t | \nu, \tau) &= \frac{\pi}{4 \cdot r_i^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta_m^2 \cdot \sigma_{th} \cdot (t-\tau)}{r_i^2}} \cdot \frac{\beta_m^2 \cdot J_1^2(\beta_m)}{J_1^2(\beta_m) - J_0^2\left(\beta_m \cdot \frac{D}{2 \cdot r_i}\right)} \\
 &\times \left(J_0\left(\beta_m \cdot \frac{r}{r_i}\right) \cdot Y_0\left(\beta_m \cdot \frac{D}{2 \cdot r_i}\right) - J_0\left(\beta_m \cdot \frac{D}{2 \cdot r_i}\right) \cdot Y_0\left(\beta_m \cdot \frac{r}{r_i}\right) \right) \\
 &- \left(J_0\left(\beta_m \cdot \frac{\nu}{r_i}\right) \cdot Y_0\left(\beta_m \cdot \frac{D}{2 \cdot r_i}\right) - J_0\left(\beta_m \cdot \frac{D}{2 \cdot r_i}\right) \cdot Y_0\left(\beta_m \cdot \frac{\nu}{r_i}\right) \right)
 \end{aligned} \tag{65}$$

Die Bedingung $\kappa \cdot \delta T / \delta n_0 = 0$ an der Stelle $\nu = r_i$ stellt dabei sicher, dass der Wärmetransport nur aus der Zelle hinaus erfolgen kann. Die Anfangsbedingung $a(\nu)$ muss modifiziert werden, um eine konstante Temperatur am Innenradius r_i darzustellen. Gemäß Ansatz (62) ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
 a(\nu) &= T_0 \cdot e^{-\frac{(D/2-\nu)^n}{D/2^n}}; n \geq 2 \\
 T_{HZ2D} &= \int_0^{L/D/2} \int_0^{\nu} a(\nu) \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot G_{HZ1D}(r, t | \nu, \tau = 0) \cdot G_{KL1D}(z, t | \eta, \tau = 0) d\nu d\eta
 \end{aligned} \tag{66}$$

Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 22 dargestellt. Vergleichende Simulationen nach dem Verfahren der finiten Elemente bestätigen die Resultate [120]. Insbesondere zeigt sich, dass der Einfluss der Konvektion aufgrund geringer Temperaturgradienten vernachlässigt werden kann.

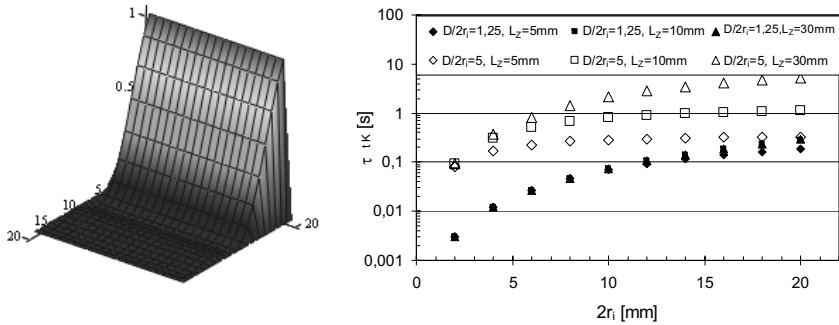


Abbildung 22: Darstellung der zweidimensionalen Temperaturverteilung für eine zylindrische photoakustische Zelle, berechnet nach (66) aus Aluminium (siehe Tabelle 4). Der Koordinatenursprung entspricht der Darstellung in Abbildung 18, unten. Auf der linken Seite ist die örtliche Verteilung für eine Zelle der Dimension r_1 , $D/2$, $L = 4 \times 20 \times 10\text{mm}$ zum Zeitpunkt $t = 1\text{ms}$ dargestellt. Die Anfangstemperaturverteilung ist hier noch deutlich erkennbar. Auf der rechten Seite ist die Zeitkonstante τ_{ik} gegen den Innendurchmesser r_1 dargestellt, vergleichbar zu Abbildung 21. Untersucht werden zwei Fälle $D/2r_1 = 1,25$ bzw. $D/2r_1 = 5$. τ_{ik} wird umso größer, je größer das Verhältnis $D/2r_1$. Das ergibt sich aus der isolierenden Wirkung der dicken Zellwand in radialer Richtung. Die Wärme wird dann überwiegend über die Stirnflächen abgebaut, während bei kleinen Verhältnissen $D/2r_1 < 2$ die radiale Wärmeleitung dominiert. In jedem Fall ist τ_{ik} kleiner als $10 \cdot \tau_{IG}$ (Vergleiche Abbildung 21, links).

Es wird gezeigt, dass für photoakustische Zellen mit maßvollen Wandstärken die Bedingung $\tau_{ik} \leq 10 \cdot \tau_{IG}$ erfüllt wird und das transiente thermische Verhalten des photoakustischen Signals somit von der Zeitkonstanten der Gasfüllung dominiert wird. Es wird ebenfalls deutlich, dass dabei eine zylindrische Geometrie gegenüber einer quaderförmigen Zellengeometrie von Vorteil ist. Vereinfachend wird der Einfluss der Detektorzelle auf τ_i daher oftmals vernachlässigt [11], [82], [85].

Die Parameter, für die in dieser Arbeit betrachteten Füll- und Puffergase sowie Detektorzellmaterialien sind in Tabelle 4 zusammen gestellt.

Material	κ [W/m·K]	ρ [kg/m ³]	C_p [J/kg·K]	σ_{th} 10^{-6} [m ² /s]	γ_{ad}
Testgase					
CO ₂	0,0155	1,815	862	9,91	1,33
CO	0,0234	1,25	1045	17,92	1,4
CH ₄	0,029	0,718	2230	18,12	1,32
Puffer-Gase					
N ₂	0,0243	1,25	1040	18,69	1,4
He	0,142	0,164	5250	167	1,67
Ne	0,046	0,9	2080	24,57	1,67
Ar	0,0164	1,67	525	18,69	1,67
Kammermaterialien					
Aluminium	229	2710	913	92,6	
Stahl	25	7930	440	7,16	
Keramik	1,1	2300	1100	0,43	
Silizium	150	2328	700	92	

Tabelle 4: Übersicht über stoffspezifische Parameter für die Bestimmung der thermischen Zeitkonstante photoakustischer Detektoren [91], [92], [126], bei 293K und 1bar.

Zu berücksichtigen bleibt, dass σ_{th} insbesondere für die Füll- und Puffergase vom Fülldruck und der Temperatur der Detektorzelle abhängen. Mit diesen Betrachtungen ist der Einfluss der geometrischen Randbedingungen auf das Signal der Detektorzelle beschrieben. Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss des photoakustischen Effekts selbst, charakterisiert über das Verhältnis der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e zur Vibrations-Translations-Relaxationszeit τ_{VT} , betrachtet.

2.2.4 Mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes

Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e wird über Gleichung (10) beschrieben, wobei die induzierte Emission A_{10} für den hier betrachteten Spezialfall des thermischen Strahlers aufgrund geringer Photonendichten ψ und Zustandsdichte N_1 vernachlässigbar ist. Als Einflussfaktoren verbleiben somit die spontane Emission τ_{SP} und die Relaxation über Vibrations- / Rotations-Translationsstöße τ_{VT} .

Die Relaxation eines angeregten Zustandes durch spontane Emission erfolgt in Abhängigkeit von der Energie dieses Zustandes. Bei vergleichsweise niedrigen Energien, wie sie Vibrations- und Rotationszustände von Molekülen besitzen, ist dieser Effekt relativ klein und kann daher in Anlehnung an Gleichung (14) durch eine große Zeitkonstante $\tau_{SP} \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ s beschrieben werden [108], [127].

$$SP_{10}(i) = \frac{8 \cdot \pi \cdot \nu_i^2 \cdot S(\nu_i)}{c \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B \cdot T}}} \quad (67)$$

$$\tau_{SP}(i) = \frac{1}{SP_{10}(i)}$$

Daraus folgt, dass τ_{SP} nicht durch Variationen des Absolutdruckes und nur begrenzt durch die Umgebungstemperatur beeinflusst wird [121]. Simulationen nach Gleichung (67) im Vergleich zu Literaturwerten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Molekül	Wellenlänge der Anregungsenergie [μm]	τ_{SP} [s] simuliert	τ_{SP} [s] Literatur	Referenz
CO ₂	4,2685	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	[123]
	2,7627	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	[125]
	2,686	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	[125]
CO	4,67	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$	[108], [124]
	4,71	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	[108], [124]
	4,60	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	[85]
CH ₄	3,3458	$6,6 \cdot 10^{-2}$		
	3,28	$3 \cdot 10^{-2}$		
	3,26	$5,2 \cdot 10^{-2}$		

Tabelle 5: Simulation und Literaturwerte für die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes bei ausschließlicher Berücksichtigung spontaner Emission.

Die Simulation basiert auf Gleichung (67) unter Verwendung von Daten aus HITRAN [102].

Die Eingrenzung der Vibrations-Translationszeitkonstante ist etwas aufwendiger. Es muss hier berücksichtigt werden, dass eigentlich jeder angeregte Vibrations-, Rotations- und kombinierte Vibrations-Rotationszustand eine spezifische Lebensdauer besitzt. Diese Lebensdauer ist wiederum abhängig von Druck und Temperatur des Gases und den möglichen niederenergetischen Zuständen, in die eine Relaxation erfolgen kann. Aus der Vielzahl möglicher angeregter und relaxierter Zustände ergibt sich eine sehr komplexe Problematik [128]. Seit den sechziger Jahren wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen zu diesem Thema vor allem für die Moleküle O₂, N₂, H₂O und CO₂ durchgeführt [3], [131], [132], [133], [134], da molekulare Relaxationsprozesse auch in Überschallströmungen von großem Interesse sind. Die theoretischen Grundlagen zum Verständnis molekularer Stoßprozesse gehen auf Landau / Teller [135] und Litovitz / Herzberg [136] zurück.

$$\ln k_{VT} = A + B \cdot T^{-0.33} + X \cdot T^{-0.66} \quad (68)$$

Betrachtet wird analog zu chemischen Reaktionsraten die Vibrations-Translations-Rate k_{VT} (Anzahl der Energietransfers pro Volumen) als Funktion der Temperatur, die sich aus Experimenten gewinnen lässt [3], [137], [138].

Gas	ΔE [eV]	k_{VT} (T ₀)	A	B [K ^{0.33}]	X [K ^{0.66}]
CO ₂	0,288	4,1x10 ⁹	34	-137	0
CO	0,266	4,8x10 ⁸	44,1	-244	0

Tabelle 6: Faktoren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von τ_{VT} nach [121].
Für CH₄ konnten in der Literatur keine Werte gefunden werden. T₀ entspricht hier immer 1500K.

Es existieren inzwischen verschiedenste kinetische und statistische Modelle, die aber im Allgemeinen zu ähnlichen Ergebnissen gelangen [121], [128], [140]. Interessant ist an dieser Stelle, dass sich die Koeffizienten A, B und X in Gleichung (68) für die dominanten energetischen Übergänge innerhalb eines Moleküls nicht wesentlich unterscheiden [121], [129], was insbesondere bei Raumtemperatur zu ähnlichen Relaxationszeiten führt. Das rechtfertigt die Einführung einer einzigen Zeitkonstante τ_{VT} , wie sie in der photoakustischen Analyse weit verbreitet ist [82], [85], [141]. In dieser Arbeit wird im Wesentlichen auf experimentelle Daten zurückgegriffen. Für einige Untersuchungen ist eine mathematische Modellierung aber unerlässlich. In diesen Fällen wird aus Gründen der Konsistenz ein einfaches kinetisches Modell verwendet [3], [139].

$$P_{VT} \sim e^{-\frac{\mu \cdot (l \cdot \Delta E)^2}{h^2 \cdot k_B \cdot T}} \quad (69)$$

$$\tau_{VT} = \frac{\delta}{P_{VT} \cdot v_{av}} = (P_{VT} \cdot z_m)^{-1}$$

$$k_{VT} = z_m \cdot P_{VT}$$

Dabei entspricht P_{VT} der Übergangswahrscheinlichkeit der Energiedifferenz des angeregten Zustandes ΔE bei einem molekularen Stoß, μ der reduzierten Masse der beteiligten Moleküle, l dem Stoßabstand der Kollisionspartner, δ der mittleren freien Weglänge und v_{av} der mittleren molekularen Geschwindigkeit. Die Raten k_{VT} und P_{VT} sind über die Stoßzahl z_m , abhängig von Temperatur T und Druck p , miteinander verknüpft. Auf diesem Wege kann die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate berücksichtigt werden. Nach [3] und Gleichung (68) bzw. (69) resultiert daraus der folgende Zusammenhang zwischen τ_{VT} und k_{VT} .

$$\tau_{VT}(T_0, T, p) = \frac{1}{\frac{z_m(T_0, p)}{k_{VT}(T_0)} \cdot \left(1 - e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}\right) \cdot e^{(\ln k_{VT})}} \quad (70)$$

Diese Beziehung soll weiterhin benutzt werden, um Daten aus unterschiedlichen Quellen auf einheitliche Randbedingungen umzurechnen. Typische gemessene V-T Relaxationszeiten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Molekül	τ_{VT} [μ s]	Referenz
CO ₂	5,7 – 13,3	[3]
	8,0 – 10,8	[85]
	2,9 – 21,8	[121] & (70)
	6,7	[122], [140]
CO ₂ – He	0,16 – 0,25	[3], [122]
	0,2	[85]
CO ₂ – Ar	5 - 50	[3], [122]
CO ₂ – N ₂	2	[3]
	2 - 16	[121] & (70)
	14	[140]
CO	1820	[3]
	1·10 ⁵	[85]
	26000	[121] & (70)
	10000	[140]
CH ₄	0,84 – 1,86	[3]
	1,5	[85]

Tabelle 7: Vibrations-Translations Relaxationszeiten für die in dieser Arbeit untersuchten Gase bei Raumtemperatur (293K). Ebenfalls angegeben sind Relaxationszeiten für CO₂ mit Beimischungen verschiedener Gase.

Für CO₂ konnten auch einige Daten über den Einfluss von gasförmigen Beimischungen (sogenannten Puffergasen) gefunden werden. Es scheint, dass leichtere Mischgase die Relaxationszeit verkürzen. Allerdings ist eine generelle Aussage sehr schwierig, da zum einen nur wenige Daten verfügbar sind, und zum anderen bei molekularen Mischgasen der Einfluss des Molekülaufbaus erheblich ist. Für eine Verringerung der Relaxationszeit zur Verbesserung des photoakustischen Signals kommen am ehesten Edelgase oder Stickstoff in Frage, da sie im Hauptabsorptionsbereich der betrachteten Testgase (3 – 5 μ m) keine Eigenabsorption aufweisen.

Aus (70) und [121] kann die Druck- und Temperaturabhängigkeit von τ_{VT} direkt bestimmt werden, da für z_m die klassischen gaskinetischen Beziehungen gelten (71).

$$z_m(T, p) = \frac{v_{av}}{\delta} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m_M}}}{N(p)} \quad \wedge \quad (71)$$

Hierbei entspricht m_M der Molekülmasse und N der Teilchendichte. Die Gleichungen (28) und (30) können nun unter Verwendung von (37), (41), (44) und (64) dargestellt werden als:

$$\begin{aligned}
 P(t) &= \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e(T, p) \cdot \tau_{iG}(T, p)}{2 \cdot \tau_{VT}(T, p)} \cdot \frac{I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)}{L_Z} \\
 &\times \left(1 - e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_Z} \right) \cdot e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_{OP}} \cdot \left(\frac{M \cdot \sin(\omega \cdot t + \Phi)}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2(T, p)} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau_{iG}^2(T, p)}} + 1 \right) \\
 P(j\omega) &= \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot I_D(v_i, \Delta v_i, T_E) \cdot \tau_e(p, T) \cdot \tau_{iG}(p, T) \cdot M}{\tau_{VT}(p, T) \cdot L_Z \cdot (j\omega \cdot \tau_{iG}(p, T) + 1) \cdot (j\omega \cdot \tau_e(p, T) + 1)} \\
 &\times \left(1 - e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_Z} \right) \cdot e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_{OP}} \quad (72)
 \end{aligned}$$

und beschreiben die Abhängigkeit des photoakustischen Druckes von den Absorptionsparametern des Füllgases (v_i , Δv_i , N), den geometrischen Parametern des Sensors (r_E , r_D , L_Z , L_{OP}) und den Umgebungsparametern Druck p und Temperatur T . Im folgenden Abschnitt werden mögliche Störgrößen betrachtet. Dann liegt ein vollständiges theoretisches Modell vor, das zur Bewertung und Erklärung experimenteller Untersuchungen genutzt wird.

2.2.5 Störgrößen und Grenzwerte

Aus den bisherigen Betrachtungen ergibt sich, dass das photoakustische Signal maximiert wird, wenn die drei bestimmenden Terme in Gleichung (72) Maximalwerte annehmen. Der erste charakteristische Term beschreibt den Energieeintrag in das System.

$$A_I = \frac{I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)}{L_Z} \cdot \left(1 - e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_Z} \right) \cdot e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_{OP}} \quad (73)$$

Er wird maximiert durch eine möglichst hohe Emittertemperatur T_E und hohe Emissivität ϵ_E des Emitters sowie hohe Transmission ϵ_D des Detektorfensters. Weiterhin vorteilhaft für die Intensität I_D nach Gleichung (37) wäre eine hohe Einstrahlzahl ϕ_{ED} , das heißt $r_D > r_E$ und L_{OP} möglichst klein. Während T_E , ϵ_E und ϵ_D vor allem über die Eigenschaften der verwendeten Materialien definiert sind, kann ϕ_{ED} nach Gleichung (37) optimiert werden. Das kann beispielsweise durch eine Strahlfokussierung mit Linsen oder Reflektoren erreicht werden. Ein reduzierter Abstand L_{OP} ist hingegen nicht wünschenswert, da dadurch auch die Empfindlichkeit des Sensors reduziert wird. Die Dimensionen von r_E ergeben sich vorrangig aus den Überlegungen des maximal akzeptablen Leistungsverbrauchs eines realen Emitters. Die Detektorlänge L_Z kann nicht beliebig reduziert werden, da einerseits der Absorptionsterm $\alpha_e \cdot N \cdot L_Z$ sinkt und andererseits in unmittelbarer Wandnähe die Molekularbewegung und somit auch der photoakustische Druck durch Wechselwirkungen mit der Zellenwand beeinträchtigt wird. Letzter Effekt kann über das Modell der viskosen und thermischen Grenzschicht δ_v^2 bzw. δ_{th}^2 beschrieben werden [82], [85] und ist von der Modulationsfrequenz der infraroten Strahlung ω abhängig.

$$\delta^2_v = \frac{2 \cdot \eta_v}{\omega \cdot \varphi} \quad \delta^2_{th} = \frac{2 \cdot \sigma_{th}}{\omega} \quad (74)$$

$$\delta_{eff.} = \frac{\delta_v + \delta_{th}}{2}$$

Die Grenzschichten wirken in Strahlrichtung und transferieren im ungünstigsten Fall alle absorbierte Energie direkt in die Kammerwand. Sie können also als reduzierte Absorptionsstrecke ($x \cdot \delta_{eff.}$) in Gleichung (43) betrachtet werden. Das bestimmte Integral über x liefert dann analog zu Gleichung (45):

$$\frac{1}{L_Z} \int_0^{L_Z} N \cdot \zeta \cdot A_{01} dx = \frac{I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)}{L_Z} \cdot (e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot \delta_{eff.}} - e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot (L_Z - \delta_{eff.})}) \quad (75)$$

Als Störgröße U wirken Gase mit überlagernden Absorptionslinien $\alpha_i \cdot N_i$ und Streuverluste durch Partikel oder Kondensattropfen N_j mit einem effektiven Streuquerschnitt σ_j . Von nicht zu vernachlässigendem Einfluss auf die Absorption α_e ist außerdem die Wandabsorption bzw. -transmission δ_W [141], vor allem bei Verwendung des im infraroten Spektrum teilweise transparente Silizium.

$$U = \left(\sum_i \alpha_i \cdot N_i + \sum_j \sigma_j \cdot N_j \right) \quad (76)$$

$$\alpha'_e(v_i, \Delta v_i, p, T) = \alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N - \delta_W$$

Schließlich können bei realen Systemen noch konstruktiv begründete Totvolumen entstehen. Diese Bereiche sind dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht in der optischen Achse der einfallenden infraroten Strahlung liegen bzw. von direkter Bestrahlung ausgeschlossen werden, jedoch akustisch mit dem Gasvolumen kurzgeschlossen sind. Diese Totvolumen können von beliebiger Geometrie sein. Sie lassen sich in der hier vorliegenden Betrachtung über ein Modell der effektiven Detektorlänge L_{Zeff} berücksichtigen.

$$L_{Z,tot} = \frac{V_{tot}}{\pi \cdot r_D^2} \quad (77)$$

$$L_{Z,eff} = L_Z + L_{Z,tot}$$

Dadurch modifiziert sich Gleichung (73).

$$A_1 = \frac{I_D(v_i, \Delta v_i, T_E)}{L_{Z,eff}} \times \left(e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot \delta_{eff.}} - e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot (L_Z - \delta_{eff.}) - \delta_W \cdot L_Z} \right) \cdot e^{-\alpha_e(v_i, \Delta v_i, p, T) \cdot N \cdot L_{op} - U \cdot L_{op}} \quad (78)$$

Der Einfluss dieser Verluste auf die tatsächlich in der photoakustischen Zelle absorbierte infrarote Leistung kann beträchtlich sein, wie in Abbildung 23 demonstriert wird.

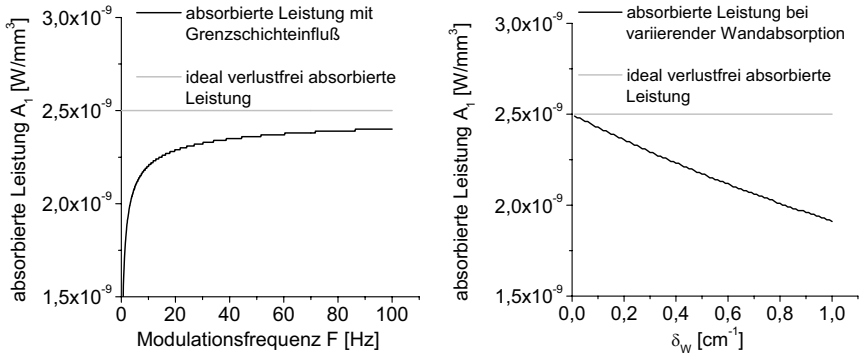


Abbildung 23: Einfluss von Verlusten auf die absorbierte Leistung A_1 einer photoakustischen Zelle. Auf der linken Seite wird die Wirkung von Grenzschichten verdeutlicht. Die Berechnung basiert auf Gleichung (75). Auf der rechten Seite wird der Einfluss der Wandabsorption gemäß Gleichung (76) beschrieben. Angenommen wird für beide Simulationen eine absolute Teilchendichte N von 10^4 ppm CO_2 . Die Absorptionsparameter und Intensität des Strahlers wurden gemäß Abbildung 8 gewählt. Die geometrischen Verhältnisse zwischen Emittor und Detektorzelle resultieren aus Gleichung (37) mit L_{OP} : 60mm, r_E : 11.1mm, r_D : 9mm, L_Z : 10mm in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Versuchsaufbau.

Der zweite charakteristische Faktor in Gleichung (72) beschreibt die thermische Trägheit des Systems im Frequenz- bzw. Zeitbereich.

$$A_2(j\omega) = \frac{\tau_{IG}(p, T)}{j \cdot \omega \cdot \tau_{IG}(p, T) + 1} \quad (79)$$

$$A_2(t) = \frac{\tau_{IG}(p, T)}{\sqrt{\omega^2 \cdot \tau_{IG}(p, T)^2 + 1}}$$

Es wird deutlich, dass eine große thermische Zeitkonstante ein höheres Signal generiert, gleichzeitig aber die Grenzfrequenz reduziert. Im Interesse eines akzeptablen Rauschniveaus der Elektronik (1/f-Rauschen) und limitiert durch die untere Grenzfrequenz realer Mikrofone (typisch etwa 10Hz) ergibt sich hier ein technisches Limit. Der Einfluss der Grenzfrequenz F_G des Mikrofons lässt sich über eine Zeitkonstante τ_{MIC} beschreiben, welche parallel zur thermischen Zeitkonstanten τ_{IG} des Füllgases wirkt. Das ergibt sich aus der unmittelbaren Verknüpfung von Temperatur und Druck durch die allgemeine Gasgleichung. Unter der Annahme, dass bei τ_{MIC} die Signalamplitude auf $2/3$ absinkt (-3dB), ergibt sich dann aus dem Hochpassverhalten:

$$\tau_{MIC} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot F_g}$$

$$A_{MIC}(j\omega) = \frac{j \cdot \omega \cdot \tau_{MIC}}{j \cdot \omega \cdot \tau_{MIC} + 1} \quad (80)$$

$$A_{MIC}(t) = \frac{\omega \cdot \tau_{MIC}}{\sqrt{\omega^2 \cdot \tau_{MIC}^2 + 1}}$$

Es muss weiterhin berücksichtigt werden, dass durch die thermische Grenzschicht, innerhalb derer die Energie angeregter molekularer Schwingungszustände durch Kollision mit der Kammerwand direkt verloren geht, auch die effektive thermische Zeitkonstante des Füllgases reduziert wird [85]. Dieser Einfluss lässt sich durch Modifikation von Gleichung (64) berücksichtigen.

$$\text{zylindrisch: } \tau_{iG} = \frac{(2 \cdot (r_D - \delta_{th}))^2}{11} \cdot e^{-\frac{4(r_D - \delta_{th})}{\pi(L_z - 2\delta_{th})}} \cdot \frac{\rho \cdot C_p}{\kappa} = \frac{G'_G}{\sigma_{th}} \quad (81)$$

$$\text{quadratisch: } \tau_{iG} = \frac{(a_D - \delta_{th})^2}{6} \cdot e^{-\frac{4(a_D - \delta_{th})}{L_z - 2\delta_{th}}} \cdot \frac{\rho \cdot C_p}{\kappa} = \frac{G'_G}{\sigma_{th}}$$

Für die so gekoppelte thermische und akustische Trägheit ergibt sich dann:

$$\frac{1}{\tau_T(p, T)} = \frac{1}{\tau_{MIC}} + \frac{1}{\tau_{iG}(p, T)}$$

$$A_2(j\omega) = \frac{j \cdot \omega \cdot \tau_T(p, T) \cdot \tau_{MIC}}{(j \cdot \omega \cdot \tau_{iG}(p, T) + 1) \cdot (j \cdot \omega \cdot \tau_{MIC} + 1)} \quad (82)$$

$$A_2(t) = \frac{\tau_T(p, T) \cdot \omega \cdot \tau_{MIC}}{\sqrt{\omega^2 \cdot \tau_{iG}(p, T)^2 + 1} \cdot \sqrt{\omega^2 \cdot \tau_{MIC}^2 + 1}}$$

Der Einfluss der Mikrofongrenzfrequenz ist also besonders gravierend, da sich dadurch nicht nur die Amplitude des gemessenen Drucksignals verändert, sondern auch die Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz des Emitters. Das wird in Abbildung 24 deutlich.

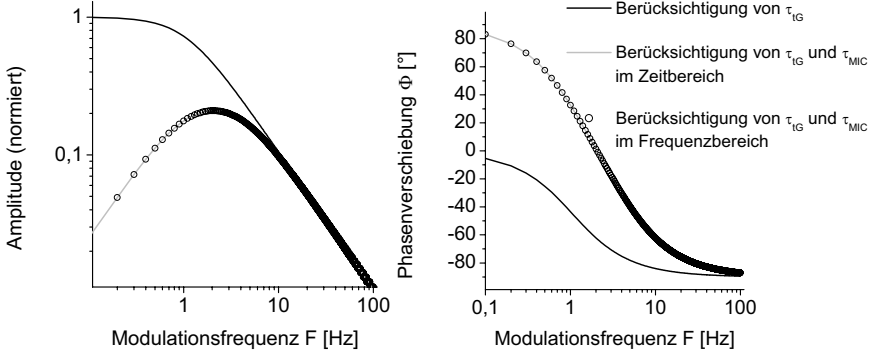


Abbildung 24: Einfluss der Grenzfrequenz F_g des Mikrofans auf die Amplitude und die Phasenlage des photoakustischen Signals.

Aus der Kombination der thermischen Zeitkonstanten der Gasfüllung τ_{IG} , welche effektiv als Tiefpass wirkt, und dem Hochpassverhalten des Mikrofans ergibt sich ein Bandpass, der den optimalen Modulationsbereich der Infrarotquelle bei nichtresonanter Anregung der photoakustischen Zelle definiert. Daraus resultiert allerdings auch eine Dämpfung der Signalamplitude. Die hier gezeigte Simulation basiert auf den Gleichungen (79) bis (82) mit $\tau_{IG} = 1\text{ s}$ und $\tau_{MIC} = 0,25\text{ s}$. Die positive Phasenverschiebung bei Berücksichtigung von F_g ergibt sich aus der Kapazität des Mikrofans.

Der dritte Term in Gleichung (72) charakterisiert die Effizienz des photoakustischen Effekts.

$$A_3(j\omega) = \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e(p, T)}{\tau_{VT}(p, T) \cdot (j \cdot \omega \cdot \tau_e(p, T) + 1)} \quad (83)$$

$$A_3(t) = \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e(p, T)}{\tau_{VT}(p, T) \cdot \sqrt{\omega^2 \cdot \tau_e(p, T)^2 + 1}}$$

Dabei sind τ_e und τ_{VT} über Gleichung (15) verknüpft. Die jeweiligen Zeitkonstanten in den Termen A_2 und A_3 sind von stoffspezifischen Größen und dem Druck und der Temperatur in der Detektorkammer abhängig. Aus den Daten in Tabelle 7 lässt sich weiterhin vermuten, dass der Einsatz von Mischgasen das Verhältnis τ_e / τ_{VT} beeinflussen kann.

In der Literatur wird der statistische Einfluss durch thermische Fluktuation, also die Brownsche Molekularbewegung, als limitierende Störgröße gekennzeichnet [82], [84], [85], [141]. Sie führt zu einer absoluten unteren Messgrenze der Temperaturvariation in thermischen Systemen (siehe auch Kapitel 1) und lässt sich nach [89] aus dem Nyquist-Theorem ableiten.

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{4 \cdot k_B \cdot T^2 \cdot R_{th} \cdot f}{R_{th}^2 + \omega^2 \cdot C_{th}^2} \quad (84)$$

$$F_g = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_{th} \cdot C_{th}}$$

Dabei wird die photoakustische Zelle als dynamisches System mit der thermischen Kapazität C_{th} , dem Widerstand R_{th} und der Grenzfrequenz F_g analog zu einem elektrischen RC-Glied betrachtet. Da die Fluktuation ein statistischer Prozess ist, der erst bei Berücksichtigung zahlreicher Ereignisse oder langer Zeiträume t zu einem repräsentativen Ergebnis führt, gilt für

die Betrachtungsfrequenz $F = 1/t \ll F_g$, also der stationäre Grenzfall. Weiterhin kann die thermische Fluktuation über die allgemeine Gasgleichung für ideale Gase in eine Druckfluktuation umgerechnet werden. Es gilt also:

$$\overline{\Delta p_F^2} = 4 \cdot k_B \cdot p^2 \cdot R_{th} \cdot f \quad (85)$$

Die Bandbreite f realer Messaufbauten wird bei theoretischen Betrachtungen zumeist vernachlässigt. Der thermische Widerstand lässt sich aus der thermischen Zeitkonstanten nach Gleichung (64) bestimmen.

$$\begin{aligned} \text{zylindrisch: } R_{th} &= \frac{\tau_{IG}}{\rho \cdot C_p \cdot V_C} = \frac{4}{11 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot L_Z} \cdot e^{\frac{4r_D}{\pi \cdot L_Z}} \\ \text{quadratisch: } R_{th} &= \frac{\tau_{IG}}{\rho \cdot C_p \cdot V_C} = \frac{1}{6 \cdot \kappa \cdot L_Z} \cdot e^{\frac{4a_D}{L_Z}} \end{aligned} \quad (86)$$

Hier wird erneut der starke Einfluss der Zelldimensionierung auf den Widerstand und damit die Druckfluktuation deutlich. R_{th} sinkt mit wachsendem Detektorquerschnitt (r_D bzw. a_D). Eine wachsende Detektorlänge L_Z hingegen reduziert zwar den Quotienten in Gleichung (86), aber auch die Steigung der Exponentialfunktion. Analog zur thermischen Zeitkonstanten τ_{IG} ergibt sich so bei gleichem Querschnitt ein höherer thermischer Widerstand für kurze Zellenlängen, solange der Wärmeaustausch vorzugsweise über die Mantelfläche des Volumens erfolgt (es gilt $a_D < 2L_Z$ bzw. $r_D < L_Z$) bzw. ein niedrigerer Widerstand, wenn der Wärmeaustausch bevorzugt über die Stirnflächen erfolgt ($a_D > 2L_Z$ bzw. $r_D > L_Z$). Diese Abhängigkeiten sind in Abbildung 25 dargestellt.

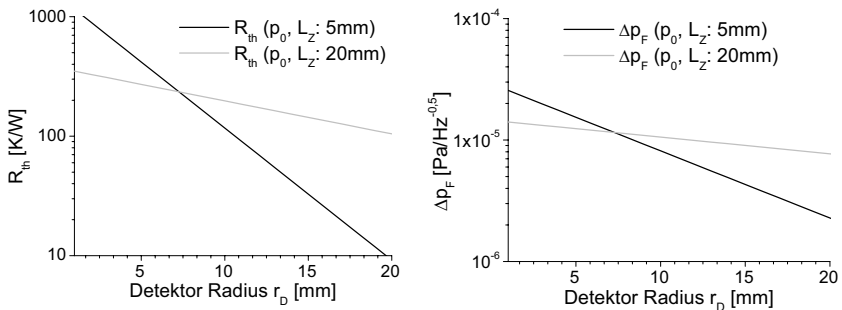


Abbildung 25: Abhängigkeit des thermischen Widerstandes und der Druckfluktuation von der Geometrie des photoakustischen Detektors.

Als gasspezifische Parameter für R_{th} in Gleichung (86) wurden die Wärmeleitfähigkeit κ und spezifische Wärmekapazität C_p für CO_2 nach Tabelle 4 gewählt. Der Systemdruck p beträgt 1 bar.

Hieraus folgt, dass die Druckfluktuation, die das minimale Eigenrauschen eines photoakustischen Detektors bestimmt, mit sinkenden geometrischen Abmessungen wächst!

2.3 Mathematische Modellierung

Mit der Herleitung des photoakustischen Drucksignals über das Modell des schwarzen Strahlers für die verfügbare optische Leistung, dem Bandenmodell für die Absorption infraroter Strahlung durch Gase und der gaskinetische Relaxation dieser Energie in eine thermische und damit akustische Form, ist eine vollständige theoretische Beschreibung der physikalischen Prozesse gegeben. Die Formulierung steht in prinzipieller Übereinstimmung mit den bekannten Theorien [82], [84], [85], [141]. Das hier entwickelte Modell untersucht im Gegensatz dazu allerdings nicht nur absolute Grenzwerte bei fest definierten Randbedingungen, sondern den Einfluss der Variation dieser Randbedingungen.

Wie aus den bisherigen Betrachtungen deutlich wird, haben allgemeine Parameter wie die Sensorgeometrie, die Modulationsfrequenz des Emitters, der Fülldruck, die Gaszusammensetzung und die Umgebungstemperatur Einfluss auf die Absorption, Relaxation, Druckentstehung und das Rauschen in photoakustischen Detektoren. Den Einfluss dieser komplexen Zusammenhänge auf das Detektionsverhalten aufzuzeigen und im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zu verifizieren, ist die wesentliche Neuerung dieser Arbeit. Die bisherigen Herleitungen führen zu einem integrierten mathematischen Modell (72) im Zeit- bzw. Frequenzbereich, welches zur Simulation des photoakustischen Signals verwendet wird. Die dabei berücksichtigten Parameter sind:

- die Geometrie (r_E , r_D , L_{OP} , L_{Zeff})
- die Füllbedingungen (N)
- die Füllgaseigenschaften (γ_{ad} , σ_{th} , α_e)
- die Betriebsbedingungen (T_E , ω , M , T)
- Störgrößen (τ_{MIC} , δ_W , δ_{eff})

Für die Simulation werden einige Formeln im Interesse einer einfacheren numerischen Berechnung modifiziert. Da sowohl die Emission des Schwarzstrahlers als auch die Absorption im Detektor und in dem optischen Pfad über die Wellenzahl ν integriert werden müssen, wird Gleichung (78) in einer Summation zusammengefasst.

$$W = \sum_{\nu_i} A_1 \cdot \Delta \nu_i \quad (87)$$

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der gasspezifischen Stoffgrößen (κ , ρ , C_p) kann über die gängigen gaskinetischen Beziehungen [142] abgeschätzt werden. In der Simulation werden allerdings Messwerte [126] verwendet, um diese Beziehungen möglichst realitätsnah zu erfassen.

Das schließlich verwendete mathematische Modell ergibt sich dann aus Gleichung (72) unter Verwendung der Beziehungen (76), (77) und (79) zu

$$P(t) = W \cdot A_2(t) \cdot A_3(t)$$

$$P(t) = W \cdot \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e(p, T)}{\tau_{VT}(p, T) \cdot \sqrt{\omega^2 \cdot \tau_e(p, T)^2 + 1}} \cdot \left(\frac{\tau_T(p, T) \cdot \omega \cdot \tau_{MIC} \cdot \sin(\omega \cdot t + \Phi)}{\sqrt{\omega^2 \cdot \tau_{IG}(p, T)^2 + 1} \cdot \sqrt{\omega^2 \cdot \tau_{MIC}^2 + 1}} + 1 \right) \quad (88)$$

$$\Phi = -\arctan(\omega \cdot \tau_e) - \arctan(\omega \cdot \tau_{IG}) + \arccot(\omega \cdot \tau_{MIC})$$

im Zeitbereich, und zu

$$P(j\omega) = W \cdot A_2(j\omega) \cdot A_3(j\omega)$$

(89)

$$P(j\omega) = W \cdot \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e(p, T)}{\tau_{VT}(p, T) \cdot (j \cdot \omega \cdot \tau_e(p, T) + 1)} \cdot \frac{j \cdot \omega \cdot \tau_T(p, T) \cdot \tau_{MIC}}{(j \cdot \omega \cdot \tau_{IG}(p, T) + 1) \cdot (j \cdot \omega \cdot \tau_{MIC} + 1)}$$

im Frequenzbereich. Damit steht eine vollständige mathematische Modellierung der physikalischen Zusammenhänge zur Verfügung, welche in Kapitel 3.1.2 mit experimentellen Werten verifiziert wird.

3 Parametrische Untersuchung der Einflussfaktoren für die Miniaturisierung

3.1 Experimentelle Evaluierung des parametrischen Modells

3.1.1 Versuchsaufbau

Zur Verifizierung des parametrischen Modells und zur Bestimmung von Randbedingungen und Grenzwerten für eine Miniaturisierung des photoakustischen Detektors wurde ein makroskopischer Versuchsaufbau entwickelt. Untersucht wurde vor allem:

- das dynamische Verhalten bei Variation der Detektorgeometrie, Modulationsfrequenz und der optischen Verhältnisse
- die Variation des Sensorsignals bei veränderlicher Umgebungs-temperatur, Befüllungsdruck und Gaszusammensetzung
- die Sensitivität und Selektivität des Prinzips, wenn auf schmalbandige, optische Filter verzichtet wird.

Aus diesen Zielen ergeben sich die wesentlichen Anforderungen für die Versuchsanordnung:

- hohe geometrische Variabilität der photoakustischen Zelle
- flexible Befüllung bezüglich Gaszusammensetzung und -druck
- variable Emitterparameter (Geometrie, Temperatur, Modulationsfrequenz)
- kompakter Aufbau für eine Integration in vorhandene Teststände (Klimakammer und den Gasmessstand)
- Kompatibilität zu vorhandenen Mess- und Datenerfassungssystemen.

Um diese Anforderungen erfüllen zu können, wurde ein modularer Testaufbau realisiert, der aus einem Labor-Schwarzstrahler der Firma Polytec, einem Chopper der Firma EG & E, einer 10cm Standard-Stahlküvette mit CaF₂ - Fenstern, einem selbst entwickelten modularen photoakustischen Detektor und Labormessgeräten zur Datenerfassung besteht (siehe Abbildung 26).

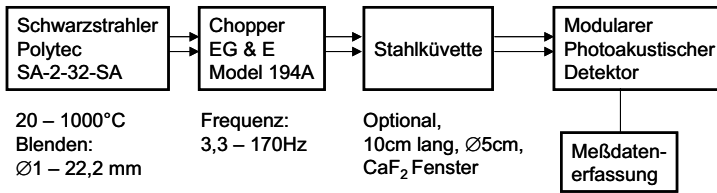


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Messaufbaus.

Die Stahlküvette kann über zwei Sperrhähne mit Testgasen und Gasgemischen gespült werden. Starke Druckvariationen sind aufgrund der großen Fenster nicht möglich. Die Küvette kann leicht entfernt werden, da sie nur für einige Tests benötigt wird. Der Chopper, die Küvette und der Detektor sind auf einer optischen Bank justiert.

Der selbst entwickelte modulare Detektor, das dazugehörige Gasbefüllsystem und einige grundlegende Verfahrensweisen werden nachfolgend beschrieben.

3.1.1.1 Modularer Sensor

Das Kernstück der experimentellen Anordnung ist der modular aufgebaute Detektor (Abbildung 27). Er besteht aus dem Mikrofon- und Gaszellenhalter, der auf einer Seite das infrarot durchlässige Fenster in einem speziellen Halter zusammen mit der variablen Gaszelle aufnimmt. Auf der anderen Seite wird der Einbau von zwei Mikrofonen ermöglicht. Ein Mikrofon ist über eine Bohrung im Halter direkt mit der Gaszelle verbunden. Da es sich in der optischen Achse mit dem Fenster und damit dem Emitter befindet, ist vor dem Mikrofon ein Reflektor angebracht, um eine Erwärmung durch direkte Bestrahlung zu vermeiden. Daraus resultiert ein Totvolumen $V_{tot}=456\text{mm}^3$. Das zweite Mikrofon ist parallel zum ersten im Halter montiert, mündet aber in eine Blindkammer ohne Fenster und ist auch sonst nicht mit der Gaszelle verbunden. Mit diesem Mikrofon können externe akustische Störungen und mechanische Vibrationen kompensiert werden. Beide Mikrofone werden über eine spezielle Messingverschraubung und O-Ringe hermetisch dicht, aber spannungsfrei in den Halter montiert. So werden nichtlineare Störungen aufgrund mechanischer Vorspannung der Mikrofonmembran vermieden.

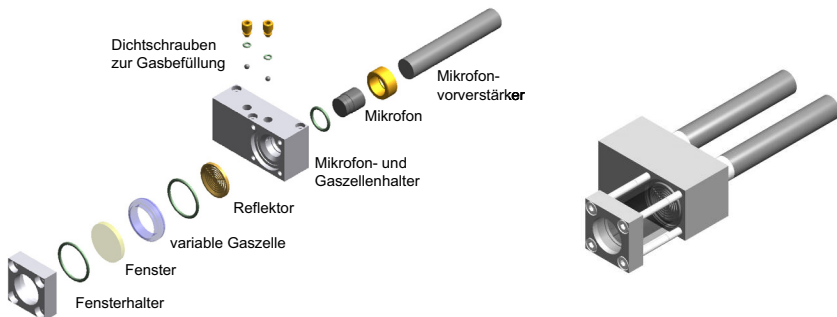


Abbildung 27: Aufbau des modularen, makroskopischen Detektors.

In der Explosionsdarstellung (links) dargestellt ist der eigentliche photoakustische Sensor, bestehend aus dem Fenster, der variablen Gaszelle (hier 10mm lang), dem Reflektor und dem Mikrofon mit Vorverstärker. Rechts abgebildet ist die Komplettdarstellung des integrierten Detektors mit beiden Mikrofonen, Vorverstärkern und einer längeren Gaszelle.

Als Fenstermaterial wurde zunächst Zinkselenid (ZnSe) verwendet, da es über einen breiten infraroten Spektralbereich eine hohe Transparenz besitzt (siehe Abbildung 28). Dieses Material ist jedoch sehr spröde und giftig. Als Alternative bietet sich Kalziumfluorid (CaF₂) an, welches ebenfalls eine sehr gute Transparenz besitzt, allerdings hygroskopisch ist. Dieser Effekt kann unter Laborbedingungen jedoch gut kontrolliert werden. Vorteilhaft ist weiterhin der niedrigere Brechungsindex, wodurch Reflexionsverluste reduziert werden.

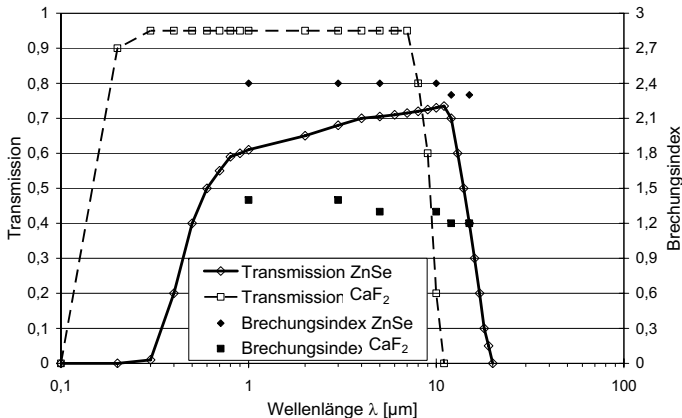


Abbildung 28: Transmissivität und Brechungsindex der verwendeten Fenstermaterialien [143]

Die variablen Gaszellen bestehen ebenso wie der Mikrofon- und Gaszellenhalter und der Reflektor aus Aluminium. Es wurden insgesamt neun Hohlzylinder mit drei verschiedenen Durchmessern (8mm, 13mm, 18mm) und je drei Längen (10mm, 30mm, 50mm) gefertigt. Die jeweilige Gaszelle kann nach Lösen der vier Schrauben am Fensterhalter und Entfernen des Halters, Fensters und der O-Ringe gegen eine beliebige andere Gaszelle getauscht werden.

Die Befüllung der integrierten Gaszelle erfolgt über einen Befüllstutzen aus Aluminium (siehe Abbildung 29), auf den der gesamte makroskopische Detektor, abgedichtet über O-Ringe, montiert werden kann. Der Stutzen verfügt über vier KF-25 Kleinflanschanschlüsse für die einfache Verbindung zu üblichen Gas- und Vakuumleitungen.

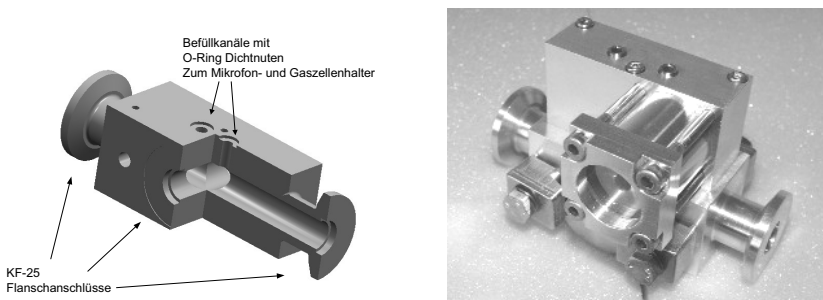


Abbildung 29: Befüllstutzen für den makroskopischen Detektor.

Die links Darstellung zeigt einen Schnitt des Befüllstutzens, das rechte Foto den Detektor (ohne Mikrofone) montiert auf dem Befüllstutzen.

Das Befüllen der Gaszelle und der Blindzelle erfolgt mit Gasflaschen (10l Prüfgas oder Minicans der Firma Linde) über ein Druckminder-, Ventil- und Leitungssystem und den Befüllstutzen. Der Systemdruck erreicht hierbei bis zu 11bar. Die Gas- und Blindzelle können mit Hilfe der Dichtschrauben (siehe Abbildung 27) sehr feinfühlig zum Befüllstutzen hin geöffnet oder geschlossen werden, um Druckstöße auf die sehr empfindlichen Mikrofonmembranen zu vermeiden. Eine Vakuum-Vorpumpe erzeugt bei Bedarf einen Unterdruck im System von bis zu 200 mbar. Der Befüllprozess läuft dann nach folgendem Muster ab (siehe auch Abbildung 30 und Abbildung 32):

1. Ventil zu den Gasflaschen schließen
2. Pumpe einschalten
3. Dichtschrauben langsam öffnen, dabei das Mikrofonsignal am Oszilloskop beobachten
4. Nach erfolgtem Druckausgleich noch etwa 30s weiter pumpen, dann die Dichtschrauben schließen
5. Ventil zu den Gasflaschen öffnen und Leitungssystem ca. 30s mit dem Füllgas spülen
6. Ventil zur Pumpe schließen
7. Dichtschrauben langsam öffnen, dabei das Mikrofonsignal am Oszilloskop beobachten
8. Nach erfolgtem Druckausgleich die Dichtschrauben schließen.

Der Prozess wird immer dreimal durchgeführt, um Verunreinigungen in der Gaszelle zu minimieren. Der Restgasgehalt am Ende der Prozedur liegt bei unter einem Prozent. Nach dem letzten Befüllprozess wird das Leitungssystem auf Normaldruck (oder ein anderes beliebiges Niveau zwischen Flaschendruck und Umgebungsdruck) gebracht. Dies erfolgt durch vorsichtiges Öffnen des Ventils zur Pumpe, die dann natürlich abgeschaltet ist. Dabei muss der Systemdruck über ein Manometer ständig beobachtet werden. Ist der gewünschte Fülldruck erreicht, so wird das Ventil zur Pumpe geschlossen und die Dichtschrauben am Mikrofon- und Gaszellenhalter langsam geöffnet, um den Druckausgleich herzustellen. Da das Volumen in der Gas- und Blindzelle nur etwa einem Zwanzigstel des Leitungsvolumens entspricht, ist der so zu erreichende Fülldruck sehr exakt einstellbar.

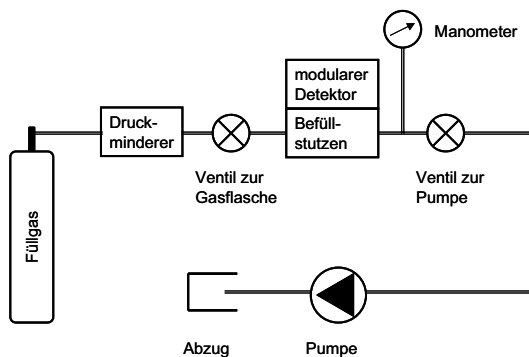


Abbildung 30: Prinzipdarstellung des Gasbefüllsystems für den modularen, makroskopischen Detektor.

Damit sind der mechanische Aufbau und die wesentlichen Prozeduren zur Handhabung des Detektors beschrieben. Einen wesentlichen Einfluss auf den Messablauf hat allerdings die

Leckage des modularen Sensoraufbaus, da dadurch die effektive Messzeit beschränkt wird. Darauf und auf die Messprinzipien und die Datenerfassung wird in den folgenden zwei Abschnitten näher eingegangen.

3.1.1.2 Leckage und der Einfluss auf die effektive Messzeit

Die Leckage des photoakustischen Detektors ist der wesentliche Parameter, welcher die Lebensdauer bestimmt. Alle sonstigen Elemente, wie das Mikrofon, Fenstermaterialien und die Kammer degradieren dazu vergleichsweise langsam.

Für die Berechnung von Leckströmen stehen verschiedene Modelle in Abhängigkeit von der Leckrate zur Verfügung (siehe Tabelle 8).

Modell	Leckrate q_L
Laminare Strömung	$10^{-1} \text{ mbar-l/s} < q_L < 10^{-6} \text{ mbar-l/s}$
Übergangsströmung	$10^{-4} \text{ mbar-l/s} < q_L < 10^{-7} \text{ mbar-l/s}$
Knudsen-Diffusion: $q_L = \frac{\sqrt{2\pi}}{6} \cdot \sqrt{\frac{R_G \cdot T}{m_M}} \cdot \frac{B^3}{L} \cdot (p_C - p)$	$< 10^{-7} \text{ mbar-l/s}$

Tabelle 8: Modelle für die Analyse von Leckströmen in Abhängigkeit von der Leckrate [144]. B und L stehen hier für die effektive Breite und Länge des Leckpfades.

Für die Bestimmung der maximalen Messzeit aus der Leckrate q_L gilt:

$$p_C(t) = p_C(t_0) \cdot e^{\frac{-q_L \cdot t}{p \cdot V_C}} \tag{90}$$

$$q_L(\text{gas}) = q_L(\text{He}) \cdot \frac{\sqrt{m_{m(\text{He})}}}{\sqrt{m_{m(\text{gas})}}}$$

Die zeitabhängige Änderung des partialen Fülldrucks der Zelle $p_C(t)$ ergibt sich aus dem Fülldruck $p_C(t_0)$, dem Partialdruck des Füllgases in der Umgebungatmosphäre p und dem Kammervolumen V_C . Die Leckrate rechnerisch zu bestimmen, verlangt eine genaue Kenntnis des Leckagepfades (Breite B , Länge L in Tabelle 8). q_L wird deshalb üblicherweise experimentell durch einen Helium-Lecktest ermittelt. Die Umrechnung auf die Leckrate des Füllgases erfolgt über die molaren Massen gemäß Gleichung (90). Für den oben beschriebenen Aufbau konnte eine Leckrate von $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar-l/s}$ gemessen werden, was einer Diffusion nach Knudsen und somit einer hohen Gasdichtigkeit entspricht. Daraus errechnet sich mit Gleichung (90) eine maximale Messzeit nach Befüllung des modularen Detektors von 30 Stunden. Diese Abschätzung konnte durch Messungen mit dem Versuchsaufbau bestätigt werden (siehe Abbildung 31).

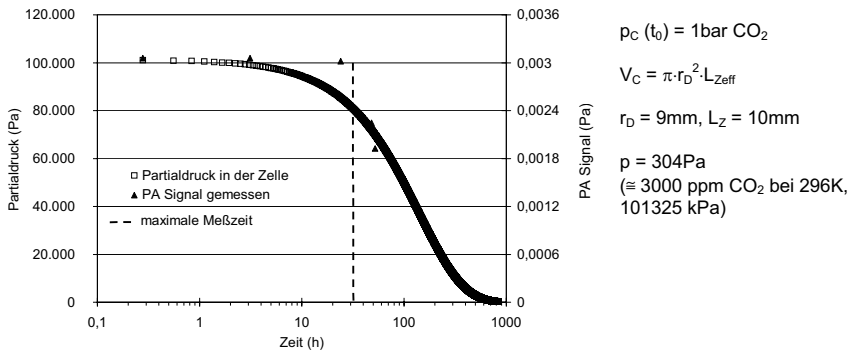


Abbildung 31: Änderung des Partialdruckes $p_C(t)$ in der modularen Detektorzelle. Verglichen werden eine Abschätzung nach Gleichung (90) und Messungen mit dem modularen Versuchsaufbau. Die maximale Messzeit ergibt sich zu $0.8 \cdot p_C(t_0)$, da aufgrund der starken Absorption des reinen CO_2 das photoakustische Signal solange akzeptabel stabil bleibt.

3.1.1.3 Messwerterfassung und Auswertung

In dem oben beschriebenen Aufbau werden Mikrofone vom Typ G.R.A.S 40CA-3 in Verbindung mit Vorverstärkern 26AM und einer separaten Spannungsversorgung 12AA derselben Firma verwendet [145]. Der Typ 40CA-3 ist ein vorpolarisiertes kapazitives $\frac{1}{2}$ " Mikrofon bestehend aus einer polierten Edelstahlmembran und einer Electret-Gegenelektrode auf Quarzglassubstrat. Dieser Mikrofontyp ist speziell als Gasanalysator-Sensor ausgelegt und verfügt deshalb über eine kleine Öffnung für den statischen Druckausgleich, die eine untere Grenzfrequenz von 4Hz ermöglicht. Details sind in Tabelle 9 zusammen gefasst.

	Mikrofon	Vorverstärker	Spannungsversorgung
Typ	40CA-3	26AM	12AA
Sensitivität S_{MIC}	70mV/Pa	69mV/Pa ¹	
Frequenzbereich (-3dB)	4Hz – 6kHz	0Hz – 200kHz	
Rauschgrenze		< 8µV (20Hz-200kHz) ¹	
Eingangsimpedanz	20pF, 200V	20GΩ, 0.4pF	
Ausgangsimpedanz		55Ω	
Verstärkung		10, 100	
Spannungsversorgung		28V	28V

Tabelle 9: Technische Daten der verwendeten Mikrofone und Verstärker [145].

Das Messsignal wird über einen Lock-In Verstärker Typ 5206 der Firma EG & E bezüglich Amplitude und Phasenlage frequenzabhängig ausgewertet. Die Daten werden über eine A/D Wandlerkarte digitalisiert und im Rechner erfasst. Eine direkte Messung und Darstellung des analogen Mikrofonsignals über ein digitales Oszilloskop ist ebenfalls möglich (Abbildung 32).

¹ gilt für die Kombination Mikrofon / Vorverstärker

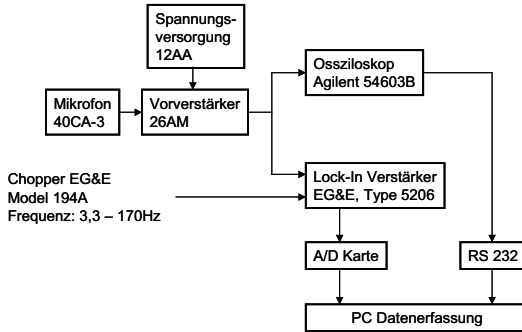


Abbildung 32: Signalaufbereitung und Messdatenerfassung des modularen Sensors.

Aus dem gemessenen Spannungssignal am PC kann direkt auf die Druckamplitude im photoakustischen Detektor zurück gerechnet werden.

$$P = \frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot U_{PA}}{a_V \cdot S_M} \quad (91)$$

P repräsentiert die dynamische Amplitude des photoakustischen Drucks, U_{PA} das Messsignal des Lock-In Verstärkers, a_V das Produkt der Verstärkungsfaktoren (Mikrofonvorverstärker und Lock-In) und S_M die Sensitivität des Mikrofans. Der Faktor $2 \cdot \sqrt{2}$ ergibt sich aus der effektiven Wirkung des Lock-In Verstärkers als schmalbandiger Bandpassfilter [146].

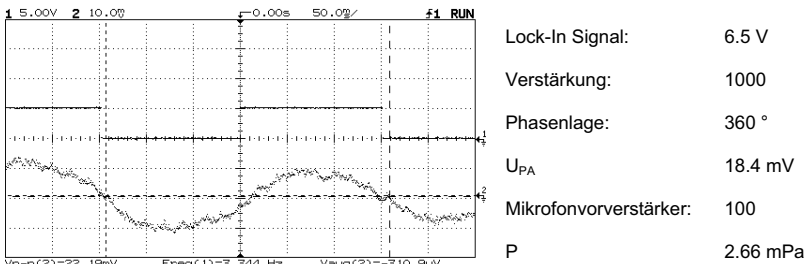


Abbildung 33: Vergleich des gemessenen photoakustischen Signals mit dem Oszilloskop (links) und dem Lock-In Verstärker (rechts).

Untersucht wird reines CO_2 in einer Gaszelle des Durchmessers 18mm und Länge 30mm, einem Strahlerdurchmesser von 22,2mm, einem Abstand L_{OP} zwischen Strahler und Detektor von 60mm und einer Strahlertemperatur von 800°C. Die Chopperfrequenz F entspricht 3,3Hz (siehe links unten). U_{PA} und P wurden für den Lock-In Verstärker nach Gleichung (91) bestimmt. Der Fehler zwischen beiden Signalspannungen U_{PA} und V_{p-p} (links unten) ergibt sich aus dem breitbandigen Rauschen welches durch die automatische Messfunktion des Oszilloskops über mehrere Amplituden gemittelt wird, während der Lock-In Verstärker aufgrund seines Funktionsprinzips nur die Rauschteile im unmittelbaren Frequenzbereich des Messsignals erfasst.

Für einen einzelnen Messpunkt werden die beiden Messwerterfassungen in Abbildung 33 verglichen. Die zu beobachtende Differenz der gemessenen Signalspannungen U_{PA} ergibt sich aus den unterschiedlichen Messprinzipien und vor allem dem Einfluss des Rauschens. Die Differenz wird umso größer, je schlechter das Signal-Rauschverhältnis, das heißt je geringer

der photoakustische Druck ist. Da das Lock-In Prinzip per Definition nur Rauschanteile im Frequenzbereich des Signals berücksichtigt, können die so erfassten Werte als zuverlässiger angesehen werden. Die Oszilloskopmessung wurde daher nur zur qualitativen Beurteilung der Ergebnisse und zur der Gasbefüllung verwendet, während alle in dieser Arbeit gezeigten quantitativen Ergebnisse mit dem Lock-In Verstärker ermittelt wurden. Für den Messaufbau gelten, wenn nicht explizit anders angegeben, immer die folgenden Einstellungen (Tabelle 10).

Schwarzstrahler:	
Temperatur	800°C
Blende	22,2mm
Absorptionspfad:	
Länge	60mm bzw. 100mm (mit Stahlküvette)
Durchmesser	Frei bzw. 50mm (mit Stahlküvette)
Temperatur	293K
Druck	1bar
Mikrofonvorverstärker:	
Verstärkung	100
Lock-In Verstärker:	
Frequenzband	„low“ für Frequenzen bis 1kHz
Reserve	„normal“ für eine akzeptable Dynamik
Tiefpass – Zeitkonstante τ_{TP}	3s
Tiefpass – Dämpfung	12dB

Tabelle 10: Standardeinstellungen des Messaufbaus für alle Messungen, soweit nicht anders angegeben.

Die Messsignale werden über einen Zeitbereich von wenigstens zehn Sekunden erfasst und die Standardabweichung ermittelt.

In diesem Kapitel wurden der Versuchsaufbau und die Bestimmung und Verarbeitung der Messwerte beschrieben. Um die Variation von Umgebungseinflüssen zu untersuchen und die Sensitivität und Selektivität der verschiedenen Sensorvariationen unter definierten Randbedingungen zu bestimmen, werden spezielle Teststände genutzt und nachfolgend kurz erklärt .

3.1.1.4 Teststände

Für Messungen der Sensitivität und Selektivität, aber auch für das Befüllen der Gaszellen mit beliebigen Gasmischungen wurde der bei der EADS Forschung in Ottobrunn verfügbare Gasmessplatz verwendet. Für Variationen der Umgebungstemperatur konnte dort eine Klimakammer genutzt werden.

Der Gasmessplatz besteht aus einem computergesteuerten System von Ventilen und Massenflussreglern, welches das Mischen von bis zu sechs individuellen Gasen beliebiger Konzentration ermöglicht. Die Testgase werden in 10l Prüfgasflaschen bereit gestellt. Als Trägergase können synthetische Luft (21% O₂, 79% N₂) oder Stickstoff verwendet werden. Über einen Befeuchter kann die relative Luftfeuchte bei Raumtemperatur zwischen 10% und 80% frei gewählt werden.

Die verwendete Klimakammer kann über einen Zweipunkt-Temperaturregler auf beliebige Temperaturen zwischen -30°C und +40°C eingestellt werden. Die Kammertemperatur wird dabei computergestützt erfasst.

3.1.2 Evaluierung des parametrischen Modells

Zur Evaluierung des in Kapitel 2 beschriebenen theoretischen Modells werden Messungen mit dem oben beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. In einem ersten Schritt werden die Verlustfaktoren, welche aus dem Messprinzip und dem Versuchsaufbau resultieren, näher untersucht. Diese finden gemäß den Gleichungen (88) und (89) in der Simulation Berücksichtigung. Es werden dann geometrische Randbedingungen (Kammerradius r_D und -länge L_Z , Emittor-radius r_E und optische Pfadlänge L_{OP}) bei konstanter Modulationsfrequenz F variiert. Da das zu erwartende Verhalten hinlänglich aus der Literatur bekannt ist [4], [14], [79], [82], [84], [141] wird eine Überprüfung des hier entwickelten Modells möglich. Die berechneten Ergebnisse sollten vergleichbar sein zu den gemessenen Werten bezüglich Amplitude und Phasenlage.

In einem zweiten Schritt werden die geometrischen Parameter des Versuchsaufbaus gegen die Modulationsfrequenz F des Emittors variiert und mit der Simulation verglichen. Das aus dieser Parametervariation resultierende dynamische Verhalten der Versuchsanordnung sollte auch in der Simulation zu beobachten sein.

Schließlich wird die Untersuchung des photoakustischen Signals bei Variation von geometrischen und dynamischen Parametern auch auf die beiden weiteren Zielgase Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH₄) erweitert.

Werden diese Abhängigkeiten durch das Modell richtig beschrieben, so ist die korrekte Berücksichtigung der geometrischen und dynamischen Parameter im Modell verifiziert. Bei nachfolgenden Variationen der Umgebungstemperatur, des Kammerinnendrucks und der Kammergaszusammensetzung können dann die verschiedenen Einflussgrößen entkoppelt betrachtet und explizit theoretisch und experimentell untersucht werden.

Bei allen nachfolgend dargestellten Ergebnissen wurde eine breitbandige Absorption der infraroten Strahlung berücksichtigt. Der effektive Absorptionsbereich wird sowohl für die Simulation als auch für die Messung durch die Plancksche Schwarzstrahler-Funktion (Gleichung (36)) definiert. Als weiterer begrenzender Faktor wirkt bei der Messung die spektrale Bandbreite des Kalziumfluorid-Fensters² (siehe Abbildung 28), bei den Simulationen die in HITRAN verfügbaren Absorptionslinien. Die daraus resultierende effektive spektrale Bandbreite ist in Tabelle 11 angegeben.

Füllgas	Effektive spektrale Bandbreit
CO ₂	1 – 10µm
CO	1 – 5µm
CH ₄	2,1 – 10µm ³

Tabelle 11: Spektrale Bandbreite des simulierten photoakustischen Signals für die betrachteten Testgase.

3.1.2.1 Bestimmung der Verlustfaktoren im Experimentalaufbau

Aufgrund der Betrachtungen zu Verlustfaktoren realer photoakustischer Sensoren müssen zunächst die bestimmenden Kenngrößen (Grenzfrequenz des Mikrofons F_G , Totvolumen V_{tot} , Grenzschichtdicke δ_{eff} und Wandabsorption δ_W) ermittelt werden.

² in den hier präsentierten Messungen wurde immer das CaF₂ Fenster verwendet, um eine Vergleichbarkeit der Resultate zu garantieren.

³ HITRAN enthält in der neuesten Version (2004) zahlreiche Absorptionsparameter im Bereich zwischen 1,6µm und 2,1µm. Diese sind aber nicht gesichert. Deshalb wird die Energie E_1 des Grundzustandes nicht angegeben. Solche ungesicherten Parameter wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Die untere Grenzfrequenz des Mikrofons wird vom Hersteller gemäß Tabelle 9 mit $F_g = 4\text{Hz}$ angegeben. Die Grenzschichtdicke δ_{eff} kann nach Gleichung (74) unter Verwendung der Stoffdaten aus Tabelle 4 frequenzabhängig bestimmt werden (Abbildung 34).

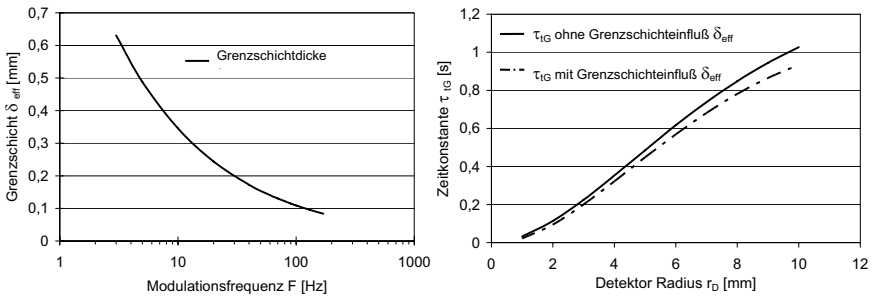


Abbildung 34: Einfluss der Grenzschichtdicke δ_{eff} .

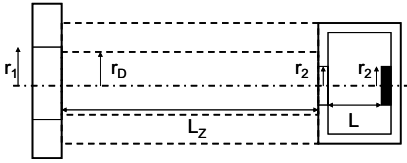
Im linken Diagramm ist die Grenzschichtdicke als Funktion der Modulationsfrequenz des Emitters dargestellt. Verwendet wurden die Stoffdaten für CO_2 bei 293K und 1bar Absolutdruck gemäß Tabelle 4. Das rechte Diagramm beschreibt den Einfluss von δ_{eff} auf die thermische Zeitkonstante τ_{IG} nach Gleichung (64) bzw. (81). Variiert wird hier der Detektorradius r_D bei fester Detektorlänge $L_Z=10\text{mm}$. Die Grenzschicht wird bei einer Modulationsfrequenz von 10Hz, also $\delta_{\text{eff}} \sim 0,3\text{mm}$ berücksichtigt.

Zu beachten ist der Einfluss der Grenzschichtdicke auf die thermische Zeitkonstante. Diese ist nun nicht mehr konstant, sondern ebenfalls frequenzabhängig. Das Totvolumen V_{tot} beträgt konstruktiv bedingt 456mm^3 , woraus sich nach Gleichung (77) unterschiedliche effektive Kammerlängen L_{Zeff} für die drei untersuchten Detektorradien ergeben (Tabelle 12).

	$r_D: 9\text{mm}$	$r_D: 6,5\text{mm}$	$r_D: 4\text{mm}$
$L_Z: 10\text{mm}$	11,79mm	13,43mm	19mm
$L_Z: 30\text{mm}$	31,79mm	33,43mm	39mm
$L_Z: 50\text{mm}$	51,79mm	53,43mm	59mm

Tabelle 12: Effektive Detektorlängen L_{Zeff} des makroskopischen Versuchsaufbaus, resultierend aus dem konstruktiven Totvolumen von 456mm^3 .

Die Wandabsorption lässt sich analytisch nur sehr schwer bestimmen, da sie sowohl von den optischen Eigenschaften des Wandmaterials, als auch der Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) und dem Einfallswinkel der Strahlung abhängig ist. Es wurde deshalb ein experimentelles Verfahren (siehe Abbildung 35) angewendet, bei dem die absolute Intensität des optischen Aufbaus in einer Entfernung x von der Infrarotquelle durch ein Leistungsmessgerät bestimmt wird. Verwendet wurde ein elektrisch kalibriertes pyroelektrisches Radiometer vom Typ RS5900 der Firma Laser Precision Corporation.



Chopper	PA Zelle	pyroelektrisches
r_1 : 12mm	r_D : 9mm	Intensitätsmessgerät
	L_Z : 50mm	r_2 : 4mm
		L : 5mm

Aus Gleichung (76) ergibt sich:

$$\Delta I \approx e^{-\delta_w \cdot L_z}$$

$$\delta_w = -\frac{\ln(\Delta I)}{L_z}$$

$$\Delta I = \frac{(I_{PA}/I_0)_{\text{MESSUNG}}}{(I_{PA}/I_0)_{\text{THEORIE}}}$$

Abbildung 35: Bestimmung der Wandabsorption der photoakustischen Zelle.

Der Versuchsaufbau ist auf der linken Seite schematisch dargestellt. Ein Schwarzkörperstrahler, wie oben beschrieben, emittiert durch einen Chopper (wird vom Intensitätsmessgerät benötigt) auf ein in der optischen Achse platziertes Intensitätsmessgerät. In den Pfad zwischen Chopper und Messgerät kann die zu vermessende Zelle platziert werden. Die Intensitätsänderung ergibt sich aus der Messung mit und ohne Zelle. Die theoretisch zu erwartende Intensitätsänderung entspricht der Änderung der Sichtverhältnisse nach Gleichung (37). Mit diesen beiden Verhältnissen kann nach der auf der rechten Seite dargestellten Beziehung der Wandabsorptionskoeffizient δ_w bestimmt werden.

Nach Gleichung (37) ergibt sich für die geometrischen Verhältnisse in Abbildung 35 eine Einstrahlzahl (ohne PA Zelle) von $\phi_{12} = 0,006$. Dem entsprechend müsste die gemessene Intensität bei Verwendung einer ideal reflektierenden Zelle zwischen Chopper und Intensitätsmessgerät um den Faktor 166 ansteigen. Gemessen wurden

- $I_0 = 8 \cdot 10^{-9} \text{ W/mm}^2$
- $I_{PA} = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ W/mm}^2$
- $I_{PA} / I_0 = 6,875$

Daraus ergibt sich nach der Beziehung in Abbildung 35 eine Intensitätsänderung $\Delta I = 6,875/166 = 0,0414$ und somit ein Wandabsorptionskoeffizient von $\delta_w = 0,637 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist vergleichbar zu Messungen mit Bronze-Zellen und einem Nd-YAG Laser in [141], wo δ_w zu $0,256 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde.

Nach diesem Prinzip kann auch die tatsächlich an der photoakustischen Zelle auftretende Leistung ermittelt und mit dem in der Simulation verwendeten Modell der Einstrahlzahl verglichen werden (Abbildung 36). Dieses Vorgehen wird notwendig, da bisher vereinfachend immer nur das Sichtverhältnis zwischen der Blende des Emitters und dem Detektorfenster berücksichtigt wurde. Die variable Blende des Schwarzkörperstrahlers und der verwendete Chopper verursachen jedoch beträchtliche optische Verluste. Ein Vergleich der Simulation dieser komplexeren Verhältnisse mit einer Messung am Versuchsaufbau verifiziert gleichzeitig die Zuverlässigkeit des verwendeten Modells.

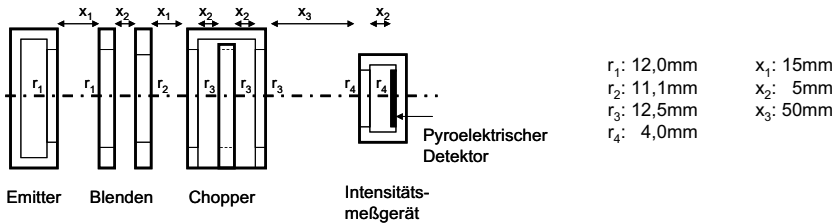


Abbildung 36: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse des Versuchsaufbaus.

Der Schwarzkörperstrahler verfügt über eine einstellbare Blende. Der Chopper besteht aus einem geschlossenen Gehäuse mit integriertem Chopperrad und den entsprechenden Öffnungen. Der pyroelektrische Detektor des Intensitätsmessgerätes ist ebenfalls in einem geschlossenen Gehäuse hinter einer Blende installiert. Hieraus resultieren beträchtliche optische Verluste, die durch eine serielle Verknüpfung der entsprechenden Einstrahlzahlen gemäß Gleichung (37) abgeschätzt werden können.

Nach Gleichung (36) kann die Intensität des idealen Schwarzstrahlers für den Messbereich des Intensitätsmessgerätes ($0,25 - 2\mu\text{m}$) zu $6,35 \cdot 10^{-3} \text{ W/mm}^2$ bestimmt werden. Die Einstrahlzahlen für die geometrischen Verhältnisse in Abbildung 36 bestimmen sich nach Gleichung (37) zu:

- Emitter-Blende: 0,307
- Innerhalb der Blenden: 0,598
- Blende-Chopper: 0,338
- Innerhalb des Choppers: $(0,672)^2$
- Chopper-Messgerät: 0,006
- Innerhalb des Messgerätes: 0,307

Aus dem Produkt der Einstrahlzahlen und der Intensität des Emitters ergibt sich eine theoretische Intensität am pyroelektrischen Detektor des Messgerätes von $3,81 \cdot 10^{-7} \text{ W/mm}^2$. Gemessen wurde eine Intensität von $I_0 = 8 \cdot 10^{-9} \text{ W/mm}^2$. Der Unterschied erklärt sich aus der vereinfachenden Annahme des Modells der Einstrahlzahl ϕ_{ED} , das den Strahlungsaustausch zwischen emittierenden Flächen betrachtet. Der reale Aufbau besteht jedoch überwiegend aus Blenden, die außerdem auch noch eine nicht zu vernachlässigende Dicke aufweisen. In den weiteren vergleichenden Betrachtungen zwischen Simulation und Messung wird daher mit einem Faktor 40 korrigiert.

Damit sind alle Verlustfaktoren, die implizit im Simulationsmodell berücksichtigt werden und Fehlerquellen, welche aus der Versuchsanordnung resultieren, definiert. Im nächsten Abschnitt werden nun die Ergebnisse beider Methoden verglichen.

3.1.2.2 Systemverhalten bei Variation der geometrischen Parameter

Zunächst werden die geometrischen Parameter Zellenradius (r_D) und –länge (L_Z) für das bisher betrachtete Füllgas CO_2 experimentell untersucht und mit der Simulation verglichen. In der Simulation nach Gleichung (89) wird die Grenzfrequenz des verwendeten Mikrofons von 4Hz sowie der Grenzschichteinfluss, das Totvolumen und die Wandabsorption berücksichtigt.

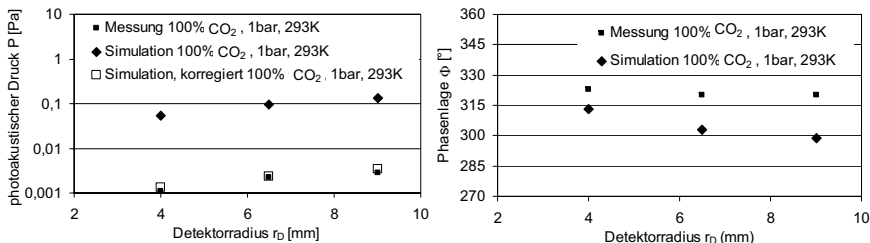


Abbildung 37: Vergleich von Amplitude (links) und Phasenlage⁴ (rechts) des gemessenen und simulierten photoakustischen Signals bei Variation des Detektorradius r_D . Untersucht wird eine Variation des Detektorradius r_D von 4mm, 6,5mm bzw. 9mm bei konstanter Detektorlänge $L_z = 10$ mm. Als Füllgas wird reines CO_2 bei Standardbedingungen verwendet. Die Modulationsfrequenz der Infrarotstrahlung beträgt 10Hz, die Modulationstiefe $M=1$.

Bei Variation des Detektorradius r_D (Abbildung 37) und konstanter Detektorlänge L_z zeigt sich eine gute Vergleichbarkeit des simulierten und des gemessenen Signalverhaltens in Bezug auf die Amplitude. Größere Unterschiede ergeben sich im Vergleich der Phasenlagen. Ursache könnten Messfehler des Lock-In Verstärkers sein, da sich im Bereich von 3Hz bis etwa 20Hz die Phasenlage des Messsignals um mehr als 90° ändert. Das resultiert aus dem bereits beschriebenen Bandpassverhalten der thermischen Zeitkonstante des Füllgases und der unteren Grenzfrequenz des Mikrofons. Gleichzeitig wird das eindeutige Detektieren der Phasenlage zwischen Mess- und Referenzsignal bei sehr niedrigen Frequenzen erschwert, da kleinste Gleichspannungsstörungen (Offset-Spannungen der Operationsverstärker) am Tiefpassfilter des Lock-In Messverstärkers an Bedeutung gewinnen (siehe Einstellungen in Tabelle 10).

Die gute Vergleichbarkeit von gemessener und simulierter Amplitude bestätigt sich auch bei Variation der Detektorlänge L_z (Abbildung 38).

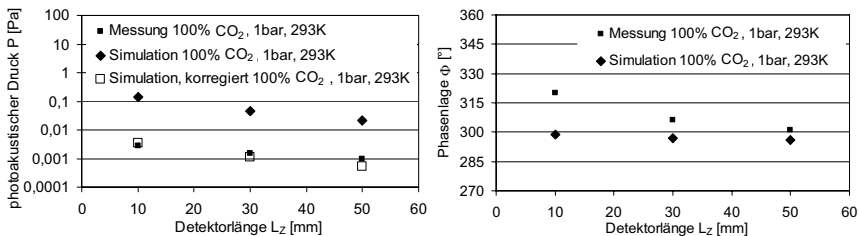


Abbildung 38: Vergleich von Amplitude (links) und Phasenlage (rechts) des gemessenen und simulierten photoakustischen Signals.

Untersucht wird die Änderung dieser beiden Kenngrößen bei Variation der Detektorlänge L_z von 10mm, 30mm bzw. 50mm und konstantem Detektorradius $r_D = 9$ mm. Als Füllgas wurde reines CO_2 bei Standardbedingungen verwendet. Die Modulationsfrequenz der Infrarotstrahlung beträgt 10Hz, die Modulationstiefe $M=1$.

Hierbei zeigt sich eine bessere Übereinstimmung der Phasenlage. Das allgemeine Signalverhalten entspricht für beide untersuchten Variationen den Erwartungen und den aus der Litera-

⁴ Als Phasenwinkel oder Phasenlage Φ soll generell die Verschiebung zwischen der Modulationsfunktion der infraroten Strahlung und der Antwortfunktion des photoakustischen Signals verstanden werden. Sie entspricht dem Verhältnis von Imaginär- zu Realteil der komplexen Frequenzgangsfunktion (30) ff. bzw. der Summe der $\arctan(\omega\tau)$ Terme in der Zeitbereichsfunktion (28) ff., multipliziert mit $180^\circ/\pi$ und wird bei der experimentellen Untersuchung direkt durch den Lock-In Verstärker gemessen. Die Umrechnung auf Grad entspricht den in der Literatur üblichen Konventionen.

tur bekannten Aussagen [82], [84], [85]. Demnach sollte eine Angleichung des Detektorquerschnitts an den Emitter bei konstanter Detektorlänge ein höheres Signal ergeben, da sich das Einstrahlverhältnis verbessert (Gleichung (37)). Gleichzeitig nimmt die thermische Trägheit des Systems aufgrund des wachsenden Volumens zu, begrenzt durch die ebenfalls wachsende Detektoroberfläche, die einen besseren Wärmeaustausch mit der Umgebung ermöglicht (Gleichung (64)). Bei Vergrößerung der Detektorlänge L_Z und gleichzeitig konstantem Detektorquerschnitt sollte der photoakustische Druck hingegen sinken. Hier wirkt sich insbesondere für hohe Gaskonzentrationen das Lambert-Beer-Gesetz aus, welches eine Absorption der infraroten Strahlung unmittelbar hinter dem Eintrittsfenster des Detektors bewirkt. Diese Energie verteilt sich dann auf ein wachsendes Volumen. Auch hier führt ein größeres Volumen zu einer größeren thermischen Trägheit des Systems.

Als weitere geometrische Parameter können der Emitterquerschnitt und der Abstand zwischen Emitter und Detektor variiert werden (Abbildung 39). Daraus sollte eine Änderung der Einstrahlzahl gemäß Gleichung (37) resultieren.

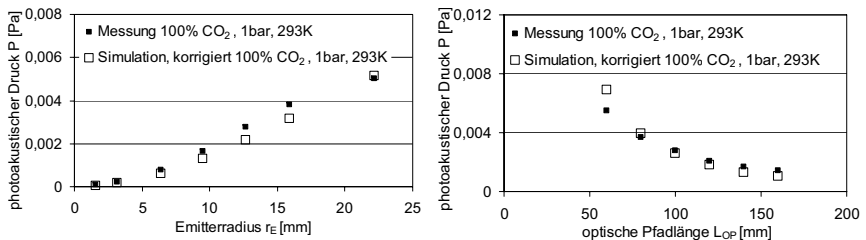


Abbildung 39: Vergleich von Simulation und Messung bei Variation des Emitterradius r_E (links) bzw. des Abstandes von Emitter und Detektor L_{OP} (rechts). Der Detektorradius entspricht $r_D = 9\text{mm}$, die Detektorlänge $L_Z = 10\text{mm}$. Bei Variation des Emitterradius r_E beträgt $L_{OP} = 10\text{mm}$, bei Variation von L_{OP} entspricht $r_E = 11,1\text{mm}$. Die Modulationsfrequenz F entspricht 10Hz , die Modulationstiefe $M = 1$.

Auch dieses Verhalten wird durch das Simulationsmodell sehr gut wieder gegeben. Erwartungsgemäß steigt das photoakustische Signal bei Vergrößerung des Emitterschnitts. Ebenso wirkt sich ein sinkender Abstand zwischen Detektor und Emitter aus. Wichtig ist hierbei, dass dieses Verhalten auch relativ zu den Messwerten sehr korrekt wieder gegeben wird. Daraus lässt sich ableiten, dass das Modell der Einstrahlzahl aufgrund der mathematischen Einschränkungen zwar einen absoluten Fehler erzeugt (Faktor 40), das Systemverhalten aber generell richtig beschreibt.

Der Einfluss der geometrischen Parameter auf das photoakustische Signalverhalten wird durch das hier vorgestellte mathematische Modell also sehr gut und in Übereinstimmung mit der Literatur beschrieben. Es wird nachfolgend untersucht, ob auch das dynamische Systemverhalten bei Variation der Modulationsfrequenz der infraroten Strahlung richtig dargestellt und erklärt werden kann.

3.1.2.3 Systemverhalten bei Variation dynamischer Parameter

In den bisherigen Untersuchungen wurde das Amplituden- und Phasenverhalten an einem Arbeitspunkt betrachtet. Als wesentliche Einflussfaktoren können die geometrischen Verhältnisse (r_E , r_D , L_{OP} , L_Z) mit der daraus resultierenden Einstrahlzahl ϕ_{ED} und die thermische Zeitkonstante τ_{IG} identifiziert werden. Betrachten wir nun als zusätzlichen Parameter die Modulationsfrequenz F des infraroten Strahlers, so sollte der Einfluss sämtlicher Zeitkonstanten (τ_{IG} , τ_{MIC} , τ_{vt} , τ_e) deutlicher werden. Eine korrekte Beschreibung des dynamischen System-

verhaltens ist außerdem für die weiteren Untersuchungen von großer Bedeutung, da sich nur so zuverlässige Vorhersagen für eine Miniaturisierung treffen lassen. Wie in Abbildung 40 dargestellt, wird zunächst das dynamische Verhalten bei definierten geometrischen Verhältnissen verglichen.

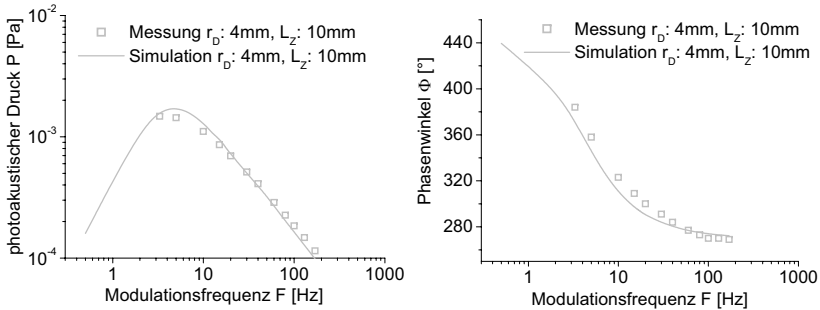


Abbildung 40: Vergleich von Simulation und Messung des dynamischen Systemverhaltens. Dargestellt werden die Druckamplitude (oben) und die Phasenlage (unten) für reines CO₂ bei Standardbedingungen. Die photoakustische Zelle hat einen Kammerradius von $r_D = 4.0\text{mm}$ und eine Länge von $L_Z = 10\text{mm}$. Die sonstigen Testbedingungen entsprechen den Einstellungen gemäß Tabelle 10. Variiert wird die Chopperfrequenz, welche der Modulationsfrequenz F entspricht.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Ergebnissen sowohl bezüglich der Amplitude als auch der Phasenlage. Der gravierende Einfluss der Mikrofonfrequenz τ_{MIC} , wie er nach Gleichung (82) in der Simulation berücksichtigt wird, bestätigt sich auch bei der experimentellen Untersuchung. Die Verlagerung des Phasenverhaltens Φ um -90° bei gleichzeitiger Erweiterung von 90° auf 180° ist gut erkennbar. Der Ansatz zur Beschreibung der thermischen Zeitkonstante τ_{IG} des Füllgases durch die Näherungsfunktion nach Gleichung (64) bzw. (81) wird durch die Messergebnisse bestätigt. Der Einfluss der Relaxationszeitkonstanten (τ_{v1} , τ_e) ist in dem hier betrachteten Frequenzbereich erwartungsgemäß noch sehr gering. Er äußert sich in einem Phasenwinkel von weniger als 270° bei Frequenzen oberhalb 100Hz .

Werden nun zusätzlich zur Modulationsfrequenz F auch noch die geometrischen Parameter des Detektors variiert, sollten sowohl die messbaren Änderung der Amplituden als auch die Verschiebungen im Phasenverhalten durch das mathematische Modell bestätigt werden.

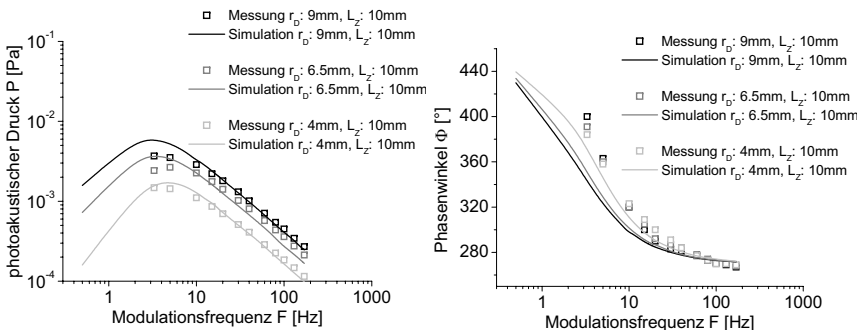


Abbildung 41: Dynamisches Systemverhalten als Funktion der Modulationsfrequenz F und des Detektorradius r_D . Untersucht werden Zellen mit Detektorlänge $L_Z = 10\text{mm}$, gefüllt mit reinem CO₂ unter Standardbedingungen. Die sonstigen Testbedingungen entsprechen den Einstellungen gemäß Tabelle 10.

Diese Annahme wird im Vergleich in Abbildung 41 bestätigt. Der relative Abstand und die Reihenfolge der Amplitudenverläufe bei Variation des Detektorradius stimmen bei Simulation und Messung exakt überein. Das Maximum der Amplitude wird jedoch nur näherungsweise reproduziert. Eine Verschiebung der Grenzfrequenzen wird darüber hinaus im Phasenverlauf deutlich, wo sich die Simulation etwas träger als die Messung verhält. Ursache ist eine mögliche Unterbewertung der Grenzschichtverluste, welche sowohl zu einer reduzierten Amplitude bei niedrigen Modulationsfrequenzen, als auch höheren Grenzfrequenzen führen würden (siehe Gleichungen (74), (81) und Abbildung 34). Übereinstimmend mit den theoretischen Erwartungen zeigt sich allerdings, dass der Detektor mit dem kleineren Radius auch die etwas niedrigere Grenzfrequenz besitzt. Das Amplitudenverhalten resultiert hier in erster Linie aus den Einstrahlverhältnissen. Die Lage der Grenzfrequenzen ergibt sich aus der thermischen Zeitkonstante des Füllgases.

Betrachtet man unterschiedliche Detektorlängen bei konstantem Detektorradius (Abbildung 42), so zeigt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Messung. Das Verhalten entspricht dabei den Erwartungen.

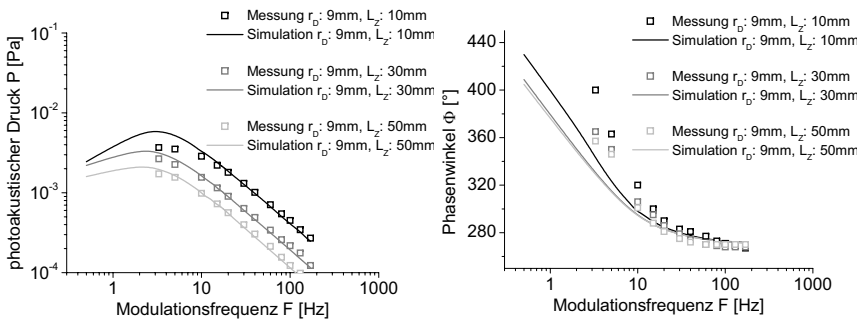


Abbildung 42: Dynamisches Systemverhalten als Funktion der Modulationsfrequenz F und Detektorlänge L_z . Untersucht werden Zellen mit konstantem Detektorradius $r_D = 9\text{mm}$, die mit CO_2 unter Standardbedingungen gefüllt wurden. Die sonstigen Testbedingungen entsprechen den Einstellungen gemäß Tabelle 10.

Je länger der Detektor ausgelegt wird, umso niedriger ist die Signalamplitude und umso geringer wird auch die Grenzfrequenz. Ursache ist die exponentielle Abnahme der IR-Strahlung über den Absorptionsweg nach Lambert-Beer (Gleichung (39)) und die mit der Detektorlänge L_z zunehmende thermische Trägheit der Gasfüllung.

Alle bisherigen Vergleiche zeigen eine gute Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Ergebnissen. Ebenso stimmen die Resultate sehr gut mit dem aus der Literatur bekannten Verhalten photoakustischer Systeme überein. In den nachfolgenden Untersuchungen werden die Betrachtungen deshalb auf alle drei in dieser Arbeit relevanten Testgase, Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH_4) erweitert. Kann auch hier eine gute Übereinstimmung von Messwerten und Simulation bei Variation der geometrischen und dynamischen Parameter gezeigt werden, so ist die Zuverlässigkeit des Modells verifiziert.

3.1.2.4 Systemverhalten bei verschiedenen Füllgasen

Auch für mit Kohlenmonoxid und Methan befüllte photoakustische Zellen müssen die gleichen Einflussfaktoren gelten, wie für Kohlendioxid. Daraus lässt sich ableiten, dass das Verhalten bei Variation des Detektorradius r_D , der Detektorlänge L_z und der Modulationsfrequenz F identisch sein muss (siehe Abbildung 43 und Abbildung 44).

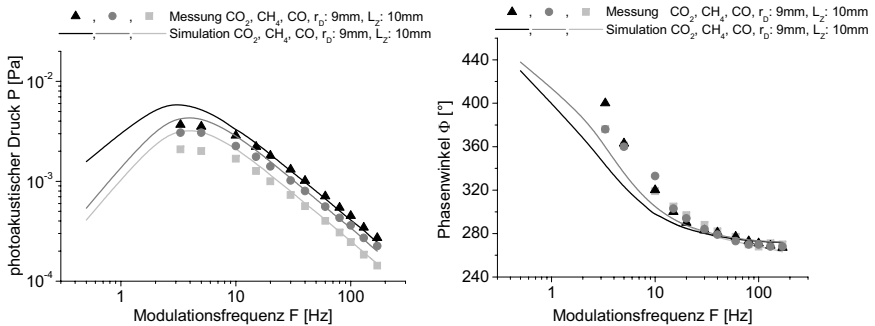


Abbildung 43: Amplituden- und Phasenverhalten des photoakustischen Signals bei definierter Geometrie für die drei Füllgase CO_2 , CO und CH_4 .

Variert wird die Modulationsfrequenz F . Die Gaskonzentrationen entsprechen in Simulation und Messung 100% bei Standardbedingungen. Die sonstigen Testbedingungen entsprechen den Einstellungen in Tabelle 10.

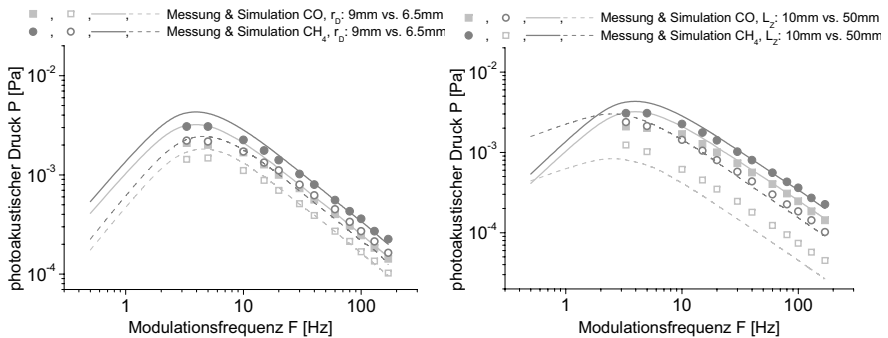


Abbildung 44: Amplitudenverhalten des photoakustischen Drucks bei Variation des Detektorradius r_D (obere Abbildung, $L_Z=10\text{mm}$) und Detektorlänge L_Z (untere Abbildung, $r_D=9\text{mm}$).

Die Gaskonzentrationen entsprechen in Simulation und Messung 100% bei Standardbedingungen. Die sonstigen Testbedingungen entsprechen den Einstellungen in Tabelle 10.

Der Unterschied der Amplituden für die verschiedenen Testgase ergibt sich aus der Stärke und der Anzahl der Absorptionslinien im effektiv nutzbaren Spektralbereich (siehe Abbildung 45). Die möglichen Schwingungs- und Rotationszustände der Moleküle, welche das jeweilige Absorptionsspektrum definieren, ergeben sich aus der Anzahl der Atome und ihrer Anordnung im Molekül.

Aufgrund der linearen, zweiatomigen Molekülstruktur des Kohlenmonoxids ergibt sich nur eine Valenzschwingung ν_{CO} der beiden Atome. Für das linear-symmetrische dreiatomige Kohlendioxid besteht die Möglichkeit von zwei Valenzschwingungen (symmetrisch: ν_{CO_2} , asymmetrisch: ν_{asCO_2}) und zwei Deformationsschwingungen (δ_{CO_2} , da gleiche Energie). Die Symmetrien der CO_2 -Moleküls führen zu Entartungen der Rotations-Schwingungszustände und damit zu Verbreiterungen und Aufspaltungen der Absorptionsbanden [76], [77], [78]. Das Methanmolekül besitzt die meisten Eigenschwingungen (zwei Valenz- und vier Biegeschwingungen ν_{CH_4} bzw. δ_{CH_4}), welche sich aus dem ideal-symmetrischen, tetraedrischen Aufbau ergeben. Dieser molekulare Aufbau führt jedoch dazu, dass intramolekulare Schwingungen nur kleine oder überhaupt keine Dipolmomentänderungen bewirken. Daraus resultieren nur

begrenzt infrarot aktive Grundschwingungen ähnlicher Anregungsenergie aber zahlreiche Kombinationen von Rotations- und Schwingungszuständen, also zahlreichen aber schwachen Absorptionsbanden [76], [77], [78]. Die Entartung der Valenz- und Deformationsschwingungen sowie die ähnlichen Atommassen innerhalb des CO_2 -Moleküls sorgen also für eine starke Absorptivität der CO_2 Banden, verglichen zu den anderen beiden Testgasen.

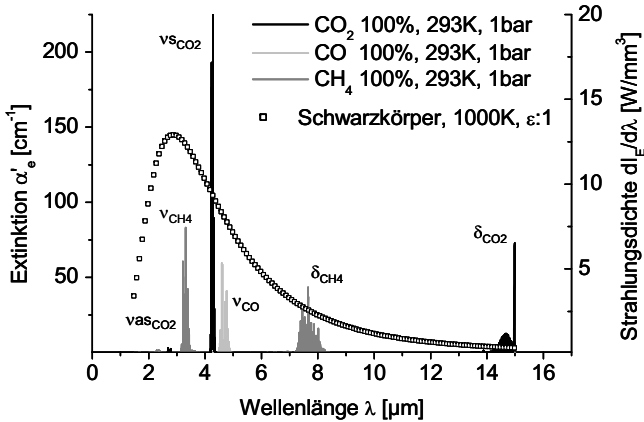


Abbildung 45: Absorption und Strahlungsdichte im infraroten Spektrum.

Die Absorption der drei Testgase wird im Verhältnis zu einem idealen Schwarzkörperstrahler bei 1000K betrachtet. Der für die Simulationen berücksichtigte Spektralbereich von $1\mu\text{m} - 15\mu\text{m}$ deckt die wichtigsten Absorptionsbanden der Gase und den wesentlichen Emissionsbereich des Strahlers ab.

Aus diesen Betrachtungen erklärt sich der relativ starke photoakustische Effekt des Kohlendioxids als das am stärksten absorbierende Gas, gefolgt von Methan und Kohlenmonoxid. In den durchgeführten Messungen manifestiert sich dieses Verhalten in einer hohen Signalamplitude bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen (siehe Abbildung 43 und Abbildung 44).

Zusammenfassend ergibt sich aus dem in diesem Kapitel untersuchten Systemverhalten bei variierenden geometrischen und dynamischen Verhältnissen eine sehr gute Übereinstimmung von Messungen und Simulationen. Auch bei Betrachtung verschiedener Gase (CO_2 , CO , CH_4) wird das Systemverhalten durch Messungen und Simulationen übereinstimmend und plausibel dargestellt. Somit beschreibt das mathematische Modell das Verhalten realer, nichtresonanter photoakustischer Gassensoren verifizierbar. Es soll im nächsten Kapitel benutzt werden, um komplexere Zusammenhänge zu untersuchen, die durch Messungen allein nicht ausreichend erklärt werden können.

3.2 Parametrische Untersuchung von Einflussfaktoren

3.2.1 Vergleich von spektral schmal- und breitbandiger Absorption infraroter Strahlung im Detektor

In den bisherigen Untersuchungen wurde sowohl bei den Messungen als auch den Simulationen eine breitbandige Strahlungsabsorption im Füllgas berücksichtigt. Allerdings existieren für diese Gase begrenzte Spektralbereiche mit besonders starker Absorption, welche über den molekularen Aufbau definiert werden (siehe Abbildung 45). Der Spektralbereich, welcher durch den Detektor erfasst wird, ist also ein weiterer relevanter Systemparameter.

Der Einfluss des verfügbaren Spektralbereichs wird exemplarisch für Methan in Abbildung 46 dargestellt.

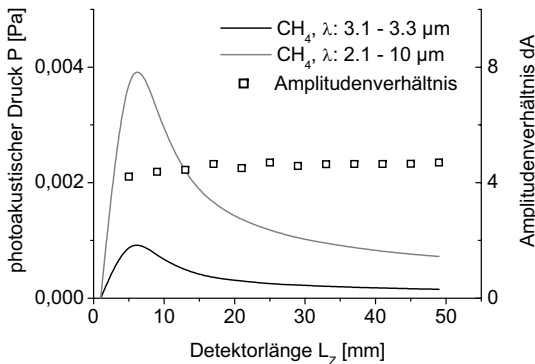


Abbildung 46: Vergleich der Amplitude des photoakustischen Drucks bei spektral schmal- und breitbandiger Absorption für reines Methan (CH_4) über die Detektorlänge L_z .

Die dargestellten Daten resultieren aus der Simulation bei Verwendung der geometrischen Parameter gemäß Tabelle 10. Der Detektorradius r_D beträgt 9mm, die Modulationsfrequenz F 10Hz. Das Amplitudenverhältnis dA ergibt sich aus der Relation des spektral breitbandigen Ergebnisses zu den schmalbandigen Resultaten.

Erwartungsgemäß wird die Amplitude des photoakustischen Drucks für Methan bei breitbandiger Einstrahlung ($2,1 - 10\mu\text{m}$) größer als bei spektraler Begrenzung ($3,1 - 3,3\mu\text{m}$). Für sehr geringe Kammerlängen wirkt sich die thermische Grenzschicht aus. Mit wachsender Kammerlänge L_z steigt die Signalamplitude schnell an. Dieses Verhalten resultiert aus dem Lambert-Beer Gesetz (vergleiche Gleichung (39)) und der Wirkung der starken Absorptionslinien. Bemerkenswert ist hier, dass die Lage der Maxima für den schmal- und breitbandigen Fall nicht identisch ist. Ursache sind schwächere Absorptionslinien, deren Energieeintrag in das System nach Gleichung (78) nicht so schnell abklingt. Der absolute Unterschied der Amplituden ist eine direkte Folge der spektralen Begrenzung. Gemäß Abbildung 45 existieren auch außerhalb des schmalbandigen Spektralbereiches starke Absorptionslinien, etwa bei $\lambda > 3,3\mu\text{m}$ und zwischen $7\mu\text{m}$ und $8\mu\text{m}$, obwohl deren Wirkung durch die Intensitätsverteilung des Emitters teilweise begrenzt wird. Bei großen Kammerlängen tragen schließlich nur noch schwache Absorptionslinien zur Erhöhung der Systemenergie bei. Diese Wirkung ist jedoch gering. Hauptsächlich resultiert das photoakustische Signal hier aus der Dissipation der anfänglich absorbierten Energie. Mit dieser Betrachtung erklärt sich auch das nicht konstante Amplitudenverhältnis dA . Es ist für kleine Detektorlängen L_z am geringsten, da hier die stärksten Absorptionslinien für beide Spektralbereiche gleichermaßen wirken. Mit wachsender Länge L_z steigt der Einfluss schwächerer Absorptionslinien für den breitbandigen Fall,

wodurch auch dA wächst. Für große Werte von L_z trägt schließlich die Absorption in beiden Spektralbereichen nicht mehr wesentlich zur Systemenergie bei. Es wird nur noch die absorbierte Energie dissipiert, was zu einem konstanten Amplitudenverhältnis dA führt. Diese Aussage bestätigt sich auch bei Untersuchungen an den übrigen zwei Testgasen (Abbildung 47). Hier wird außerdem der Einfluss des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens der betrachteten Gase deutlich.

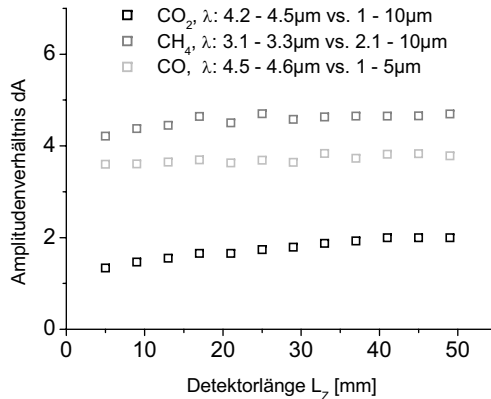


Abbildung 47: Vergleich der simulierten Amplitudenverhältnisse dA für die Testgase Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei variierender Detektorlänge L_z . Die geometrischen und dynamischen Parameter wurden identisch zu den Bedingungen in Abbildung 46 gewählt.

Kohlendioxid verhält sich ähnlich wie Methan. Allerdings fallen zwischen $4,2\mu m$ und $4,5\mu m$ die Regionen maximaler Absorption des CO_2 und maximaler Emission des Infrarotstrahlers zusammen (Abbildung 45). Der Einfluss anderer Spektralbereiche ist auch bei breitbandiger Absorption gering, weshalb das Amplitudenverhältnis dA im Vergleich zu Methan deutlich niedriger liegt. Bei Kohlenmonoxid berücksichtigt der schmalbandige Absorptionsbereich nur den P-Zweig (Bereich zunehmender Rotations-Quantenzahl) des entarteten Rotations-Schwingungsspektrums zwischen $4,3\mu m$ und $4,8\mu m$. Bei breitbandiger spektraler Betrachtung wird auch der R-Zweig (Bereich abnehmender Rotations-Quantenzahl) berücksichtigt, der ähnlich stark wirkt. Aufgrund der abfallenden Intensität des Emitters nimmt das Amplitudenverhältnis einen Wert größer zwei an, ist aber über die Detektorlänge L_z konstant.

Diese Betrachtungen implizieren, dass es in Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens des jeweiligen Füllgases und des genutzten Spektralbereiches des Emitters eine optimale Detektorlänge gibt. Wird sie unterschritten, kann nicht die gesamte verfügbare optische Leistung absorbiert werden. Überschreitet die Detektorlänge das Optimum deutlich, so wirkt das zusätzliche Volumen dämpfend auf die Signalamplitude. Außerdem wirken Verluste an der Kammerwand, die von der Modulationsfrequenz abhängen (siehe Abbildung 34). Daraus werden im nächsten Abschnitt die für Gassensoren charakteristischen Eigenschaften der Sensitivität und Selektivität abgeleitet.

3.2.2 Sensitivität und Selektivität photoakustischer Gassensoren

3.2.2.1 Sensitivität und Eigenrauschen des Detektors

Die Sensitivität S_D ist eine wesentliche Eigenschaft zur Charakterisierung und zur Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Sensoren. Für optische Sensoren wird sie in der Regel als Verhältnis des Messsignals zur effektiven optischen Leistung angegeben, also etwa als V/W oder A/W [147] - [150]. Für den photoakustischen Detektor lässt sie sich aus den Gleichungen (78) und (87) - (89) ableiten.

$$S_{PA} = \left| \frac{P(j\omega)}{W \cdot \pi \cdot r_D^2 \cdot L_{Z,eff}} \right|; \left[\frac{Pa}{W} \right]$$

$$P(j\omega) = W \cdot A_2(j\omega) \cdot A_3(j\omega)$$

(92)

$$S_{PA} = \left| \frac{1}{\pi \cdot r_D^2 \cdot L_{Z,eff}} \cdot \frac{(\gamma_{ad} - 1) \cdot \tau_e(p, T)}{\tau_{VT}(p, T) \cdot (j \cdot \omega \cdot \tau_e(p, T) + 1)} \cdot \frac{j \cdot \omega \cdot \tau_i(p, T) \cdot \tau_{MC}}{(j \cdot \omega \cdot \tau_{iG}(p, T) + 1) \cdot (j \cdot \omega \cdot \tau_{MC} + 1)} \right|$$

$$S_D = S_{PA} \cdot S_M; \left[\frac{V}{W} \right]$$

Die Sensitivität wird demzufolge maßgeblich durch das Mikrofon einerseits und die Detektorgeometrie und die Eigenschaften des Füllgases andererseits bestimmt. Es zeigt sich auch eine Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz F , begründet durch den Einfluss der verschiedenen Zeitkonstanten. Berücksichtigt man nur die Sensitivität der photoakustischen Zelle S_{PA} , so zeigt sich deutlich der Einfluss der Detektorgeometrie (Abbildung 48). Vernachlässigt werden hier vorerst noch Einflüsse durch Verluste.

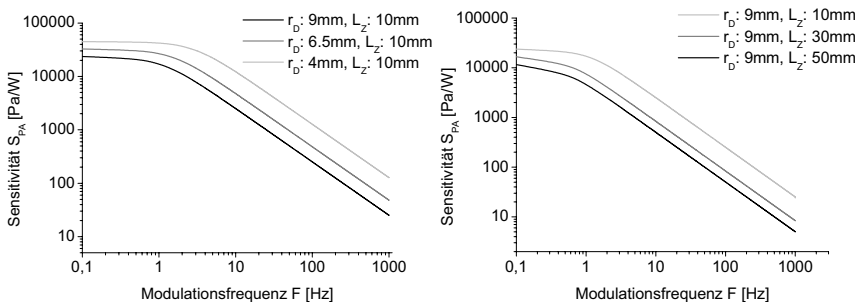


Abbildung 48: Einfluss der geometrischen Parameter auf die Sensitivität S_{PA} des photoakustischen Detektors. Variiert wird der Detektorradius r_D (links) bzw. die Detektorlänge L_Z (rechts) gegen die Modulationsfrequenz F .

Es zeigt sich, dass eine Miniaturisierung des Detektorvolumens die Sensitivität erhöht. Gleichzeitig steigt erwartungsgemäß auch die Grenzfrequenz F_G , die im betrachteten Frequenzbereich durch das Tiefpassverhalten der thermischen Masse des photoakustischen Detektors dominiert wird. Der hier gezeigte Einfluss des Detektorradius steht dabei in einem

scheinbaren Widerspruch zu den bisherigen Messergebnissen (siehe Abbildung 41). Eine Erklärung findet sich in der Definition der Sensitivität, welche das Messsignal auf die normierte Eingangsleistung W bezieht (siehe Gleichung (92)). Der für praktische Sensoraufbauten gravierende Einfluss der Einstrahlzahl ϕ_{ED} wird so nivelliert.

Die Miniaturisierung des Detektorvolumens steigert die theoretische Sensitivität scheinbar unendlich, wobei sich aus Verlusten wie der effektiven Grenzschicht δ_{eff} oder dem Totvolumen V_{tot} reale Limitierungen ergeben (Abbildung 49).

Die Verluste können durch die Sensorkonstruktion und die Betriebsbedingungen beeinflusst werden. Die durch das Mikrofon verursachte untere Grenzfrequenz F_g ist dagegen nur bedingt beeinflussbar.

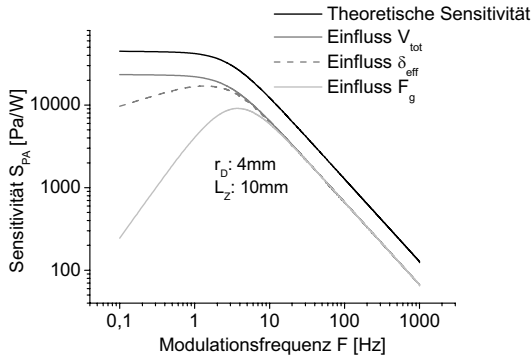


Abbildung 49: Untersuchung des Einfluss von Verlusten auf die Sensitivität photoakustischer Detektoren. Das Totvolumen V_{tot} reduziert die Sensitivität frequenzunabhängig, während Grenzschichteneinflüsse δ_{eff} und die untere Grenzfrequenz des Mikrofons F_g das Sensitivitätsmaximum bei niedrigen Frequenzen einschränken.

Das absolute Limit der Empfindlichkeit resultiert aus der thermische Fluktuation nach Gleichung (85). Hierbei ist zu beachten, dass die Sensitivität einen relativer Wert, bezogen auf die eingestrahelte optische Leistung, darstellt. Diese ergibt sich gemäß Gleichung (37) aus den geometrischen Verhältnissen von Detektor, Emittter und dem Abstand zueinander und nimmt mit der Miniaturisierung des Detektors bei gleichbleibendem Absorptionspfad ab. Das thermische Rauschen hingegen wächst bei kleineren Detektordimensionen gemäß Gleichung (85) und Abbildung 25. Nach dieser Betrachtung kann ein absoluter Grenzwert für die Miniaturisierung von Detektoren unter Berücksichtigung gegebenen Randbedingungen bestimmt werden.

Die direkte experimentelle Untersuchung der Sensitivität erweist sich als schwierig, da zum einen eine identische optische Eingangsleistung für jede Detektorgeometrie realisiert werden muss, und andererseits die tatsächliche absorbierte Leistung für jedes Füllgas exakt zu bestimmen ist. Die einheitliche optische Eingangsleistung kann durch eine Strahlfokussierung unter Verwendung von Spiegeln sichergestellt werden. Die exakte Messung der absorbierten Leistung ist dagegen kaum möglich, da hierzu die Absorptivität des jeweiligen Füllgases über die Wellenlänge messtechnisch berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund wurde eine Kombination aus Simulation und Messung angewendet, um die theoretischen Aussagen zumindest qualitativ zu untersuchen. Bei diesem Verfahren wurde zunächst das photoakustische Signal P gemäß Gleichung (91) für die verschiedenen Detektorgeometrien des makroskopischen Laboraufbaus und für alle drei Testgase unter einheitlichen geometrischen Randbedingungen über die Modulationsfrequenz F vermessen. Als einziger variabler Parameter verbleibt dann der Detektorradius r_D . Diese Variation kann über das Modell der Einstrahlzahl ϕ_{ED}

gemäß Gleichung (37) berücksichtigt werden. Damit wird eine Normierung der optischen Eingangsleistung für jede Detektorgeometrie möglich (Abbildung 50).

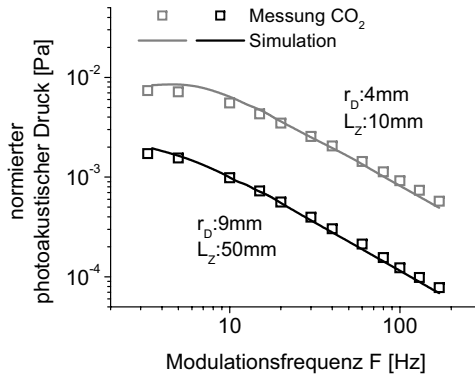


Abbildung 50: Vergleich von Messung und Simulation des normierten photoakustischen Drucks am Beispiel von CO₂.

Sowohl der Einfluss des Detektorquerschnitts $\pi \cdot r_D^2$ als auch der Länge L_Z werden sehr exakt wieder gegeben. Die Simulation basiert auf Gleichung (89) und wurde um den Intensitätsfaktor 40 korrigiert. Das Verhältnis der Einstrahlzahlen ϕ_{ED} ergibt sich für $r_D=9\text{mm}$, 6.5mm bzw. 4mm zu 1, 1.9 bzw. 5.

Die tatsächlich absorbierte Leistung W wurde schließlich für den Fall $r_D = 9\text{mm}$ und $L_Z = 10\text{mm}$, 30mm bzw. 50mm für jedes Füllgas gemäß Gleichung (87) simuliert. Aus dem Quotienten der tatsächlich gemessenen Amplitude und der simulierten und normierten Leistung kann die Sensitivität S_{PA} abgeschätzt werden (Abbildung 51).

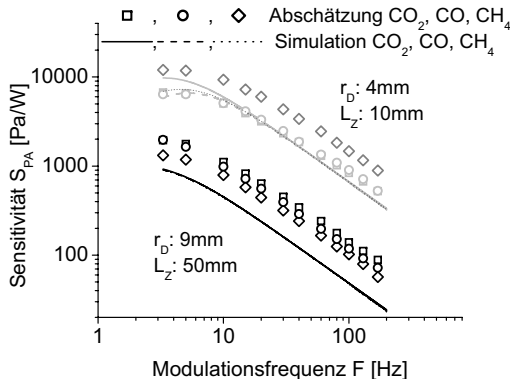


Abbildung 51: Vergleich von Abschätzung und Simulation der Sensitivität des modularen photoakustischen Detektors für die Füllgase CO₂, CO und CH₄ für zwei verschiedenen Detektorgeometrien.

Obwohl das hier verwendete Verfahren aufgrund seiner Ungenauigkeit nur eine Abschätzung der Sensitivität zulässt, zeigen Simulation und Abschätzung qualitativ sehr ähnliche Ergebnisse.

Aus dieser Betrachtung heraus bestätigt sich, dass eine Miniaturisierung der Geometrie die Sensitivität photoakustischer Detektoren deutlich verbessert. Die Sensitivität allein sagt aber

noch nicht viel über die tatsächliche Empfindlichkeit, also etwa die minimal detektierbaren Gaskonzentrationen eines optischen Gassensors aus. Diese Eigenschaft wird maßgeblich durch das Rauschniveau des Sensors definiert. Als normierte Bezugsgröße soll hier die rauschäquivalente Leistung (Noise Equivalent Power NEP) gemäß Gleichung (2) verwendet werden. Das gewährleistet die unmittelbare Vergleichbarkeit zu anderen thermischen Infrarotsensoren. Das minimale Rauschniveau wird durch die thermische Fluktuation vorgegeben. Diese lässt sich über das geschlossene Volumen des photoakustischen Detektors in eine Druckfluktuation umrechnen (siehe Gleichungen (84) und (85)). Die NEP für den photoakustischen Detektor bestimmt sich demnach aus der Sensitivität S_D bzw. S_{PA} nach Gleichung (92) und der Druckfluktuation Δp_F nach Gleichung (85) unter Vernachlässigung der Messbandbreite f .

$$NEP_{PA} = \frac{\sqrt{4 \cdot k_B \cdot p^2 \cdot R_{th}}}{S_{PA}} \cdot \left[\frac{W}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (93)$$

Der Einfluss der Fluktuation wird in der Literatur nur für resonante photoakustische Systeme beschrieben [82], [84]. Der thermische Widerstand wird hier über den Güte- oder Dämpfungsfaktor Q_j auf die jeweilige Eigenfrequenz ω_j bezogen und ergibt sich aus dem Verhältnis der Anregungsenergie des Eigenwertes zu den modenspezifischen Verlusten. Obwohl dieser Faktor für die Nullte Eigenfrequenz null ist, kann die Modendämpfung der ersten Eigenfrequenz auch hier noch Störungen hervorrufen. Die rauschäquivalente Leistung (NEP_0) der nullten Eigenfrequenz ergibt sich zu [82]:

$$NEP_0^2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot \rho \cdot c_s^2 \cdot k_B \cdot T \cdot V_C \cdot \omega^2}{\omega_1 \cdot Q_1 \cdot (\gamma_{ad} - 1)^2} \quad (94)$$

$$c_s = \sqrt{\gamma_{ad} \cdot \frac{R_m \cdot T}{m_m}}$$

$V_C = \pi \cdot r_D^2 \cdot L_{Zeff}$ repräsentiert das Volumen der photoakustischen Zelle, c_s die Schallgeschwindigkeit, ω_1 und Q_1 die erste Eigenfrequenz mit dem entsprechenden Gütefaktor. Aus dieser Betrachtung ergibt sich für die Detektorauslegung im nichtresonanten Bereich die Forderung nach einer großen Differenz der Betriebsfrequenz ω zur Resonanzfrequenz ω_1 , einem kleinen Kammervolumen V_C und einem nach Möglichkeit geringen Adiabatenexponenten γ_{ad} . Die Herleitung des Gütefaktors in [82] zeigt, dass unter diesen Bedingungen auch Q_1 maximal wird.

Weitere Störgrößen in einem realen Sensor ergeben sich aus den vielfältigen Rauschquellen in piezoresistiven Mikrofonen (Johnson-Rauschen der Widerstände), kapazitiven Mikrofonen (1/f) und der sonstigen Elektronik (weißes oder rosa Rauschen). Diese Mechanismen sind in der Literatur vielfach beschrieben. Die daraus resultierenden Grenzen können zumeist aus Datenblättern bestimmt werden. Es soll deshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden.

Eine Messung der NEP realer Systeme gestaltet sich kompliziert, da zusätzliche Einflüsse der notwendigen Elektronik das Ergebnis überlagern. Eine Abschätzung aus dem gemessenen Eigenrauschen Δp_F des oben beschriebenen makroskopischen Versuchsaufbaus sollte aber dennoch die grundlegenden Zusammenhänge richtig widerspiegeln. Das Eigenrauschen lässt sich nach [90] aus der Standartabweichung σ_x der Gasmessungen mit dem Versuchsaufbau

nach Abbildung 26 und den Einstellungen nach Tabelle 10 bestimmen, wobei die Modulationsfrequenz F keinen Einfluss besitzt (siehe Gleichung (85)). Die rauschäquivalente Leistung NEP ergibt sich dann nach Gleichung (93) mit der aus Experiment und Messung ermittelten Sensitivität S_{PA} nach Abbildung 50 bzw. Abbildung 51. Die Bandbreite f resultiert aus der eingestellten Zeitkonstante τ_{TP} am Tiefpassfilter des verwendeten Lock-In Verstärkers (siehe Tabelle 10).

$$\Delta p_F = \frac{\sigma_x}{\sqrt{f}}; \left[\frac{Pa}{\sqrt{Hz}} \right]$$

$$NEP = \frac{\Delta p_F}{S_{PA}} \quad (95)$$

$$f = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{TP}}$$

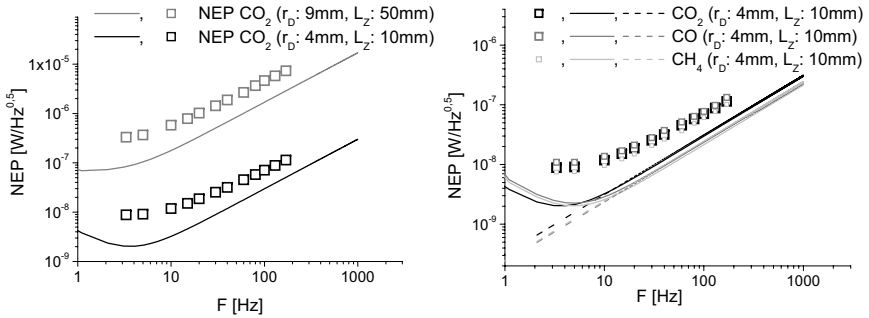


Abbildung 52: Noise Equivalent Power (NEP) bei variierender Geometrie (links) und für die drei Testgase CO_2 , CO und CH_4 , aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz F .

NEP wurde nach Gleichung (93) berechnet (kompakte Linien). Die Messwerte wurden aus der Standardabweichung von Versuchen gemäß Abbildung 26 und Gleichung (95) bestimmt. In der rechten Darstellung ist zum Vergleich die NEP nach dem Modell resonanter photoakustischer Systeme (Gleichung (94)) ermittelt worden (gestrichelte Linien). Dabei wurde die transversale bzw. longitudinale erste Eigenfrequenz gemäß [82] für zylindrische Zellengeometrien verwendet. Der Gütefaktor Q wird als $1 \cdot 10^{-4}$ angenommen.

Der Vergleich von Messwerten und Simulation in Abbildung 52 bestätigt das theoretisch erwartete Verhalten. Es zeigt sich außerdem, dass Rauschteile aus der Elektronik das rein thermische Rauschen des photoakustischen Effekts zusätzlich beeinflussen. Ebenso wird deutlich, dass das Rauschniveau photoakustischer Detektoren nicht wesentlich durch das Füllgas, sondern ausschließlich durch Systemparameter wie die Geometrie, Modulationsfrequenz und Güte der Elektronik bestimmt wird.

Aus dem Verhältnis der Detektorfläche $\pi \cdot r_D^2$ und dem Eigenrauschen, charakterisiert durch NEP ergibt sich schließlich die Detektivität D^* des photoakustischen Detektors [90], [149].

$$D^* = \frac{\sqrt{\pi \cdot r_D^2}}{NEP} \quad (96)$$

Auch hier kann das theoretisch erwartete Verhalten durch Messwerte bestätigt werden (Abbildung 53). Die erreichte Empfindlichkeit ist bei dem hier präsentierten Messverfahren sehr hoch. Noch bessere Ergebnisse ließen sich theoretisch für einen resonanten Detektor erzielen, insbesondere wenn der Gütefaktor Q optimiert wird. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [6] - [11], [82]. Für einen Resonanzbetrieb miniaturisierter photoakustischer Detektoren sind allerdings Modulationsfrequenzen in der Größenordnung 10^3 bis 10^4 Hz notwendig, welche mit thermischen Emittoren nicht erreichbar sind. Die Signalgüte resonanter Systeme hängt außerdem entscheidend von der exakten Anregung der jeweiligen Eigenfrequenz ab. Da die Eigenfrequenzen gemäß [3] und [4] von der Schallgeschwindigkeit des Füllgases abhängen, ergibt sich nach Gleichung (94) ein deutlicher Temperatureinfluss auf die Empfindlichkeit.

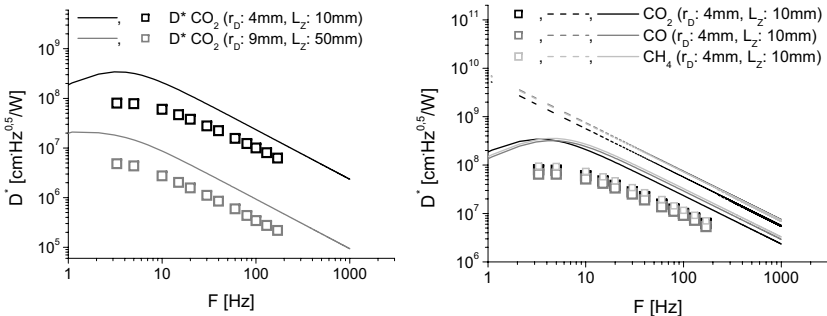


Abbildung 53: Detektivität D^* bei variierender Geometrie (links) und für die drei Testgase CO_2 , CO und CH_4 , aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz F . D^* wurde nach Gleichung (96) berechnet, wobei NEP aus Gleichung (93) (kompakte Linien) bzw. Gleichung (94) (Darstellung rechts, gestrichelte Linie) mit den Annahmen aus Abbildung 52 resultiert. Die geometrischen Dimensionen wurden in Übereinstimmung mit dem makroskopischen Versuchsaufbau gewählt.

Die Kenngrößen S_{PA} , NEP und D^* erlauben den direkten Vergleich von photoakustischen zu anderen optischen Gasetektoren.

Die Empfindlichkeit eines Sensorsystems lässt sich aber noch über weitere Parameter beeinflussen. Wesentliche Grenzen ergeben sich aus dem Absorptionspfad, der über das Lambert-Beer-Gesetz (siehe Gleichung 39) direkt die Gassensitivität beeinflusst und der Selektivität, also der Querempfindlichkeit zu sonstigen Spurengasen in einer realen Messatmosphäre.

3.2.2.2 Gassensitivität und Selektivität

Betrachtet man die Gleichungen (73) bzw. (78), so ergibt sich die Gassensitivität aus der Konzentration des Testgases N im Absorptionspfad L_{OP} in Verbindung mit der Absorption α_e . Das so simulierte Verhalten stimmt sehr gut mit Messergebnissen (siehe Abbildung 54) überein.

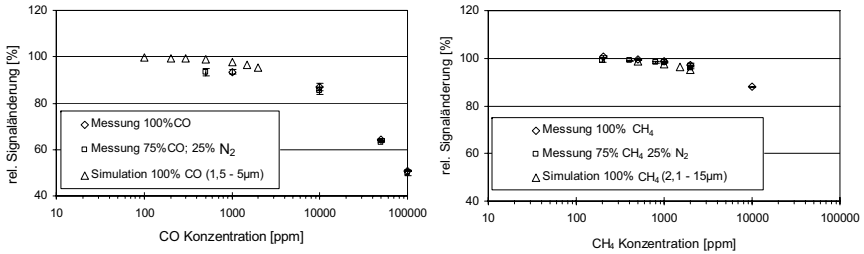


Abbildung 54: Vergleich der gemessenen und simulierten Gassensitivität photoakustischer NDIR Detektoren, exemplarisch für CO und CH₄. Die Randbedingungen wurden identisch zum Messaufbau gewählt. Die Simulation basiert auf Gleichung (78). Der Detektorradius r_D beträgt 9mm, der Emitterradius r_E 11,1mm, die Detektorlänge L_Z 10mm. Der Absorptionsspfad L_{OP} ist 100mm lang. Verluste durch Wandabsorption und Grenzschichteinflüsse sind ebenso berücksichtigt. Für den Messaufbau gelten die Randbedingungen aus Tabelle 10 unter Verwendung der Stahlküvette.

Der einzige systemtechnisch direkt beeinflussbare Parameter für die Gassensitivität ist demnach die Länge des optischen Pfades L_{OP} . Die Auflösung geringer Gaskonzentrationen auch bei relativ kurzen Absorptionspfaden wird nur möglich, wenn die Sensitivität S_{PA} maximiert werden kann und gleichzeitig das Eigenrauschen des Detektors, repräsentiert durch NEP, gering ist. Die Absorptivität α_e ist gasspezifisch gegeben. Die Extinktion im Detektor, resultierend aus dem Produkt von α_e , der Kammerlänge L_Z und Zielgasdichte N kann dagegen durch die Gaskonzentration beeinflusst werden. Somit ist eine begrenzte Anpassung des Absorptionsverhaltens an die Kammergeometrie möglich.

Aus Gleichung (73) ist weiterhin leicht ersichtlich, dass die Selektion von starken bzw. schwachen Absorptionslinien oder die Entscheidung zwischen schmal- bzw. breitbandiger Absorptionsmessung die Gassensitivität entscheidend beeinflussen. Die Selektion einzelner Absorptionslinien ist bei Verwendung breitbandiger Strahlungsquellen aufgrund der niedrigen wellenlängenspezifischen Strahlungsdichte und den praktischen Grenzen für die Herstellung schmalbandiger Filter nicht realisierbar und bleibt laserbasierten Anwendungen vorbehalten. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der letzten Abschnitte ergibt sich allerdings eine effektive Filtercharakteristik für das hier untersuchte Detektionsprinzip, da sowohl die Intensitätsverteilung der Infrarotquelle als auch die Lage und Stärke der Absorptionsbanden der untersuchten Gase zu einer spektralen Begrenzung führen (siehe Abbildung 45). Zusätzlich tragen schwächere Absorptionslinien in Abhängigkeit von ihrer Häufigkeit, Stärke und spektralen Verteilung zum Gesamtsignal bei (siehe Abbildung 46 und Abbildung 47). Da sich die Gassensitivität gemäß Gleichung (73) und (87) aus der Integration des exponentiellen Absorptionsterms über die Wellenlänge ergibt, muss die relative Signaländerung bei breitbandiger Absorption etwas geringer ausfallen, als bei einer Detektion an der stärksten Absorptionslinie (siehe Abbildung 55 links). Andererseits führt eine breitbandige Absorption zu höheren Signalamplituden und damit einem verbesserten Rauschabstand (Abbildung 55 rechts).

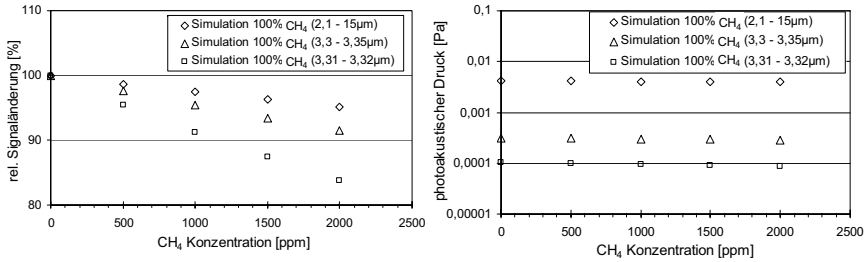


Abbildung 55: Gassensitivität eines photoakustischen CH_4 Detektors für schmal- und breitbandige Absorption infraroter Strahlung.

Auf der linken Seite ist die relative Signaländerung bei variierender spektraler Bandbreite dargestellt. Rechts werden die absoluten photoakustischen Drücke bei diesen Bandbreiten verglichen. Die geometrischen Randbedingungen wurden in Übereinstimmung mit Abbildung 54 gewählt.

Die Selektivität typischer Infrarot-Gassensoren wird üblicherweise durch die Verwendung optischer Filter oder spektral schmalbandiger Infrarotquellen erreicht. Die gute Selektivität ist einer der wesentlichen Vorteile optischer Gassensoren. Auch klassische photoakustische Systeme nutzen verschiedene Arten von Filtern [4] – [11]. Aus den bisher gezeigten Simulationen und Messungen kann jedoch gefolgert werden, dass empfindliche und selektive Gassensoren unter Verwendung des photoakustischen Prinzips ohne den Einsatz expliziter optischer Filter realisierbar sind.

Es könnten dabei allerdings Querempfindlichkeiten zu anderen Spurengasen in der Messatmosphäre auftreten (siehe Abbildung 56). In der Umgebungsluft am häufigsten vertreten sind Wasser und CO_2 .

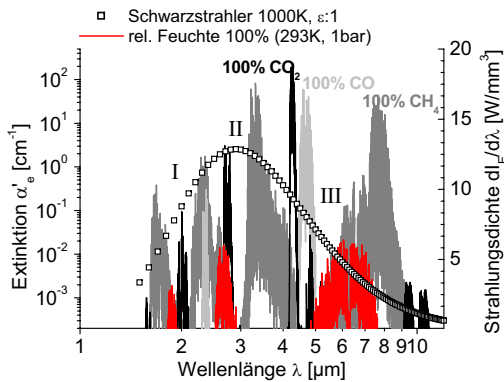


Abbildung 56: Absorptionsspektren der Testgase CO_2 , CO und CH_4 sowie der Luftfeuchte.

Zum Vergleich ist die Spektralverteilung der Strahlungsdichte eines idealen Schwarzstrahlers bei 1000K angegeben. Diese Strahlungsverteilung lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Im kurzwelligen nahinfraroten Bereich I (<2 μm) liegen mittelstarke Absorptionsbanden aller drei Testgase und Wasser eng beieinander, mit Überlappungen von sehr schwachen Absorptionsgebieten. Im Bereich II (mittleres IR, 2 – 5 μm) sind die starken Absorptionsbanden der drei Testgase relativ gut getrennt. Es treten allerdings verschiedene Überlappungen mittelstarker Absorptionslinien insbesondere zwischen CO und CH_4 (2 – 2,5 μm) und CO_2 und H_2O (2,6 – 2,8 μm) auf. Eine weitere Querempfindlichkeit ist bei 4,8 – 5 μm zwischen CO und CO_2 erkennbar. Im fernen infraroten Bereich III (>5 μm) treten deutliche Überlappungen zwischen CH_4 und H_2O auf.

Überlappende Absorptionslinien im nahen und fernen infraroten Bereich (siehe Bereiche I und III in Abbildung 56) stellen aufgrund der Stärke der beteiligten Linien und der spektralen Strahlungsdichteverteilung des Schwarzkörperstrahlers kein großes Problem dar. Im mittleren infraroten Spektrum (Bereich II in Abbildung 56) führen Vermischungen mittelstarker Absorptionsgebiete der verschiedenen Testgase allerdings zu Querempfindlichkeiten, die auch messbar sind (siehe Abbildung 57). Die beteiligten Absorptionsgebiete des jeweiligen Störgases sind immer etwa zwei Größenordnungen schwächer als die stärksten Absorptionsbanden des Testgases, welche das Sensorverhalten dominieren. Demzufolge stellen diese Querempfindlichkeiten bei niedrigen Testgaskonzentrationen vor einem hohen Störgashintergrund ein Problem dar.

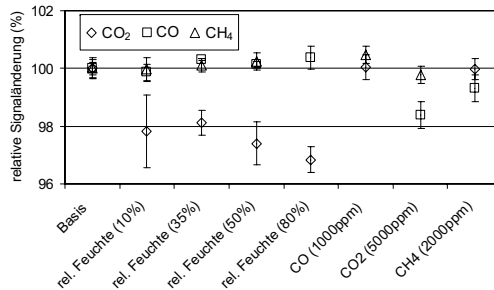


Abbildung 57: Messung der Querempfindlichkeit photoakustischer Detektoren bei spektral breitbandiger Anregung.

Untersucht werden die drei Testgase CO₂, CO und CH₄ in der Empfindlichkeit gegeneinander sowie gegen eine variierende Luftfeuchtigkeit (bei 293K und 1bar Absolutdruck). Die Testbedingungen entsprechen denen in Abbildung 54 bzw. Tabelle 10. Die Querempfindlichkeit von CO₂ gegen Wasser und CO gegen CO₂ und CH₄ ist erkennbar.

Eine Möglichkeit zur Reduzierung solcher Effekte ist die Begrenzung der spektralen Bandbreite durch Filter. Bei Überlappungen von starken Absorptionsbanden, wie etwa zwischen CO und CO₂, sind Filter allerdings nur bei Akzeptanz eines deutlichen Signalamplitudenverlustes realisierbar. Hier erscheint ein Kompensationsansatz vielversprechender, bei dem mit zwei Sensoren unterschiedlich starker Querempfindlichkeit parallel gemessen wird. Aus dem relativen Verhalten der beiden Messsignale können dann Rückschlüsse auf die jeweilige Test- und Störgaskonzentration gezogen werden.

Die bisherigen Ausführungen zeigen, dass die Sensitivität und Selektivität photoakustischer Sensoren über die Geometrie und Auslegung des Emitters, Detektors und optischen Pfades sehr stark beeinflusst werden kann. Da das photoakustische Prinzip jedoch zu den thermischen Detektionsverfahren zählt, sollten die Betriebs- bzw. Umgebungstemperatur und der Fülldruck der photoakustischen Zelle einen erkennbaren Einfluss auf das Sensorverhalten haben. Diese Randbedingungen stellen insofern weitere Parameter für die Optimierung des hier betrachteten Sensorprinzips dar und werden im nächsten Abschnitt betrachtet.

3.2.3 Der Einfluss von Temperatur und Druck auf den photoakustischen Effekt

3.2.3.1 Temperatur- und Druckeinfluss von Gasen

Wie aus den Gleichungen (72) bis (89) zu erkennen ist, sind alle gasspezifischen Parameter des photoakustischen Effekts temperatur- und druckabhängig. Dabei variieren nicht alle Parameter in gleicher Weise und gleich stark mit diesen Randbedingungen.

Die Auswirkungen auf den photoakustischen Effekt werden am besten verdeutlicht, wenn die komplexe Beschreibung aus Gleichung (88) bzw. (89) auf eine separate Betrachtung der drei bestimmenden Terme A1 bis A3 (Gleichungen (78), (82) und (83)) zurückgeführt wird.

Parameter	Temperatureinfluss	Druckeinfluss
Absorptivität α_e	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mit steigender Temperatur sinkende Linienbreite $\Delta\nu$ aber wachsendes Maximum (41)⁵ ▪ Mit Temperatur steigende thermische Anregung von Schwingungszuständen β (42) ▪ Mit Temperatur wachsende molekulare Verteilungsfunktion Q (41), [102] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mit Druck steigende Linienverbreiterung $\Delta\nu$ aber sinkendes Maximum (41)⁵
Wärmeleitfähigkeit λ , Wärmekapazität C_p Viskosität η_v	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mit Temperatur steigend [126] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mit Druck geringfügig steigend [126]
Mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e V – T Relaxationszeit τ_{VT}	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mit Temperatur sinkend (15), (69), (71) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mit Fülldruck sinkend (15), (69), (71)
Rauschäquivalente Leistung NEP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ proportional zur Temperatur (93), (94) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ proportional zu $\rho^{0,5}$ (93), (94), also zum Fülldruck

Tabelle 13: Einfluss von Druck und Temperatur auf die gasspezifischen Parameter photoakustischer Detektoren.

In Tabelle 13 sind die grundlegenden Abhängigkeiten zusammen gefasst. Diese Parameter haben an unterschiedlichen Stellen Einfluss auf das Systemverhalten. So wirkt die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Absorptivität α_e sowohl im Absorptionspfad in Abhängigkeit variierender Umgebungsbedingungen, als auch im Detektor selbst, wobei hier Druck und Temperatur über das Boyle-Mariott-Gesetz verknüpft sind und der Fülldruck deutlich vom Umgebungsdruck abweichen kann. Gaseigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität haben sowohl Auswirkungen auf die thermische Zeitkonstante des Systems τ_t als auch den Verlustfaktor δ_{eff} . Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e wird gemäß Gleichung (15) durch die Stoßrelaxation τ_{VT} dominiert. Diese hängt durch die Vibrations-Translationsrate k_{VT} sowie die mittlere freie Weglänge δ und die mittlere molekulare Geschwindigkeit v_{av} , also die Stoßzahl Z_m direkt von der Temperatur und dem Fülldruck der photoakustischen Zelle ab.

Um die Auswirkungen diese komplexen Zusammenhänge zu verdeutlichen, wird in den folgenden Abschnitten die Temperatur- und Druckabhängigkeit gesondert für die Terme A₁, A₂ und A₃ nach Gleichung (88) und (89) sowie die drei Testgase CO₂, CO und CH₄ untersucht.

⁵ Die absolute Energie einer Absorption, in HITRAN mit der Linienstärke S bezeichnet, ist unabhängig von Druck und Temperatur konstant, da sie der Anregung eines quantisierten Zustandes entspricht. S entspricht mathematisch also dem Integral über die Lorenzfunktion (41). Durch Druck- und Temperaturvariation wird die Form der Lorenzfunktion jedoch beeinflusst.

3.2.3.2 Einfluss der Betriebs- und Umgebungstemperatur auf den photoakustischen Effekt

Durch eine Änderung der absoluten Temperatur ändert sich die Absorptivität α_e im Absorptionsterm A_1 gemäß Tabelle 13. So verlieren die starken Absorptionslinien an Bedeutung, da einerseits die entsprechenden Rotations-Schwingungszustände zunehmend thermisch angeregt werden und andererseits mit wachsender Temperatur die Linienbreite sinkt, das Maximum der Absorption aber bereits erreicht ist. Daraus folgt für Kohlenmonoxid eine Reduzierung der absorbierten Leistung A_1 in der photoakustischen Zelle mit steigender Temperatur und eine Verschiebung des Absorptionsspektrums gemäß Gleichung (44) bzw. (73), während für Kohlendioxid und Methan die absorbierte Leistung steigt (siehe Abbildung 58). Zu beachten ist weiterhin, dass sich außerhalb der geschlossenen photoakustischen Zelle, etwa im Absorptionsspfad L_{OP} , auch die Teilchendichte mit der Temperatur ändert. Die Absorption ändert sich demnach innerhalb und außerhalb der photoakustischen Zelle unterschiedlich stark mit der Temperatur.

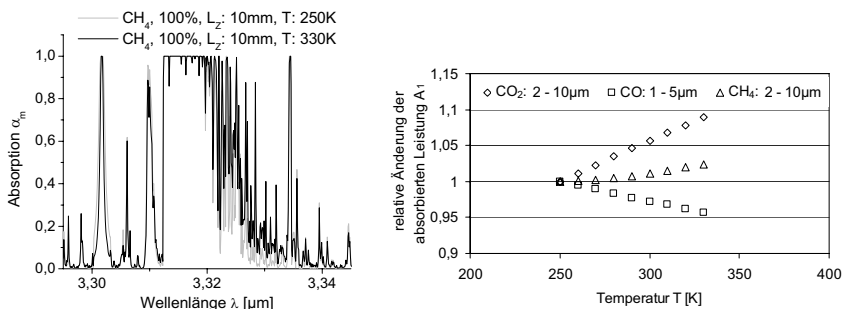


Abbildung 58: Einfluss der Temperatur auf die in der photoakustischen Zelle absorbierte Leistung A_1 . Links ist die Absorption (Exponentialterm in Gleichung (44) bzw. (73)) innerhalb einer PA Zelle der Dimension r_D : 9mm, L_Z : 10mm und gefüllt mit 100% CH_4 für zwei Temperaturen ausschnittsweise dargestellt. Es wird deutlich, dass aufgrund der Überlagerung zahlreicher unterschiedlich starker Absorptionen keine einfache Vorhersage für die Änderung der Absorption mit der Temperatur gemacht werden kann. Integriert man nach Gleichung (44) die Absorption gemeinsam mit der Emission des Schwarzkörpers in Abhängig der Temperatur über die Wellenlänge (Darstellung rechts), so bestätigt sich dieses diffuse Verhalten für die drei Testgase.

Die thermische Diffusivität σ_{th} innerhalb der photoakustischen Kammer wird durch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p und die Wärmeleitfähigkeit κ bestimmt [126]. Für steigende Temperaturen steigen sowohl die thermische Diffusivität σ_{th} als auch die Viskosität η_v in der photoakustischen Zelle. Daraus resultieren eine sinkende thermische Zeitkonstante τ_G (siehe Gleichung (64) und (81)) aber eine steigende Grenzschichtdicke δ_{eff} (Abbildung 59 rechts). Der gekoppelte thermisch-akustische Trägheitsterm A_2 nach Gleichung (82) sinkt dementsprechend (Abbildung 59 links).

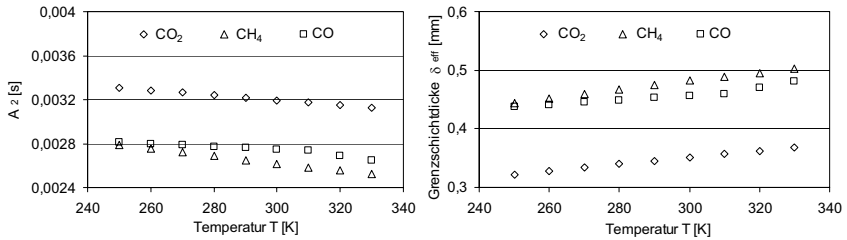


Abbildung 59: Simulation der gekoppelten thermischen und akustischen Trägheit A_2 und Grenzschichtdicke δ_{eff} (siehe Gleichung (74)).

Untersucht werden drei Testgase in einer photoakustische Zelle der Dimensionen r_D : 9mm, L_Z : 10mm. Der Fülldruck beträgt 1 bar. Als Modulationsfrequenz wurde $F=10\text{Hz}$ gewählt.

Mit wachsender Temperatur sinkt weiterhin die V-T Relaxationszeit τ_{VT} (siehe Abbildung 60 links). Erklären lässt sich das zum einen durch die Änderung des Stoßrate k_{VT} zum Erreichen des relaxierten Zustandes (siehe Gleichung (68)), zum anderen aber auch durch klassische gaskinetische Betrachtungen der mittleren molekularen Geschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge (siehe Gleichung (71)). Solange die spontane Emission τ_{SP} vergleichsweise groß bleibt, wird die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e allerdings durch τ_{VT} dominiert. Das Verhältnis von τ_e / τ_{VT} in Gleichung (83) bleibt somit über die Temperatur konstant. Die relativ kleinen mittleren Lebensdauern im Bereich $\tau_e \sim 10^{-3} - 10^{-6}\text{s}$ sorgen weiterhin dafür, dass bei den hier betrachteten Modulationsfrequenzen der Relaxationsterm A_3 näherungsweise eins wird (Abbildung 60 rechts).

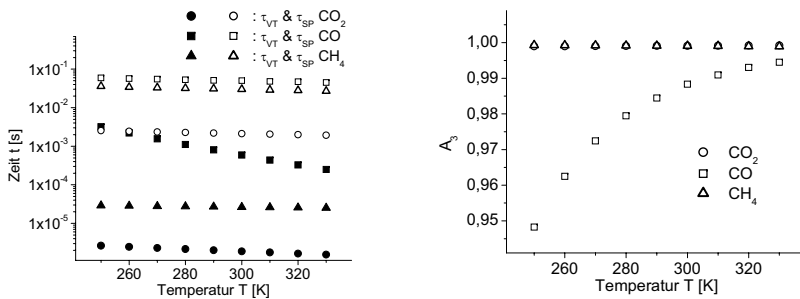


Abbildung 60: Bestimmung der Relaxationszeiten τ_{VT} und τ_{SP} gegen die Temperatur nach Gleichung (67) und (70) (links) und des Relaxationsterms A_3 nach Gleichung (83) (rechts).

Für τ_{VT} wurden die Werte aus Tabelle 6 verwendet. In Ermangelung von Koeffizienten für CH_4 wurde von einer konstanten Relaxationsrate $k_{VT}(290\text{K}) = 30.000$ ausgegangen und nur der Einfluss der mittleren freien Weglänge und molekularen Geschwindigkeit berücksichtigt. Da τ_{VT} für CH_4 auch bei Raumtemperatur deutlich kürzer ist, als τ_{SP} , ist der Fehler für die Bestimmung von A_3 klein. Die langsame V-T Relaxation bei CO führt dagegen zu einer größeren Temperaturabhängigkeit von A_3 .

Aus den Termen $A_1 - A_3$ ergibt sich gemäß Gleichung (88) bzw. (89) der photoakustische Druck P in Abhängigkeit der Temperatur T . Diese Temperaturabhängigkeit kann auch messtechnisch erfasst werden. Der Vergleich von simulierten und gemessenen Resultaten zeigt dabei eine gute Übereinstimmung für alle drei Testgase (Abbildung 61).

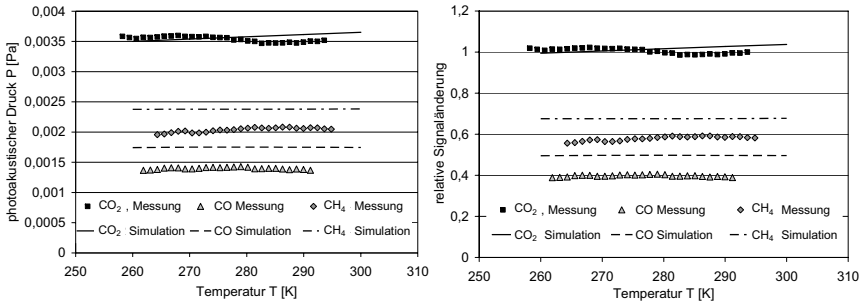


Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit des photoakustischen Effekts. Dargestellt sind die absoluten und relativen Signale gegen die Temperatur. Die Simulation basiert auf den Gleichungen (88) bzw. (89). Die Messungen wurden mit dem makroskopischen Aufbau gemäß Tabelle 10 durchgeführt.

Bemerkenswert ist, dass sich für keines der drei hier untersuchten Testgase eine nennenswerte Temperaturabhängigkeit im betrachteten Bereich zwischen 250K und 330K feststellen lässt. Der Maximalwert aus Messung und Simulation wurde für CO_2 mit 0,1 %/K ermittelt. Dieses Verhalten wird maßgeblich durch die gegenseitige Kompensation der Terme A_1 (Absorption) und A_2 (thermische Diffusion) verursacht.

Änderungen der Umgebungstemperatur wirken sich auch auf die Gassensitivität des photoakustischen Detektors aus. Einen maßgeblichen Einfluss sollte die unterschiedliche Änderung der Absorptivität α_e innerhalb und außerhalb der Sensorzelle haben. Nach Abbildung 58 weisen CO und CO_2 ein konträres Absorptionsverhalten in der PA Zelle auf. Eine Simulation der Gassensitivität für beide Gase zeigt jedoch, dass die Sensitivität in beiden Fällen mit sinkender Umgebungstemperatur steigt (Abbildung 62).

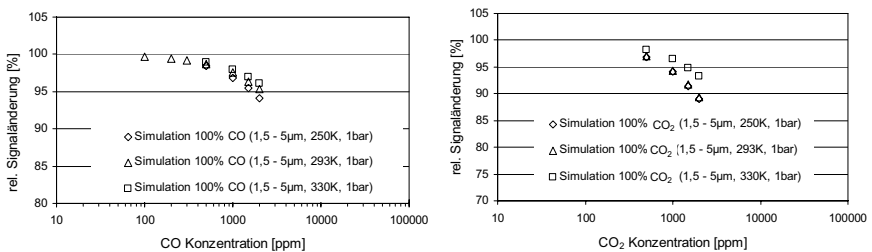


Abbildung 62: Simulation der Temperaturabhängigkeit der Gassensitivität photoakustischer Gassensoren. Dargestellt ist die relative Empfindlichkeit eines CO Detektors (links) bzw. CO_2 Detektors (rechts). Die geometrischen Dimensionen orientieren sich wieder an den in Tabelle 10 festgelegten Versuchsbedingungen, wobei r_D : 9mm und L_Z : 10mm gewählt wurden. Eine Messung der temperaturabhängigen Gassensitivität war leider nicht möglich, da hierzu auch die Gaszusammensetzung am Gasmessplatz temperaturgeregelt erfolgen müsste.

Ursächlich für dieses Verhalten ist zusätzlich zur Wirkung von α_e die Änderung der Teilchenzahldichte N_L im Absorptionspfad mit der Temperatur, die alle anderen Effekte dominiert.

3.2.3.3 Einfluss des Füll- und Umgebungsdrucks auf den photoakustischen Effekt

Eine Änderung des Fülldrucks der photoakustischen Zelle wirkt sich gemäß Tabelle 13 auf die Absorptivität des Füllgases aus. Hinzu kommt die Änderung der Teilchenzahldichte N in der Detektorzelle. Dementsprechend tragen bei einer Erhöhung des Fülldruckes schwächere Absorptionslinien verstärkt zur Gesamtaborption bei. Für Gase mit wenigen aber starken Absorptionsbereichen wie CO_2 ist dieser Einfluss geringer, als für schwächere Absorber (CO) oder Gase mit weniger starken aber breiten Absorptionsgebieten (CH_4). Unterscheiden sich die Absolutdrücke innerhalb und außerhalb der photoakustischen Zelle deutlich (mehr als 0,5 bar), so ist sowohl die relative Stärke der Absorptionsbereiche zueinander als auch deren absolute spektrale Lage unterschiedlich (Abbildung 63).

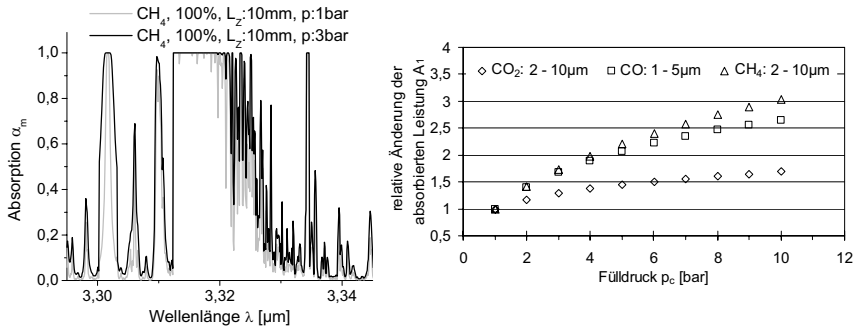


Abbildung 63: Einfluss des Absolutdruckes auf die in der photoakustischen Zelle absorbierte optische Leistung A_1 .

Links ist die Absorption (Exponentialterm in Gleichung (44) bzw. (73)) innerhalb einer PA Zelle der Dimension r_D : 9mm, L_z : 10mm und gefüllt mit 100% CH_4 für zwei Fülldrücke ausschnittsweise dargestellt. Im Gegensatz zu der in Abbildung 61 dargestellten Temperaturabhängigkeit wächst die Absorption immer mit dem Fülldruck. Ursache ist die ebenfalls wachsende Teilchenzahldichte N . Integriert man nach Gleichung (44) die Absorption gemeinsam mit der Emission des Schwarzkörpers in Abhängigkeit des Fülldruckes über die Wellenlänge (Darstellung rechts), so bestätigt sich diese Monotonie.

Die thermische Diffusivität σ_{th} sinkt mit dem Fülldruck p_c , verursacht durch die höhere Wärmekapazität C_p . Der dominierende Einfluss auf die thermische Zeitkonstante τ_{TG} , die Grenzschichtverluste δ_{eff} und die thermoakustische Trägheit A_2 resultiert jedoch aus der wachsenden Dichte ρ (Gleichungen (64), (74), (82)). Das erklärt auch das von der Gasart nahezu unabhängige relative Verhalten dieser Kenngrößen gemäß Abbildung 64.

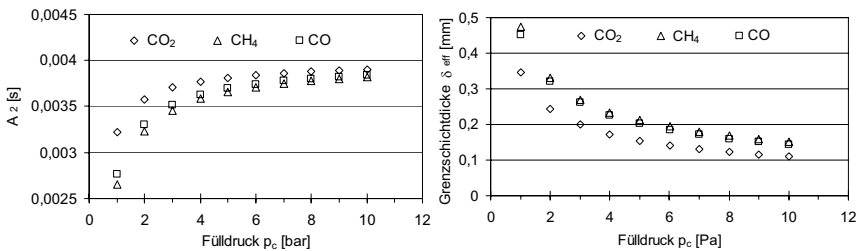


Abbildung 64: Simulation der gekoppelten thermischen und akustischen Trägheit A_2 und Grenzschichtdicke δ_{eff} .

Untersucht werden drei Testgase in einer photoakustischen Zelle der Dimensionen r_D : 9mm, L_z : 10mm. Die Bezugstemperatur beträgt 293K. Als Modulationsfrequenz wurde $F=10\text{Hz}$ gewählt.

Die V-T Relaxationszeit τ_{VT} ist gemäß den Gleichungen (70) und (71) umgekehrt proportional zur Teilchenzahldichte N . Die Stoßrate k_{VT} und die spontane Emission τ_{SP} sind dagegen vom Druck p unabhängig (siehe Gleichungen (62) und (63)). Daraus folgt, dass τ_{VT} mit steigendem Fülldruck sinkt, das Verhältnis τ_e / τ_{VT} aber konstant bleibt. Aufgrund der niedrigen Modulationsfrequenz F ist der Relaxationsterm A_3 demnach konstant und etwa bei Eins. Aus der Kombination der drei Ausdrücke A_1 , A_2 , A_3 kann geschlussfolgert werden, dass das photoakustische Signal mit dem Fülldruck wachsen muss, wobei Unterschiede zwischen den betrachteten Testgasen aus der unterschiedlich starken Absorption in Term A_1 resultieren. Dieser Sachverhalt lässt sich auch durch Messergebnisse (Abbildung 65) bestätigen.

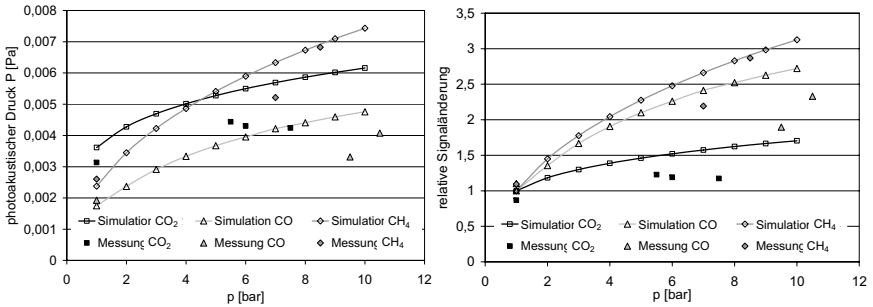


Abbildung 65: Druckabhängigkeit des photoakustischen Effekts. Dargestellt sind die absoluten und relativen Signale gegen den Fülldruck. Die Simulation basiert auf den Gleichungen (88) bzw. (89). Die Messungen wurden mit dem makroskopischen Aufbau gemäß Tabelle 10 durchgeführt.

Die Änderung des Fülldruckes der photoakustischen Zelle wirkt sich noch mehr als eine moderate Variation der Umgebungstemperatur auf die Gassensitivität des Detektors aus (Abbildung 66). Ursache ist der im Vergleich zur Temperaturänderung noch viel stärkere Unterschied der Teilchenzahldichten N innerhalb und außerhalb der photoakustischen Zelle sowie ein daraus resultierender großer Einfluss auf die druckabhängigen Absorptivitätsparameter in den Gleichungen (41) und (42).

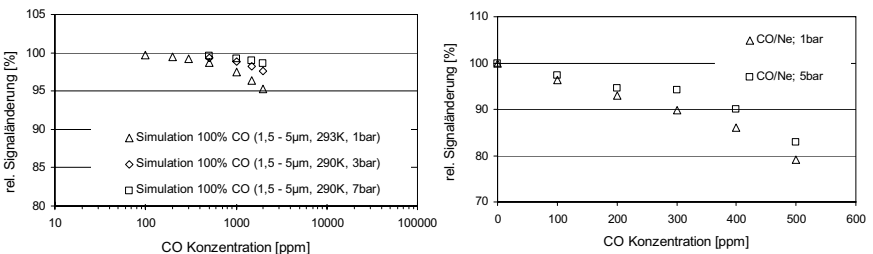


Abbildung 66: Einfluss des Fülldruckes eines photoakustischen Detektors auf die Gassensitivität. Dargestellt ist die simulierte (links) und gemessene (rechts) relative Empfindlichkeit eines CO Detektors. Die geometrischen Dimensionen orientieren sich wieder an den in Tabelle 10 festgelegten Versuchsbedingungen, wobei r_D : 9mm und L_Z : 10mm gewählt wurden. Die höhere Empfindlichkeit der Messung (rechts) resultiert aus der Verwendung eines Gasgemisches von 20% CO und 80% Ne. Der Einfluss von Puffergasen, wie in diesem Fall Ne, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3.2.3.4 Einfluss von Mischgasen auf den photoakustischen Effekt

In der Literatur wird einheitlich beschrieben, dass die V-T Relaxation von Reingasen durch minimale Verunreinigungen mit Fremdgasen, sogenannten Puffergasen, stark beeinflusst wird [3], [93], [122]. Umfangreichere Untersuchungen existieren beispielsweise für Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid sowie eingeschränkt für Kohlenmonoxid [121], [129], [140]. Im Allgemeinen bewirken diese Verunreinigungen eine drastische Erhöhung der Relaxationsrate k_{VT} und somit eine Reduzierung von τ_{VT} (siehe Gleichung (70)). Für das hier betrachtete photoakustische Detektionsprinzip könnte dieser Effekt vorteilhaft sein, wenn berücksichtigt wird, dass die in Tabelle 5 und Tabelle 7 angegebenen Relaxationszeiten streng genommen nur für einzelne Anregungszustände exakt gelten. Für langsam relaxierende Zustände, für die τ_{VT} und τ_{SP} von ähnlicher Größenordnung sind oder für Anregungszustände, bei denen der Einfluss von Vibrations-Vibrationsstößen τ_{VV} gemäß Gleichung (11) nicht vernachlässigbar ist, würde mit sinkendem τ_{VT} der Relaxationsterm A_3 wachsen (Gleichung (83)). Eine Verbesserung des Relaxationsverhaltens könnte also zu einer Erhöhung des photoakustischen Signals führen. Als Puffergase für eine solche Untersuchung sollen in dieser Arbeit ausschließlich Edelgase (Helium, Argon, Neon) und Stickstoff berücksichtigt werden, da sie im relevanten Spektralbereich keine infrarote Strahlung absorbieren.

Gasmischungen wirken sich aber auch auf die Absorption α_e innerhalb der photoakustischen Zelle aus. Außerdem variieren über die Diffusivität σ_{th} die Grenzschichtverluste δ_{eff} und die thermische Zeitkonstante τ_{IG} . Das daraus resultierende komplexe Verhalten lässt sich analog zu den Untersuchungen des Temperatur- und Druckeinflusses durch die Betrachtung der Einzeltermen A_1 , A_2 , A_3 in den Gleichungen (88) bzw. (89) verdeutlichen.

Der Absorptionsterm A_1 variiert mit der Konzentration des Füllgases (siehe Abbildung 67) gemäß dem Lambert-Beer Gesetz (Gleichung (39)). Unterschiede zwischen den Testgasen resultieren dabei wieder aus der jeweiligen Absorptivität α_e .

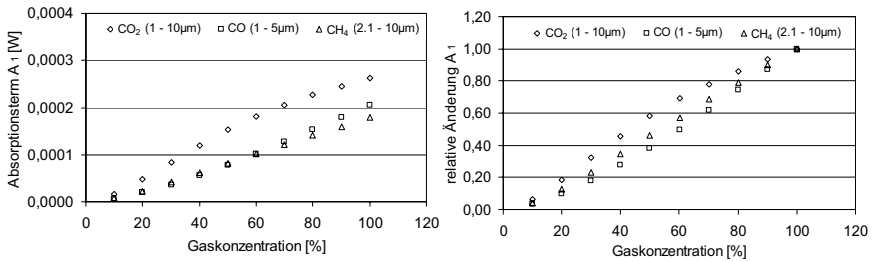


Abbildung 67: Absolute und relative Änderung der absorbierten optischen Leistung A_1 in Abhängigkeit der Testgaskonzentration.

Untersucht wird eine photoakustische Zelle der Dimensionen r_D : 9mm, L_Z : 10mm. Die optische Pfadlänge L_{OP} beträgt 60mm um den Vergleich zu experimentellen Resultaten gemäß Tabelle 10 zu gewährleisten. Berücksichtigt sind die drei Testgase CO_2 , CO und CH_4 . Die Leistung wurde mit Gleichung (78) berechnet. Es wird vorausgesetzt, dass nur das jeweilige Testgas absorbiert und das Puffergas keinerlei Wechselwirkung mit der infraroten Strahlung eingeht.

Die Variation der thermischen Diffusivität σ_{th} ergibt sich gemäß dem Daltonschen Prinzip aus der konzentrationsabhängigen Superposition der Eigenschaften der beteiligten Gase.

$$\sigma_{th}(i, j) = \frac{c_i \cdot \kappa_i + c_j \cdot \kappa_j}{(c_i \cdot C_{pi} + c_j \cdot C_{pj}) \cdot (c_i \cdot \rho_i + c_j \cdot \rho_j)} \quad (97)$$

$$c_i + c_j = 1$$

Trotz der teilweise beträchtlichen Unterschiede in den Eigenschaften dieser Gase (siehe Tabelle 4) ergeben sich sehr ähnliche Diffusivitäten (Abbildung 68). Ausnahmen bilden Kohlendioxid mit einer etwa 50% geringeren Diffusivität und Helium, das aufgrund hoher thermischer Leitfähigkeit aber geringer Dichte eine sehr hohe Diffusivität aufweist.

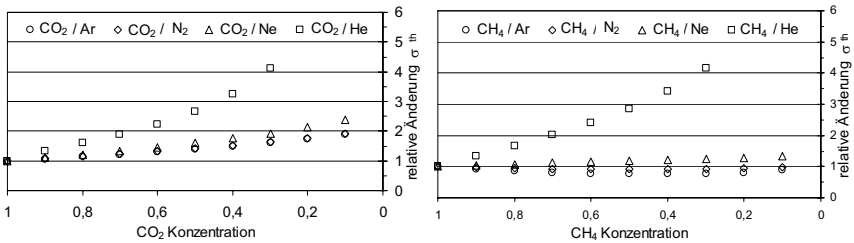


Abbildung 68: Einfluss der Puffergaskonzentration auf die thermische Diffusivität σ_{th} . Dargestellt ist die relative Änderung von σ_{th} für CO_2 und CH_4 bei veränderlichen Mischungsverhältnissen mit den Puffergasen Ar, N_2 , Ne und He. Die Diffusivitätsunterschiede von He und CO_2 werden besonders deutlich.

In ähnlicher Weise müssen sich nach Gleichung (74) auch die Grenzschichtverluste δ_{eff} ändern, während die thermische Zeitkonstante τ_{tG} umgekehrt proportional zu σ_{th} ist (Gleichung (81)). Alle diese Einflüsse haben jedoch keine gravierenden Auswirkungen auf die thermische Trägheit des Systems A_2 , solange die Modulationsfrequenz F deutlich höher als die thermisch bedingte Grenzfrequenz gewählt wird (Abbildung 69).

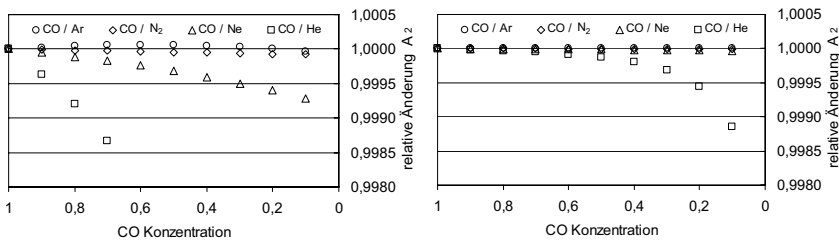


Abbildung 69: Änderung der thermischen Trägheit A_2 für verschiedene Mischungsverhältnisse von CO mit Puffergasen (siehe auch Abbildung 68).

Die Auswirkung der Gaszusammensetzung auf σ_{th} und damit τ_{tG} ist erkennbar, wird aber durch den Einfluss der Modulationsfrequenz F dominiert. Zur Veranschaulichung ist links das Verhalten bei $F=2\text{Hz}$ und rechts bei $F=10\text{Hz}$ dargestellt.

Der Einfluss des Relaxationsparameters A_3 wird durch das Verhältnis τ_θ / τ_{VT} bestimmt (Gleichung (83)). τ_θ ergibt sich nach Gleichung (15) aus τ_{VT} und τ_{SP} .

Die spontane Emission τ_{SP} ist nach Gleichung (67) nur vom Anregungszustand und der Temperatur des Testgases abhängig und in diesem Zusammenhang konstant. Die Auswirkung von

Puffergasen als Kollisionspartner auf τ_{VT} lässt sich mit dem kinetischen Modell nach Gleichung (69) abschätzen. Es ergibt sich eine in Abhängigkeit von der reduzierter Masse μ steigende Relaxationswahrscheinlichkeit P_{VT} [136], [139] und somit die Reduzierung von τ_{VT} . Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e kann in reinen molekularen Gasen beträchtlich durch Vibrations–Vibrations (V-V) Relaxationen beeinflusst werden [121], [139], [140]. Diese Form der Stoßrelaxation sollte in Verbindung mit atomaren Edelgasen konzentrationsabhängig abnehmen. Bei Verwendung von molekularem Stickstoff kann dieser Einfluss in Abhängigkeit des Anregungszustandes allerdings beträchtlich werden [130]. Da ein V–V Übergang keiner effektiven Relaxation des Anregungszustandes eines Gasmoleküls entspricht, kann der Grundzustand nur durch weitere Vibrations–Translations (V-T) Stöße mit anderen Atomen oder Molekülen bzw. spontane Emission erfolgen. Der Einfluss von τ_{VV} führt also zu einer Entkopplung des Verhältnisses τ_e / τ_{VT} gemäß Gleichung (16), wenn die direkte V–T Relaxation nicht dominiert. Berücksichtigt man τ_{VV} , so ergeben sich die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e und die mittlere V-T Relaxationzeit τ_{VT} dann wieder gemäß dem Daltonschen Prinzip aus der konzentrationsabhängigen Superposition der Relaxationszeiten mit und ohne Puffergas und der spontanen Emission τ_{SP} .

$$\tau_{VT}(i, j) = c_i \cdot (\tau_{VT}(i) + \tau_{VV}(i)) + c_j \cdot (\tau_{VT}(j) + \tau_{VV}(j)) \quad (98)$$

$$\tau_e(i, j) = \frac{\tau_{VT}(i, j) \cdot \tau_{SP}}{\tau_{SP} + \tau_{VT}(i, j)}$$

Die V–V Relaxationszeit τ_{VV} ist in reinen molekularen Gasen im Allgemeinen vergleichbar zur V–T Relaxation τ_{VT} [3], [121], [122], [139]. Werden zusätzlich atomare Puffergase betrachtet, so sinkt die Wahrscheinlichkeit für einen V–V Übergang des molekularen Stoßpartners sowohl mit der Konzentration (siehe Gleichung (98)) als auch der Masse der Puffer-Atome und die Relaxationszeit τ_{VV} steigt.

$$\tau_{VV}(i) = \tau_{VV}(j) \cdot \frac{M_j + M_i}{M_j} \quad (99)$$

$i = Ar, N_2, Ne, He$
 $j = CO_2, CO, CH_4$

Bei molekularen Puffergasen ist diese Aussage sicher nicht richtig, sondern hängt von den möglichen Vibrations – und Rotationszuständen der Stoßpartner unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung des jeweiligen Vorgangs ab. Um eine Vergleichbarkeit aller Ergebnisse zu gewährleisten, soll jedoch das hier dargestellte vereinfachende Modell singulärer Zeitkonstanten konsequent angewendet werden. Die aus diesen Betrachtungen resultierenden Relaxationsparameter sind in Tabelle 14 zusammen gefasst.

	CO ₂	CO ₂ / Ar	CO ₂ / N ₂	CO ₂ / Ne	CO ₂ / He	Referenz
τ_{VV}	1·10 ⁻⁵ s	2,8·10 ⁻⁵ s	1,6·10 ⁻⁵ s	1,4·10 ⁻⁵ s	1·10 ⁻⁵ s	[121], (99)
P_{VT}	1·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴	5,6·10 ⁻⁴	7,9·10 ⁻³	[3], (69)
τ_{VT}	8·10 ⁻⁶ s	5,7·10 ⁻⁶ s	2,2·10 ⁻⁶ s	1,1·10 ⁻⁶ s	4·10 ⁻⁸ s	Tabelle 7, (98)
τ_{SP}	1·10 ⁻² s	1·10 ⁻² s	1·10 ⁻² s	1·10 ⁻² s	1·10 ⁻² s	Tabelle 5, (67)

	CO	CO / Ar	CO / N ₂	CO / Ne	CO / He	Referenz
τ_{VV}	$2 \cdot 10^{-2}$ s	$9,7 \cdot 10^{-2}$ s	$4 \cdot 10^{-2}$ s	$3,4 \cdot 10^{-2}$ s	$2,2 \cdot 10^{-2}$ s	[121], (99)
P_{VT}	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	[3], (69)
τ_{VT}	$3 \cdot 10^{-3}$ s	$9,7 \cdot 10^{-7}$ s	$5,2 \cdot 10^{-7}$ s	$3,3 \cdot 10^{-7}$ s	$2,5 \cdot 10^{-8}$ s	Tabelle 7, (98)
τ_{SP}	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	Tabelle 5, (67)
	CH ₄	CH ₄ / Ar	CH ₄ / N ₂	CH ₄ / Ne	CH ₄ / He	Referenz
τ_{VV}	$1,2 \cdot 10^{-5}$ s	$4,2 \cdot 10^{-5}$ s	$3,3 \cdot 10^{-5}$ s	$2,7 \cdot 10^{-5}$ s	$1,5 \cdot 10^{-5}$ s	[3], [122], (99)
P_{VT}	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	[3], (69)
τ_{VT}	$5,9 \cdot 10^{-6}$ s	$3,3 \cdot 10^{-6}$ s	$2 \cdot 10^{-6}$ s	$1,3 \cdot 10^{-6}$ s	$9 \cdot 10^{-8}$ s	Tabelle 7, (98)
τ_{SP}	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	$1 \cdot 10^{-2}$ s	Tabelle 5, (67)

Tabelle 14: Zusammenfassung der molekularen Relaxationsparameter, wie sie für die Simulation des photoakustischen Effekts mit Mischgasen in dieser Arbeit verwendet werden. Die Parameter resultieren gemäß den Referenzangaben aus den in dieser Arbeit eingeführten Gleichungen oder aus der Literatur. Alle Angaben gelten bei 293K und 1bar Absolutdruck.

Das Anwachsen von τ_{VV} für schwere Puffergase führt in Kombination mit dem Sinken von τ_{VT} aufgrund der Wirkung der reduzierten Masse μ in Gleichung (69) zu einem Anwachsen von τ_e . Die Stoßzeitkonstante τ_{VT} sinkt dagegen umso schneller, je leichter das Puffergas ist. Der Relaxationsterm A_3 spiegelt diesen Einfluss über das Verhältnis τ_e/τ_{VT} wieder (Abbildung 70). Die Modulationsfrequenz F , welche sehr viel kleiner ist als $1/\tau_e$, hat hierbei keine Bedeutung.

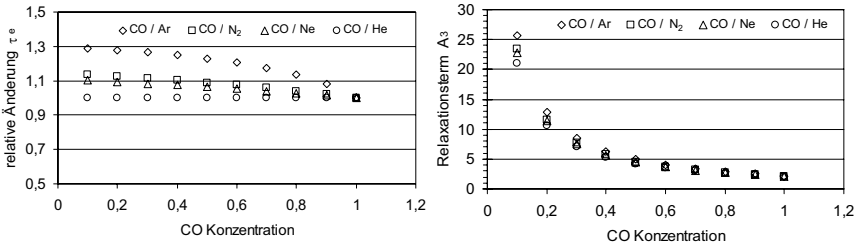


Abbildung 70: Einfluss von Puffergasen auf die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e (links) und den Relaxationsfaktor A_3 (rechts) am Beispiel von CO. Für diese Berechnungen wurden die Parameter gemäß Tabelle 14 verwendet. Die Modulationsfrequenz F beträgt 10Hz. Eine Variation dieser Größe hat innerhalb des hier betrachteten Bereichs von 1Hz bis 100Hz aufgrund der Größenordnung von $\tau_e \sim 10^{-3}$ s – 10^{-6} s keine Auswirkungen.

Werden nun wieder die drei Terme A_1 bis A_3 gemäß den Gleichungen (88) und (89) kombiniert betrachtet, so ist aufgrund des monoton sinkenden Energieeintrags mit der Testgaskonzentration (siehe Abbildung 67) ein Absinken des photoakustischen Signals zu erwarten. Dieses Verhalten könnte bis zu einer gewissen Testgaskonzentration durch das Anwachsen des Relaxationsterms A_3 kompensiert werden. Der Term A_2 lässt gemäß Abbildung 69 keinen nennenswerten Einfluss auf das Detektorsignal erwarten.

Der Einfluss von Puffergasen auf das photoakustische Signal kann simuliert und vergleichend mit dem makroskopischen Laboraufbau gemessen werden (Abbildung 71).

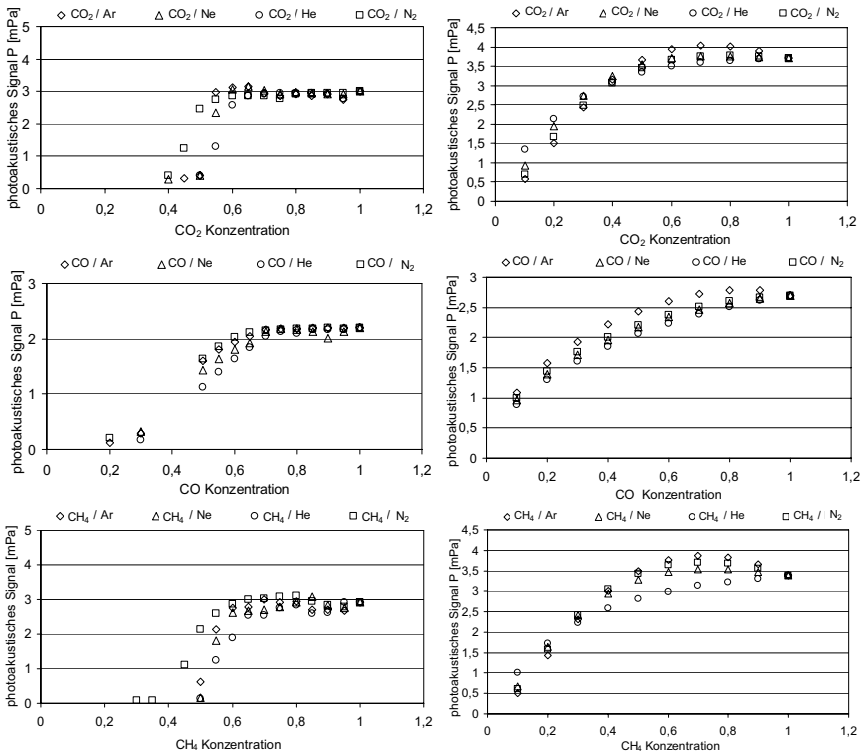


Abbildung 71: Vergleich des gemessenen und simulierten Drucksignals eines photoakustischen Detektors bei Variation der Test- und Puffergasfüllung. Die Tests (Diagramme links) wurden mit dem makroskopischen Aufbau (siehe Abbildung 26 und Tabelle 10) für r_D : 9mm und L_Z : 10mm bei 1bar Fülldruck durchgeführt. Die Simulationen (Diagramme rechts) basieren auf den Gleichungen (88) bzw. (89) unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 14.

Es kann übereinstimmend gezeigt werden, dass durch den Einfluss von A_3 das photoakustische Signal des Detektors in der Tat bis zu einer Testgaskonzentration von etwa 60% stabil bleibt bzw. im Fall von CO_2 und CH_4 sogar leicht ansteigt. Es wird weiterhin deutlich, dass schwere Puffergase (Ar, Ne, N_2) am wirkungsvollsten den photoakustischen Effekt verstärken. Die Unterschiede zwischen Simulation und Messung für N_2 resultieren aus der inkorrekten Behandlung von τ_{VV} . Die in den Simulationen sehr starke Wirkung von He resultiert aus einer zu optimistischen V-T Relaxation (siehe Tabelle 14), die durch einen einheitlichen Proportionalitätsfaktor für P_{VT} von Eins in Gleichung (69) verursacht wird. Realistische Faktoren lassen sich nur messtechnisch in speziellen Testaufbauten gewinnen [139], was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Die Mischung des Zielgases mit einem Puffergas wirkt sich weiterhin auch positiv auf die Gassensitivität des photoakustischen Detektors aus (siehe Abbildung 72). Durch die Verbesserung des Relaxationsverhaltens bleibt die messbare Signalamplitude über einen breiten Zielgaskonzentrationsbereich erhalten, obwohl die absolute absorbierte Strahlungsleistung sinkt. Mit sinkender Gaskonzentration reduziert sich jedoch der Einfluss schwächerer Absorptionslinien, sodass die effektive spektrale Bandbreite des Detektors eingegrenzt wird. Daraus

sollte eine Verbesserung der Gassensitivität resultieren, wie sie theoretisch bereits diskutiert wurde (siehe Abbildung 55).

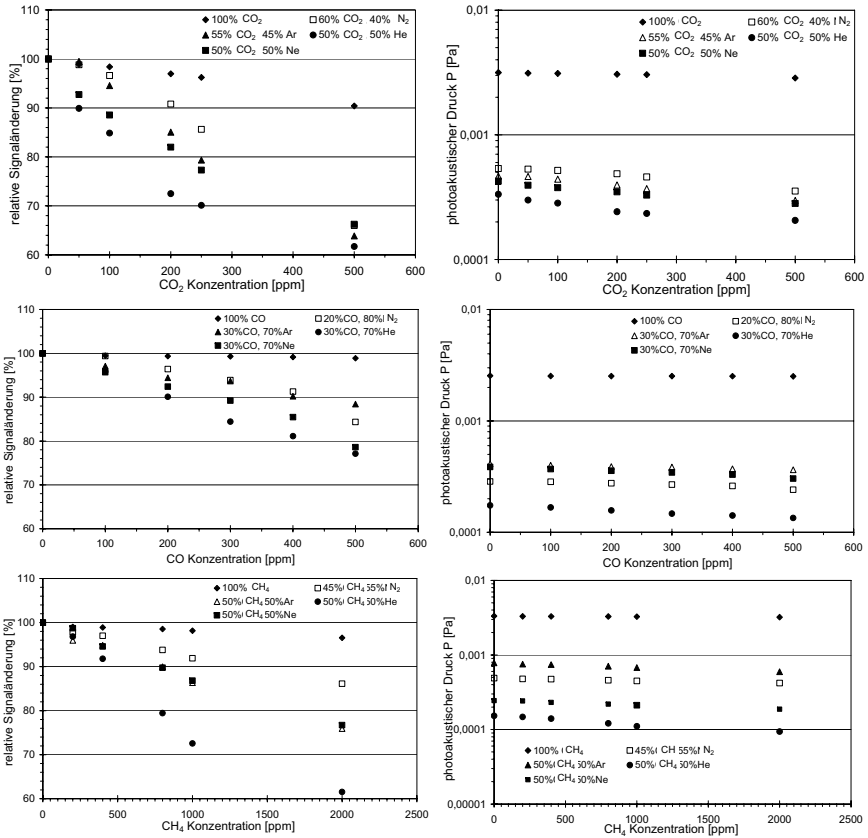


Abbildung 72: Änderung der Gassensitivität bei Verwendung von Puffergasen.

Dargestellt sind Messwerte der relativen und absoluten Änderung des photoakustischen Drucks im Detektor für verschiedene Gasfüllungen, wenn im optischen Pfad definierte Zielgaskonzentrationen eingestellt werden. Die Untersuchung betrachtet die drei Zielgase CO_2 , CO und CH_4 als Reingase im Vergleich zu Gasgemischen gemäß Tabelle 14. Verwendet wurde der Messaufbau nach Tabelle 10 mit r_D : 9mm, L_Z : 10mm.

Die Messergebnisse in Abbildung 72 bestätigen diese Vorhersagen. Die scheinbar höhere Gassensitivität für leichte Puffergase (Abbildung 72, links) resultiert dabei aus einer weitgehend konstanten Änderung des photoakustischen Drucks im Detektor mit der Zielgaskonzentration im optischen Pfad im Verhältnis zu einer mit der spezifischen Masse des Puffergases abnehmenden Druckamplitude (siehe Abbildung 72, rechts) als Resultat der Relaxationsbetrachtungen (siehe Tabelle 14 und Abbildung 70 bzw. Abbildung 71).

3.3 Zusammenfassung der Kernparameter

Die hier dargestellte parametrische Untersuchung des photoakustischen Effekts zeigt eine Reihe von vielversprechenden Optimierungsansätzen auf. Dabei ermöglicht das in Kapitel 2 entwickelte theoretische Modell ein gutes Verständnis für die Wirkung der verschiedenen Einflussfaktoren. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der gängigen Theorie des photoakustischen Effekts (siehe Abbildung 11 bis Abbildung 13). Die hier neue und konsequente Parametrisierung des Modells ermöglicht dabei, das teilweise sehr komplexe Systemverhalten auf einige quantifizierbare Faktoren einzugrenzen. Mit dem in Kapitel 3 vorgestellten modularen Versuchsaufbau werden die aus dem Modell abgeleiteten Vorhersagen des Systemverhaltens experimentell überprüft und bestätigt. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Variation der zuvor herausgearbeiteten Parameter untersucht und verdeutlicht.

Als wesentliche Resultate der Untersuchung ergeben sich für einen optimierten photoakustischen Gassensor die folgenden Forderungen:

- *Reduzierung des Detektorquerschnitts und der Detektorlänge* unter Berücksichtigung minimaler Abmessungen, die durch Grenzschichten, Zeitkonstanten und das Absorptionsverhalten des jeweiligen Testgases vorgegeben werden.
- *Eingrenzung der spektralen Bandbreite zur Erhöhung der Gassensitivität.* Dabei kann durch die Verwendung von Puffergasen oder Filtern in Kombination mit einer Miniaturisierung der Gaszelle das Signal/Rauschverhältnis optimiert werden. Gleichzeitig wird durch diese Maßnahmen die Querempfindlichkeit gegen Störgeräusche minimiert.
- *Kompensation von Temperatur- und Druckeinflüssen.* Diese Effekte sind bei hochauflösenden Messungen für alle optischen Sensoren von Bedeutung. Das photoakustische Prinzip zeigt hier allerdings nur eine geringe Abhängigkeit.
- *Optimale Wahl der Modulationsfrequenz und der optischen Verhältnisse.* Auch diese Forderung muss generell bei allen optischen Sensoren gestellt werden. Für die Photoakustik ergibt sich ein definierter optimaler Modulationsbereich, der auf der einen Seite durch die untere Grenzfrequenz des Mikrofons und auf der anderen Seite durch die thermische Trägheit und schließlich das Relaxationsverhalten des Zielgases im Detektor definiert wird. Die optischen Verhältnisse sollten durch die Gestaltung des Emitters und des Absorptionspfades optimiert werden. Auch Brechungs- und Reflektionseigenschaften von Fenstermaterialien und Filtern sind hier von großer Bedeutung.

Diese allgemeinen Forderungen müssen für den jeweiligen Anwendungsfall konkretisiert werden. Es wird aber deutlich, dass ein mikrosystemtechnischer Ansatz für die Umsetzung optimierter photoakustischer Detektoren zahlreiche Vorteile bietet. So können nicht nur die wesentlichen Komponenten für einen photoakustischen Gassensor durch klassische Verfahren wie physikalisches und chemisches Abscheiden funktionaler Schichten, photolithografische Maskierung und Strukturierung dieser Schichten und anisotropes Ätzen des Silizium-Trägermaterials hergestellt werden. Auch für den Aufbau und die Fertigung der eigentlichen Detektorzelle ergeben sich zum Beispiel durch Löt- und Schweißverfahren oder das anodische Bonden ganz neue Möglichkeiten. Weitere Randbedingungen resultieren sowohl aus den verfügbaren mikromechanischen und mikrosystemtechnischen Möglichkeiten als auch aus physikalischen Grenzen, denen die Komponenten und das Gesamtsystem unterliegen. Auf diese Faktoren wird im folgenden Kapitel detailliert eingegangen.

4 Konzepte zur Miniaturisierung

4.1 Randbedingungen des photoakustischen Effekts

4.1.1 Minimale geometrische Dimensionen

Eine Minimierung der geometrischen Abmessungen der Detektorzelle ist offensichtlich eine zentrale Voraussetzung für die Optimierung. Dies ergibt sich zum einen aus dem Absorptionsverhalten der Gase (Lambert-Beer Gesetz, Gleichung (39)). Insbesondere bei hohen Konzentrationen des Füllgases N und hoher Absorptivität α_e erfolgt die Absorption der infraroten Strahlung unmittelbar hinter dem Detektorfenster (siehe Abbildung 46). Zusätzlich führt die Minimierung zur Reduzierung der thermischen Zeitkonstanten (Gleichungen (64) und (88)). Schließlich müssen bei einer geometrischen Miniaturisierung die optischen Sichtverhältnisse nach Gleichung (37) berücksichtigt werden.

Der daraus resultierenden scheinbar unendlichen Optimierung durch Miniaturisierung sind durch Verluste und Randbedingungen Grenzen gesetzt. So bildet sich zwischen dem Füllgas und der Zellenwand eine thermische und, bei Anregung akustischer Moden, eine viskose Grenzschicht aus. Diese in Gleichung (74) unter dem Verlustterm δ_{eff} zusammengefassten Größen bewirken einen direkten Energieverlust der Anregungsenergie wandnaher Moleküle durch Stöße bzw. Reibung mit der Wand. Der Verlustterm ist vom Druck (Abbildung 64) und der Temperatur (Abbildung 59) des Füllgases sowie der Modulationsfrequenz F der infraroten Strahlung abhängig (Abbildung 34). Die Grenzschichtdicke ergibt sich für beliebige Gase bei moderaten Druck- und Temperaturverhältnissen und Modulationsfrequenzen zu $0,1-0,6\text{mm}$; sie stellt somit eine untere Grenze für die Dimensionierung des Detektorquerschnittes bzw. der Länge dar.

Auch die thermische Zeitkonstante τ_{IG} sinkt nicht beliebig mit den Detektordimensionen (siehe Gleichung (64)). Vielmehr erbringt bei definiertem Querschnitt bzw. definierter Länge eine Minimierung der jeweils anderen Dimension nur bei bestimmten geometrischen Verhältnissen eine Signalverbesserung (siehe Abbildung 21). Die Grenze hierfür liegt bei etwa $L_{\text{Zeff}} \sim 2 \cdot r_{\text{D}}$ bzw. $L_{\text{Zeff}} \sim a_{\text{D}}$. Eine Reduzierung der Detektorlänge L_{Zeff} unter dieses Verhältnis bzw. Vergrößerung des Querschnittes $2 \cdot \pi \cdot r_{\text{D}}$ bzw. a_{D}^2 darüber hinaus bewirken nur eine geringfügige Änderung der thermischen Zeitkonstanten τ_{IG} , da der Wärmetransport dann durch Leitungsverluste über die Stirnflächen dominiert wird. Eine Reduzierung des Querschnitts unter diese geometrische Grenze bewirkt zwar eine Verbesserung des dynamischen Detektorverhaltens, schmälert allerdings die Signalamplitude des Terms A_2 (siehe Gleichung (79)).

Für die Optimierung der Einstrahlzahl ϕ_{ED} erscheint ein großer Detektorquerschnitt $\pi \cdot r_{\text{D}}^2$ insbesondere bei angestrebten großen Pfadlängen L_{OP} sinnvoll (Gleichung (37)). Dadurch geht ϕ_{ED} gegen eins. Allerdings kann die Leistung am Detektor nur so groß sein, wie die emittierte Leistung, was über die Normierung $(r_{\text{E}}/r_{\text{D}})^2$ berücksichtigt wird. Entscheidend für eine hohe photoakustische Signalamplitude ist schließlich die Leistungsdichte im Detektor. Ein Optimum findet sich nach Gleichung (88) bzw. (89) durch Variation der Parameter r_{E} , r_{D} und L_{OP} . Diese Simulation kann auch durch Messungen mit dem Versuchsaufbau nach Abbildung 26 nachvollzogen werden. Daraus wird deutlich, dass der Detektorquerschnitt nicht mehr als das Doppelte des Emitterquerschnitts erreichen sollte (siehe Abbildung 73). Sowohl die Simulation als auch die Messung berücksichtigen dabei keinerlei Fokussierung der infraroten Strahlung etwa durch Linsen oder Spiegel, welche bei einem kleineren Querschnitt zu einer höheren Intensität am Detektor führen würden.

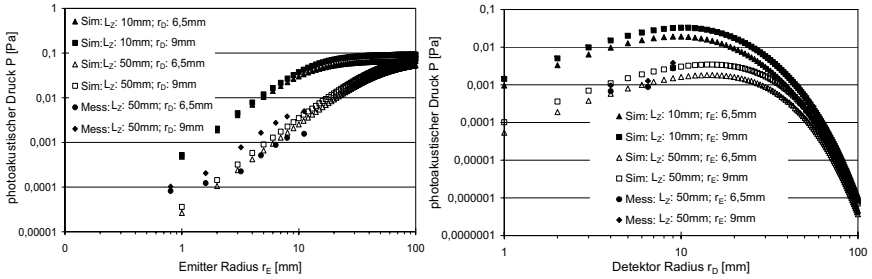


Abbildung 73: Bestimmung der optimalen Dimensionen des Emitters r_E , Detektors r_D und der optischen Pfadlänge L_{OP} .

Die optimalen Dimensionen des Emitters werden offensichtlich durch das Verhältnis r_E/L_{OP} bestimmt. Das Verhältnis r_E/r_D wirkt sich nur sekundär auf die absolute Signalamplitude aus. Der Emittorradius r_E sollte maximal der Pfadlänge L_{OP} entsprechen. Der Detektorradius erscheint hingegen relativ unabhängig von der Pfadlänge L_{OP} und sollte etwa $r_D = 2 \cdot r_E$ sein. Die Simulation basiert auf Gleichung (89) unter Berücksichtigung einer Länge der photoakustischen Zelle $L_Z = 10\text{mm}$. Eine Fokussierung der infraroten Strahlung ist hier nicht berücksichtigt.

Bei einer durch Absorption und Grenzschichtdicke vorgegebenen Detektorlänge $L_{Zeff} \sim 1\text{--}5\text{mm}$ sollte der minimale Detektorradius demnach $r_D \sim 2\text{mm}$ bzw. die Detektorbreite $a_D \sim 2\text{--}5\text{mm}$ betragen. Der sinnvolle maximale Querschnitt ergibt sich aus dem Verhältnis r_E/r_D . Für typische Emittordimensionen $r_E \sim 1\text{--}2\text{mm}$ beträgt r_{Dmax} also $2\text{--}4\text{mm}$ bzw. $a_{Dmax} \sim 4\text{--}8\text{mm}$.

4.1.2 Optimale Arbeitspunkte (Frequenz, Druck, Temperatur)

Neben den geometrischen Dimensionen spielen auch die Betriebsbedingungen eine wichtige Rolle für die Sensoroptimierung. Als Parameter ergeben sich nach Gleichung (88) bzw. (89) die Umgebungstemperatur T , der Fülldruck p und die Modulation der infraroten Strahlung $\omega = 2 \cdot \pi \cdot F$.

Die Umgebungstemperatur T wirkt sich auf die Teilchendichte N im Absorptionspfad, die Absorptivität α_e im Absorptionspfad und im Detektor, die thermische Diffusivität σ_{th} , das Relaxationsverhalten des Füllgases und das Eigenrauschen des Sensors aus. Der Fülldruck p beeinflusst das Absorptions- und Relaxationsverhalten des Füllgases im Detektor ebenso wie die Grenzschichtdicke und thermische Zeitkonstante und die V-T Relaxation des Füllgases. Die Modulationsfrequenz wiederum beeinflusst die Grenzschichtdicke δ_{eff} und sollte unter Berücksichtigung der Zeitkonstanten τ_{IG} und τ_e in Gleichung (88) bzw. (89) so gewählt werden, dass die Signalamplitude maximiert wird. Dabei ist auch die untere Grenzfrequenz real verfügbarer Mikrofone τ_{MIC} zu berücksichtigen.

Im Detektor wird die Teilchenzahldichte N des Testgases und damit der Druck p beim Befüllen vorgegeben. Druck und Temperatur sind dann über das Boyle-Mariott-Gesetz miteinander verknüpft. Das Gas im Absorptionspfad der Länge L_{OP} unterliegt dieser Beschränkung nicht und die Teilchenzahldichte N sinkt mit steigender Temperatur T [91], [126]. Die Testgaskonzentration N im Absorptionspfad lässt sich also exakt immer nur unter Berücksichtigung der Temperatur bestimmen (siehe Gleichung (78)). Noch gravierender ist der Druck- und Temperatureinfluss auf das Absorptionsverhalten des Testgases sowohl im Detektor als auch im Absorptionspfad (siehe Gleichungen (41) und (42)). Eine Erhöhung der Temperatur reduziert die Breite einer Absorptionslinie über den Faktor $(T_0/T)^{\eta_T}$, wobei der Exponent η_T für jede Absorptionslinie spezifisch ist. Gleichzeitig steigt der Wert der molekularen Verteilungsfunktion $Q(T)$, während die Besetzungswahrscheinlichkeit β im Bereich einer Umgebungstemperatur $T = 300\text{K} \pm 50\text{K}$ über breite Spektralbereiche etwa bei Eins liegt (Gleichung (42) und Werte

nach [102]). Die Auswirkung von Temperaturvariationen auf die Exstinktion α'_e und damit den Absorptionsterm A_1 sind in Abbildung 58 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass insbesondere die relativ starke Änderung schwächere Absorptionsgebiete mit der Temperatur einen größeren Einfluss auf das Sensorsignal erlangen und so zu einem diffusen Verhalten führen. Da die thermisch-akustische Trägheit des Systems (Term A_2 in Gleichung (88) bzw. (89)) mit wachsender Temperatur sinkt (siehe Abbildung 59), das Relaxationsverhalten bei moderaten Variationen von T hingegen kaum beeinflusst wird (Term A_3 , siehe Abbildung 60), ist das Sensorsignal gegen Änderungen der Umgebungstemperatur relativ stabil (siehe Abbildung 62). Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass im hermetisch geschlossenen Detektor aufgrund des Boyle-Mariott-Gesetzes der Gasdruck steigt und über den Faktor p/p_0 zu einer Linienverbreiterung und somit Absorptionserhöhung nach Gleichung (41) führt, während im freien Absorptionspfad der Druck konstant bleibt und die sinkende Teilchendichte N_L die effektive Absorption eher verringert. Daraus resultiert eine sinkende Gassensitivität mit wachsender Umgebungstemperatur, welche für eine exakte Gasmessung kompensiert werden muss. Schließlich resultiert aus den Gleichungen (93) und (94) eine Proportionalität $NEP \sim T$, welche zu einem verstärkten Eigenrauschen des Detektors mit wachsender Umgebungstemperatur T führt.

Ein erhöhter Fülldruck resultiert aufgrund des verstärkten Einflusses schwacher Absorptionslinien zunächst in einer stärkeren Absorption im Detektor (siehe Abbildung 63). Die höhere Teilchendichte N im Detektor verstärkt weiterhin die thermisch-akustische Trägheit des Systems (Term A_2 , siehe Abbildung 64), sodass das Signal des photoakustischen Detektors mit dem Fülldruck steigt (siehe Abbildung 65). Hohe Fülldrücke erscheinen demnach sinnvoll. Allerdings führt ein großer Absolutdruckunterschied zwischen Detektor und Absorptionspfad gemäß Gleichung (41) zu einem deutlich veränderten Absorptionsverhalten (siehe auch Abbildung 17, rechts) und schließlich zu einer reduzierten Gassensitivität (siehe Abbildung 66). Ein erhöhter Fülldruck steigert außerdem das Risiko von Leckageverlusten und somit einer Drift des Sensorsignals (siehe Gleichung (90)). Ein reduzierter Fülldruck im Umkehrschluss zu diesen Betrachtungen führt zu einer geringeren Absorption und kleineren thermisch-akustischen Trägheit, also einem geringeren Detektorsignal. Allerdings sollte der Einfluss starker Absorptionslinien hierdurch wachsen und die Gassensitivität nach Abbildung 55 zunehmen. Ein reduzierter Fülldruck würde allerdings die Gefahr der Diffusion von Fremdgasen in die Zelle und daraus resultierender Querempfindlichkeit erhöhen. Eine Verdünnung des Füllgases mit im infraroten Spektralbereich nicht absorbierenden Gasen bei einem absoluten Fülldruck von 1bar bietet hier eine elegante Lösung.

Die Wahl der Modulationsfrequenz F wird durch das Tiefpassverhalten des photoakustischen Detektors einerseits und die untere Grenzfrequenz des verwendeten Mikrofons τ_{MIC} andererseits dominiert (siehe Gleichung (88) bzw. (89)) und sollte deshalb im Bereich $1/2 \cdot \pi \cdot \tau_{MIC} < F < 1/2 \cdot \pi \cdot \tau_{IG}$ gewählt werden. Allerdings wachsen mit sinkender Modulationsfrequenz die Verluste, etwa die Grenzschichtdicke δ_{eff} (Gleichung 74)). Es ist weiterhin zu beachten, dass nach Gleichung (81) selbst für miniaturisierte Detektorzellen ($r_D=2\text{mm}$, $L_Z=2\text{mm}$, Gasfüllung 100% CO_2) die thermische Grenzfrequenz $\tau_{IG}=7,5\text{Hz}$ beträgt, während die untere Grenzfrequenz für Mikrofone bei $\tau_{MIC}=5\text{--}10\text{Hz}$ liegt. Praktisch wird die optimale Modulationsfrequenz im nichtresonanten Betrieb also durch das Mikrofon vorgegeben. Eine Modulationsfrequenz im Bereich $1/2 \cdot \pi \cdot \tau_{IG} \leq F \leq 1/2 \cdot \pi \cdot \tau_e$ kann sinnvoll sein, wenn der Detektor im Bereich der akustischen Resonanz betrieben wird. In diesem Fall kann die Resonanzüberhöhung die durch das Tiefpassverhalten verursachte Amplitudendämpfung ausgleichen oder gar übertreffen und somit zu sehr guten Signal/Rauschverhältnissen führen. Allerdings ist für einen solchen Aufbau eine Verletzung der geometrischen Regeln aus dem vorherigen Kapitel notwendig, um die Resonanzfrequenz einer miniaturisierten Detektorzelle $F_R < 1/2 \cdot \pi \cdot \tau_e$ auf eine Größenordnung von 100Hz–10kHz zu reduzieren.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Betrachtungen als Arbeitspunkt für einen optimierten photoakustischen Detektor eine Betriebstemperatur von $T=300\pm 50\text{K}$, ein Fülldruck von $p=1\text{bar}$ und eine Modulationsfrequenz $F\geq 10\text{Hz}$, abhängig vom verwendeten Mikrofon.

4.1.3 Gaszusammensetzung und Filterung

Die Gaszusammensetzung bietet einen weiteren Parameter zur Optimierung des photoakustischen Detektors. Durch die Kombination des Zielgases mit einem im infraroten Spektralbereich inerten Puffergas können die Absorption, die $V-T$ Relaxation und über die thermische Diffusivität σ_{th} auch die Grenzschichtdicke und thermische Zeitkonstante beeinflusst werden. Gemäß Gleichung (39) bzw. (78) resultiert die Absorption aus dem Exponenten $\alpha_0 \cdot N \cdot x$. Bei konstanter Absorptionslänge x und durch den molekularen Aufbau vorgegebenem Wirkungsquerschnitt α_0 reduziert die Beimischung eines Puffergases die Teilchenzahldichte N des absorbierenden Zielgases. Da die Extinktion gegen die Wellenlänge der infraroten Strahlung stark variiert, verlieren schwache Absorptionsbanden durch diese Verdünnung überproportional stark an Bedeutung (siehe Abbildung 16 bzw. [102]). Damit wirkt die Verdünnung des Zielgases mit einem Puffergas wie ein optischer Filter. Das führt zu einem geringeren photoakustischen Druck aber einer höheren Gassensitivität (siehe Abbildung 55).

Gleichzeitig wirkt sich das Puffergas aber auch auf die thermoakustische Trägheit A_2 (siehe Gleichung (82) aus. Hier variiert über die sich ändernde Diffusivität σ_{th} die thermische Zeitkonstante τ_{IG} sowie die Grenzschichtdicke δ_{eff} . Ein Vergleich mit den Stoffdaten in Tabelle 4 zeigt, dass die Diffusivität für die Zielgase Kohlenmonoxid und Methan und die Puffergase Stickstoff, Luft, Argon und Neon nahezu identisch ist. Kohlendioxid besitzt allerdings eine um den Faktor zwei kleinere Diffusivität als diese Gase. Helium schließlich besitzt eine sehr hohe Diffusivität und beeinflusst als Puffergas das thermische Verhalten des Detektors deutlich (siehe Abbildung 68). Obwohl mit steigender Diffusivität die thermische Zeitkonstante τ_{IG} sinkt (siehe Gleichung (81)), ändert sich die thermisch-akustische Trägheit A_2 nur geringfügig, solange für die Modulationsfrequenz $F > 1/2 \cdot \pi \cdot \tau_{\text{IG}}$ gilt.

Das Signalverhalten wird hingegen deutlich durch den Relaxationsterm A_3 nach Gleichung (83) beeinflusst (siehe Abbildung 70). Puffergase modifizieren das Verhältnis zwischen mittlerer Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e und der Umsetzung der molekularen Vibrations- und Rotationsenergie in Translation und somit Wärme τ_{VT} (siehe Gleichung (94) und (95)). Dieser Effekt kompensiert teilweise die mit sinkender Gaskonzentration schwindende Absorption und konserviert somit die Amplitude des photoakustischen Drucks über einen breiteren Konzentrationsbereich.

Der Einsatz von Puffergasen führt also aufgrund der Verdünnung des Zielgases zu einer kleineren spektralen Bandbreite des Detektors. Das erhöht die Gassensitivität und senkt die Querempfindlichkeit. Gleichzeitig verstärkt das Puffergas die Signalamplitude und optimiert so das Signal/Rauschverhältnis. Zielgaskonzentrationen von nur 30–40% erscheinen realistisch (siehe Abbildung 71). Als Puffergase sind vor allem schwere Edelgasatome, wie Neon, Argon oder Xenon, aber auch Stickstoff interessant.

4.2 Randbedingungen der Systemkomponenten

Nachdem die Randbedingungen für die Optimierung des Detektors detailliert dargestellt wurden, stellt sich die Frage nach dem Einfluss der übrigen Systemkomponenten. Als zentrale Schwerpunkte ergeben sich hierbei miniaturisierte Infrarot-Emitter, Mikrofone und der Absorptionpfad.

4.2.1 Mikromechanische Emittter

4.2.1.1 Anforderungen

Wie in den bisherigen Untersuchungen gezeigt wurde, kommt der Infrarotquelle beim Aufbau eines NDIR Sensorsystems besondere Bedeutung zu. Das Ziel besteht im Erreichen einer hohen spektralen Leistungsdichte insbesondere in Bereichen starker Absorption der relevanten Zielgase. Im hier betrachteten Fall eines Planckschen Strahlers bedeutet das möglichst hohe Betriebstemperaturen und eine hohe Emissivität.

Die Verwendung zusätzlicher mechanischer Elemente (Chopper) für die zeitlich-periodische Variation der infraroten Strahlung ist im Interesse einer einfachen Systemarchitektur zu vermeiden. Deshalb sollte die thermische Trägheit des Emitters so gering sein, dass er direkt über die elektrische Ansteuerung in den interessanten Frequenzbereichen zwischen 5Hz und 20Hz moduliert werden kann.

Ein idealer Emittter soll zuverlässig und wartungsarm funktionieren. Daraus resultieren Forderungen nach einer langen Lebensdauer und minimaler Degradation, die zu einer Drift der emittierten Leistung über die Zeit führen kann.

Schließlich ist zu berücksichtigen, dass Umgebungseinflüsse wie Schwankungen der Temperatur, der Luftfeuchte, reaktive Gase und Konvektion ebenfalls auf die effektive Emittertemperatur und damit die verfügbare optische Leistung einwirken [165]. Die wesentlichen Anforderungen an einen potentiellen Emittter lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Hohe permanente Betriebstemperatur von $T_E=1000-1200\text{K}$
- Emissivität $\epsilon_E \sim 1$
- Elektrische Modulation bei $F=5-20\text{Hz}$ und eine Modulationstiefe $M \sim 1$
- Hohe Lebensdauer (1–3 Jahre)
- Geringe Drift der Emission ($<1\%/ \text{Jahr}$)
- Kompensation von Umgebungseinflüssen

4.2.1.2 Stand der Technik

Für den Aufbau eines einfachen und miniaturisierten NDIR Sensorsystems bieten mikromechanisch hergestellte Emittter wesentliche Vorteile. Die geringen Dimensionen solcher Bauteile führen aufgrund der geringen thermischen Kapazität zu einer schnellen Aufheiz- und Abkühlzeit bei moderaten Heizleistungen. Durch eine geschickte Strukturierung der Substrate (in der Regel Silizium), etwa das Ätzen von Membranen oder Hotplates, können gleichzeitig hohe laterale Temperaturgradienten erzielt werden. Die Emissivität solcher Emittter kann durch spezielle Beschichtungen mit anodischem Platin [167], [170] oder polykristallinen Metalloxiden verbessert werden.

Lebensdauer, Emissionsdrift und Umgebungseinflüsse werden zumeist durch eine entsprechende Häusung des Emitters kontrolliert [15], [166] - [170]. Eine zuverlässige Kompensation insbesondere von Schwankungen der Umgebungstemperatur und Alterungseffekten kann allerdings nur durch aktive Regelung der Heizleistung realisiert werden [165]. Eine Übersicht über teilweise auch kommerziell verfügbare thermische Emittter ist in Tabelle 15 gegeben.

Typ	Parameter	Referenz
DLC Dünnschicht auf SiO ₂ /Si ₃ N ₄ Membran	Fläche: 1,7 x 1,7mm ² ; Emissivität: ~0,8 Betriebsspannung: 5 – 12V; el. Leistung: 0,5 – 1W Modulationsfrequenz: ≤ 20Hz; Betriebstemperatur: ≤ 1050K	[15]
Poly-Si Filament in evakuierter Kavität	Fläche: 10 x 10µm – 30 x 80µm; Emissivität: ~1 Betriebsspannung: 0,8 – 1,6V; el. Leistung: < 2mW Modulationsfrequenz: ≤ 5kHz; Betriebstemperatur: ≤ 1500K	[166]
12 Metall-Brücken auf SiO ₂ /Si ₃ N ₄ Membran	Fläche: 2 x 1,66mm; Emissivität: 0,9 Betriebsspannung: 1 – 5V; el. Leistung: 0,5 – 1W Modulationsfrequenz: ≤ 15Hz; Betriebstemperatur: ≤ 1100K	[167]
Ta ₅ Si ₃ Filament auf SiO ₂ /Si ₃ N ₄ Membran	Fläche: 1,9 x 0,2mm; Emissivität: ~0,8 Betriebsspannung: ~15V; el. Leistung: 1,2W Modulationsfrequenz: ≤ 15Hz; Betriebstemperatur: ≤ 1200K	[168]
Photonischer Kristall aus W-Stäben	Fläche: 1 x 1mm; Emissivität: ~1 Betriebsspannung: 6,5V; el. Leistung: ~1W Modulationsfrequenz: ≤ 15Hz; Betriebstemperatur: ~1500K	[169]
Pt Heizer mit anodischem Pt auf SiO ₂ /Si ₃ N ₄ Membran	Fläche: 1 x 1mm; Emissivität: >0,9 Betriebsspannung: 10V; el. Leistung: 0,8W Modulationsfrequenz: ≤ 12Hz; Betriebstemperatur: ≤ 1200K	[170]
Metallfolien-Heizer unter Schutzatmosphäre	Fläche: 1 x 1mm; Emissivität: 0,88 Betriebsspannung: 0,9 – 2,8V; el. Leistung: 1 – 1,5W Modulationsfrequenz: < 10Hz; Betriebstemperatur: ≤ 1200K	[171], [172]

Tabelle 15: Übersicht über typische, gegenwärtig verfügbare thermische Emittoren.

Die Angaben für die Modulationsfrequenz beziehen sich auf eine Modulationstiefe $M \geq 0,7$. Die elektrische Leistung und Betriebsspannung sind für Gleichspannungsbetrieb angegeben.

4.2.1.3 Charakterisierung des verwendeten Emitters

Um insbesondere den Kompensationsanforderungen der Umgebungseinflüsse Rechnung zu tragen, wurde ein spezieller thermischer Emittor entwickelt [165], [173].

Er basiert auf einem an vier Stegen aufgehängten Silizium-Hotplate, welches aus der 6µm dicken Deckschicht eines SOI-Wafers durch nasschemisches Ätzen der Rückseite in TMAH bzw. reaktives Ionenstrahlätzen der Vorderseite heraus strukturiert wurde (Abbildung 74). Das Hotplate wird elektrisch und chemisch durch thermisches Oxid passiviert, das durch Nassoxidation hergestellt auf der Oberfläche bzw. als vergrabenes Oxid des SOI an der Unterseite vorliegt. Der Heizer selbst besteht aus einem Mäander, der durch Lift-off Strukturierung einer mittels PVD Prozess auf dem oberen Oxid abgeschiedenen Platin-Schicht erzeugt wurde. Alternativ wurde eine optimierte Geometrie für die Verwendung hochdotierten Zinnoxids als Heizerstruktur entwickelt. Hierbei können die gleichen Prozesse wie für die Platinstrukturierung verwendet werden.

Als Neuerung zu den in Tabelle 15 zusammengefassten mikromechanischen Emittoren verfügt unser Entwicklung über einen auf dem Hotplate integrierten Platin-Temperaturfühler, der eine direkte Messung und Regelung der Emittortemperatur T_{Mem} ermöglicht. Zusätzliche Referenzwiderstände auf dem kalten Silizium-Rahmen bestimmen die Referenztemperatur T_{Ref} . Sie ermöglichen die Langzeitüberwachung und Erkennung von Degradationseffekten des Emitters [174].

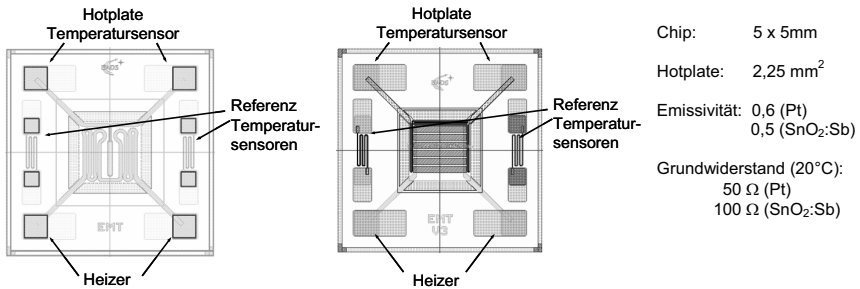


Abbildung 74: Design des für einen miniaturisierten photoakustischen Detektors entwickelten Planckschen Infrarot-Emitters.

Links ist der schematische Aufbau des Platin-basierten Emitters dargestellt. Im Vergleich dazu ist in der Mitte der Zinnoxid-basierte Emitter abgebildet. Hier wurde die Heizerstruktur modifiziert, um trotz der geringeren spezifischen Leitfähigkeit des Materials akzeptable Grundwiderstände und damit Betriebsspannungen zu realisieren. Der Temperatursensor auf den Hotplates besteht immer aus Platin. Die Referenzwiderstände auf dem Silizium-Rahmen, ebenfalls aus Platin, erreichen die hohen Betriebstemperaturen des Hotplates nicht und sind deshalb langzeitstabil. Veränderungen des Widerstandsverhältnisses zwischen Hotplate- und Rahmentemperatursensoren weisen auf einen Degradation des Hotplate-Sensors hin. Durch dieses Prinzip können Degradationen des eigentlichen Heizwiderstandes über eine Regelung kompensiert werden.

Die geometrischen Abmessungen und die Kombination der Materialien zielen auf die maximale Erfüllung der obigen Anforderungen an einen optimalen Infrarotstrahler. Die wesentlichen Charakteristika ergeben sich aus dem Temperatur-Leistungsverhalten und der Modulierbarkeit. Das $T-P_{el}$ Verhalten wurde für die hier dargestellte Konstruktion simuliert [165] und das Ergebnis durch Messungen an einer Heizplatte, mit Schmelzkreide und im Spektrometer nach [170] verifiziert (Abbildung 75, links). Mit dem spektroskopischen Verfahren konnte auch die Emissivität überprüft werden.

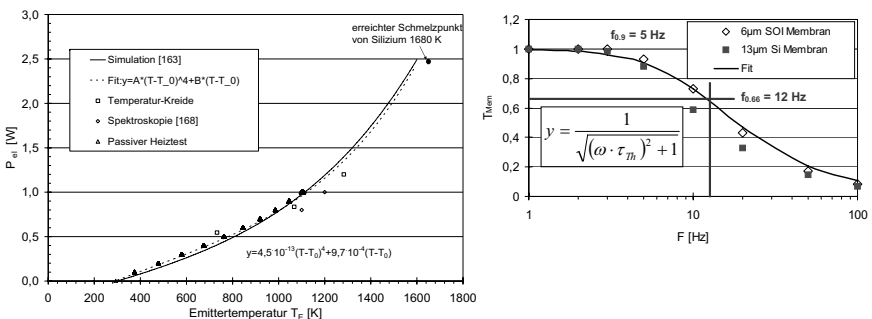


Abbildung 75: Charakterisierung des Planckschen Emitters.

Auf der linken Seite ist das Temperatur-Leistungsverhalten dargestellt. Der Vergleich von Simulation und Messungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die angestrebten Temperaturen von 1000–1200K können mit elektrischen Heizleistungen von 800–1200mW erreicht werden. Das entspricht einer Betriebsspannung von 8–12V für den Platin-Heizer und 16–24V für den Zinnoxid-Heizer. Auf der rechten Seite wird das Frequenzverhalten des Emitters charakterisiert. Aufgetragen ist die normierte Amplitude der gemessenen Hotplate-Temperatur T_{Mem} gegen die elektrische Modulationsfrequenz F des Emitters. Bei einer Modulationstiefe M von 0,7 beträgt die Modulationsfrequenz $F=12\text{Hz}$. Die thermische Zeitkonstante des Emitters τ_{th} beträgt 17ms.

Unter Verwendung des integrierten Temperatursensors auf dem Hotplate wurde das Frequenzverhalten des Emitters direkt gemessen. Es zeigt sich das erwartete Tiefpassverhalten, aus dem die thermische Zeitkonstante abgeleitet werden kann (siehe Abbildung 75, rechts). Die so bestimmten Parameter sind vergleichbar oder besser als die in Tabelle 15 zusammengefassten verfügbaren Emittter und erfüllen die Forderungen für einen optimierten Planckschen Strahler.

Für die Abschätzung der Lebensdauer des realisierten Emitters wurde das Verfahren der beschleunigten Alterung unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung verwendet (Abbildung 76). Dabei wird voraus gesetzt, dass die Degradation temperaturabhängig ist und also mit steigender Betriebstemperatur beschleunigt abläuft. Diese Annahme wird sowohl für Platin als auch Zinnoxid erfüllt.

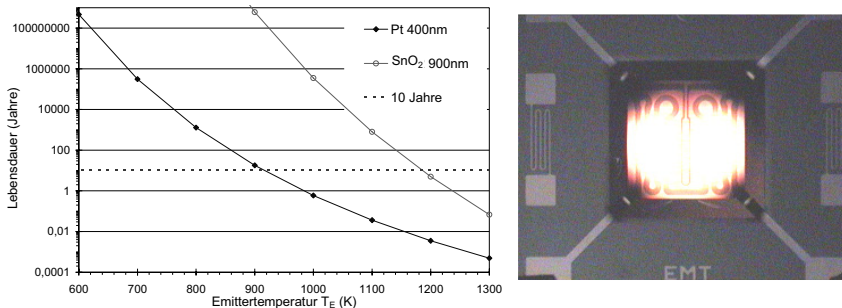


Abbildung 76: Lebensdauerabschätzung des Planckschen Emitters.

Aus der Messung der Degradationsraten für den Platin- bzw. Zinnoxidheizer kann über die Arrhenius-Gleichung die Lebensdauer abgeschätzt werden. Die Unsicherheit der Messdaten und die nur teilweise von der Betriebstemperatur abhängige Degradation werden durch einen Sicherheitsfaktor von >3 berücksichtigt. Auf der rechten Seite ist ein Emittter mit Platin-Heizer bei einer Betriebstemperatur von 1000K abgebildet.

Als dominierender Degradationsmechanismus für den Platin-Heizer konnte Elektromigration identifiziert werden, hervorgerufen durch die nur durchschnittliche Haftung des Platins auf dem Siliziumoxid in Kombination mit zunehmenden Stromdichten ($1,2W$: $3,5 \cdot 10^5 A/cm^2$) bei wachsenden Betriebstemperaturen ($1,2W \sim 1200K$).

Im hochdotierten Zinnoxid ist der Donator (Antimon) aufgrund seiner hohen Konzentration auch nach der thermischen Aktivierung nicht vollständig im Gitter integriert. So kommt es bei Temperaturen oberhalb $1400K$ zu Diffusions- und Oxidationsprozessen, welche letztlich die Dotierdichte und somit die Ladungsträgerkonzentration beeinflussen.

Die Aktivierungsenergie des Degradationsprozesses für Platin wurde zu $2,2eV$ und für hochdotiertes Zinnoxid zu $4,3eV$ bestimmt. Daraus ergibt sich eine zu erwartende Lebensdauer von drei Jahren (mit Sicherheitsfaktor 3) bei Betriebstemperaturen von $900-1200K$.

Der hier dargestellte Emittter erfüllt also die Forderungen an eine optimierte Plancksche Infrarotquelle, wobei die Emissivität durch eine spezielle Beschichtung des Hotplate noch verbessert werden kann.

4.2.2 Mikromechanische Mikrofone

4.2.2.1 Anforderungen

Aus den Betrachtungen zur Optimierung der Sensitivität des photoakustischen Effekts (siehe Gleichung (92)) ergibt sich die Forderung nach einem möglichst empfindlichen Mikrofon. Bekannte und auch mikrosystemtechnisch nutzbare Prinzipien sind die piezoresistive, kapazitive und optische Messung der Membranauslenkung [175]. Die Empfindlichkeit wird über die Grenzen des jeweiligen Messprinzips auf der einen Seite und die druckabhängige Auslenkung der Membran auf der anderen Seite definiert. Eine große Auslenkung bei kleinen Druckvariationen verlangt eine möglichst weiche, also große und dünne Membran. Diese Forderung wird durch das Ziel miniaturisierter Abmessungen der photoakustischen Zelle und ein Mindestmaß an mechanischer Stabilität für eine sichere Handhabung des Mikrofons während Fertigung, Montage und Betrieb eingegrenzt. Als weiterer Parameter müssen die mechanischen Eigenschaften der mikrosystemtechnisch nutzbaren Membranmaterialien berücksichtigt werden.

Eine weitere Randbedingung resultiert aus dem Frequenzverhalten von Mikrofonen. Aufgrund des mechanischen Aufbaus erreichen typische Mikrofone Resonanzfrequenzen von 10–20kHz. Der untere Frequenzbereich wird für kapazitive Mikrofone durch das Messprinzip, für alle Verfahren aber durch das 1/f-Rauschen festgelegt und liegt bei 50–100Hz. Im Bereich zwischen diesen Grenzfrequenzen wird eine sehr stabile und frequenzunabhängige Signalumwandlung erreicht, die nur geringfügig von der Temperatur abhängig ist.

Aus den Betrachtungen zum photoakustischen Effekt ergeben sich auch die Abmessungen für das Mikrofon. Die Membran sollte also einen maximalen Durchmesser von 2mm bzw. eine Kantenlänge von 4mm nicht überschreiten. Der photoakustische Druck beträgt für den bisher untersuchten makroskopischen Laboraufbau 1–5mPa (siehe Abbildung 48 bis Abbildung 50 sowie Abbildung 71), sollte aber für ein optimiertes, miniaturisiertes System wenigstens um einen Faktor 100 höher liegen (Schlussfolgerung aus Abbildung 73 bei Berücksichtigung kürzerer Detektorlängen und Fokussierung des Emitters). Für eine messtechnisch sinnvolle Auflösung sollte die Empfindlichkeit des Mikrofons also wenigstens $10\mu\text{V}/\text{Pa}$ erreichen und einen möglichst hohen Rauschabstand aufweisen. Aus den Verlustbetrachtungen des photoakustischen Effekts (siehe Abbildung 49) und den Grenzfrequenzen miniaturisierter Emittierer (siehe Tabelle 15 und Abbildung 75) ergibt sich eine optimale Modulationsfrequenz des photoakustischen Detektors von 10Hz. Die untere Grenzfrequenz des Mikrofons sollte deutlich darunter liegen, also bei 2–5Hz. Die Resonanzfrequenz kann für die Anwendung in der Photoakustik deutlich unter den typischen Werten für den hörbaren Bereich liegen, jedoch deutlich über der angestrebten Modulationsfrequenz, also bei 1–3kHz.

4.2.2.2 Stand der Technik

Typische Mikrofone sowohl für den Labor- als auch den mobilen Einsatz zum Beispiel in Hörgeräten erfüllen die durch die Photoakustik gestellten Anforderungen nur teilweise. Allerdings stehen für Laboranwendungen angepasste Mikrofone durch kommerzielle Hersteller zur Verfügung [37]. Gegenwärtig gibt es auch Bestrebungen, spezielle, miniaturisierte Mikrofone für die Photoakustik zu entwickeln [14], [22]. Eine Übersicht verfügbarer und geeigneter Mikrofone ist in Tabelle 16 gegeben.

Typ	Parameter	Referenz
Labormikrofone		
Microtech Gefell MK222 ½" Kapazitives Mikrofon	Dimensionen: Ø 12,7mm x 16mm Rauschgrenze: 1·10 ⁻⁴ Pa Sensitivität: 50mV/Pa Frequenzbereich: 0,5Hz–20kHz	[176]
G.R.A.S. 40CA-3 ½" Kapazitives Mikrofon	Dimensionen: Ø 12,7mm x 16mm Rauschgrenze: 7·10 ⁻⁵ Pa Sensitivität: 69mV/Pa Frequenzbereich: 4Hz–6kHz	[145]
B & K Typ 4179 ½" Kapazitives Mikrofon	Dimensionen: Ø12,7 mm x 16 mm Rauschgrenze: 1,3·10 ⁻⁵ Pa Sensitivität: 100mV/Pa Frequenzbereich: 7Hz – 4 kHz	[37], [177]
Miniaturisierte Mikrofone		
Kauppinen et. al. Optisches Mikrofon	Dimensionen: 2 x 4mm Rauschgrenze: 2·10 ⁻⁷ Pa Sensitivität: ~ 500V/Pa Frequenzbereich: 50Hz–1kHz	[22]
Ferber et. al. Piezoresistives Mikrofon	Dimensionen: Ø 2mm x 3µm Rauschgrenze: 5·10 ⁻⁴ Pa Sensitivität: 10–40µV/V/Pa Frequenzbereich: 2Hz–0,8kHz	[14], [15]
SONION 9723GX Elektret Mikrofon	Dimensionen: 3,63 x 3,63mm Rauschgrenze: 3·10 ⁻⁴ Pa Sensitivität: 22mV/Pa Frequenzbereich: 4Hz–3kHz	[178]
Review Scheeper et. al. Kapazitive Mikrofone	Dimensionen: 0,64 – 50 mm ² Rauschgrenze: 6·10 ⁻⁴ Pa - 3·10 ⁻³ Pa Sensitivität: 0,2–25 mV/Pa Frequenzbereich: 100Hz–20 kHz	[175]
P. Rombach et. al. Kapazitives Mikrofon	Dimensionen: 2 x 2mm Rauschgrenze: 2,5·10 ⁻⁴ Pa Sensitivität: 13mV/Pa Frequenzbereich: 10Hz–20kHz	[179]

Tabelle 16: Übersicht über kommerzielle und experimentelle Mikrofone, welche für photoakustische Systeme geeignet sind.

Die Sensitivitäten der kapazitiven und Elektretmikrofone bezieht sich auf eine typische Bias-Spannung von 200V. Die einzige Ausnahme ist das Mikrofon von P. Rombach et. al. mit einem Bias von nur 1,5V.

4.2.2.3 Charakterisierung der verwendeten Mikrofone

Speziell für die Anwendung in miniaturisierten photoakustischen Gassensoren wurde im Rahmen des EU-Projektes NetGas ein piezoresistives Mikrofon entwickelt, welches auf den Entwicklungen des norwegischen Forschungsinstitutes SINTEF (Ferber et. al. in Tabelle 16, Abbildung 77 links) beruht [180]. Obwohl die Empfindlichkeit und das Eigenrauschen nicht ganz die Maximalwerte anderer miniaturisierter Mikrofone erreicht, bietet dieses Konzept einige Vorteile für den Aufbau eines neuartigen photoakustischen Detektors. Durch die Verwendung einer patentierten Durchkontaktierung ist das beidseitige anodische Bonden zu wei-

teren Pyrex- und Siliziumstrukturen möglich. Auf diesem Wege kann ein kompletter photoakustischer Detektor vollständig mikrosystemtechnisch integriert werden.

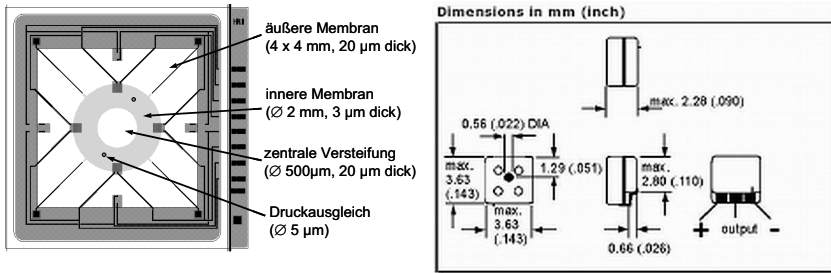


Abbildung 77: Schematische Darstellung des verwendeten piezoresistiven SINTEF Mikrofons (links, [180]) und des alternativen Elektretmikrofons SONOIN 9723GX (rechts, [178]).

Als Alternative bietet sich ein kommerziell verfügbares, miniaturisiertes Elektretmikrofon der Firma SONION aus Dänemark an (Abbildung 77 rechts). Dieses kapazitive Mikrofon besteht aus einer im Gehäuse gespannten vorpolarisierten Kunststoffmembran und einer Gegenelektrode. Das Signal wird direkt in einen hochverstärkenden Feldeffekttransistor (FET) gespeist, der mit einer Gleichspannung von 0,9–10V betrieben wird.

Für die Charakterisierung der Sensitivität, des Eigenrauschens und des dynamischen Verhaltens wurde durch den NetGas Projektpartner Auxitrol S.A., Frankreich, ein Versuchsstand gemäß Abbildung 78 aufgebaut.

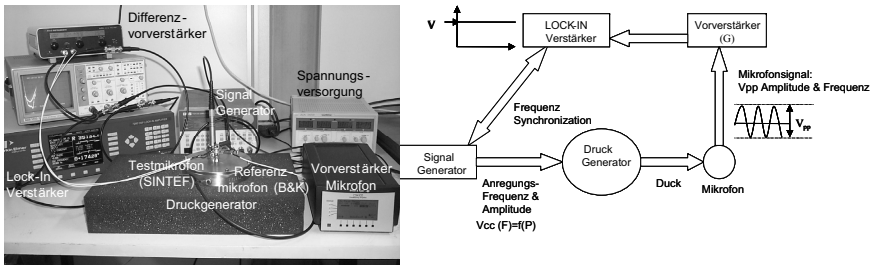


Abbildung 78: Versuchsaufbau für die Charakterisierung des im Projekt NetGas entwickelten piezoresistiven Mikrofons.

Über die Variation der Amplitude und Frequenz von VCC (Sinusanregung des Signalgenerators) erzeugt ein Piezoelement im Druckgenerator ein proportionales Drucksignal ($F=1\text{Hz}–1\text{kHz}$, $p=1\text{Pa}–10.000\text{Pa}$). Das Signal des Testmikrofons wird parallel zu einem kalibrierten Referenzmikrofon (B & K) vermessen, um die Absolutwerte exakt zu bestimmen.

Charakteristische Messungen, ausgeführt mit dem piezoresistiven Mikrofon gemäß Abbildung 77 und dem Versuchsaufbau nach Abbildung 78, sind in Abbildung 79 dargestellt.

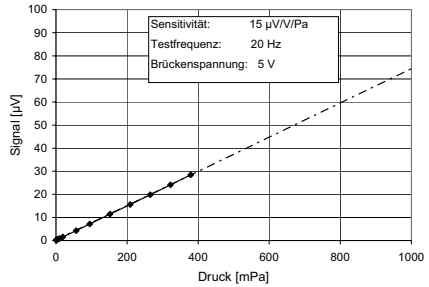
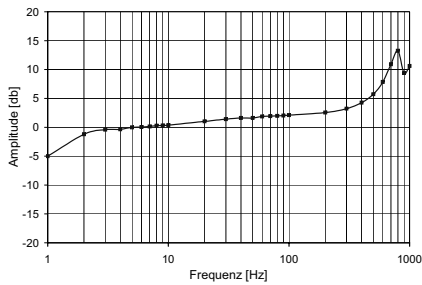


Abbildung 79: Testergebnisse des piezoresistiven SINTEF Mikrofons (Abbildung 78, links).

Das linke Diagramm zeigt das Frequenzverhalten. Die Resonanz bei 1 kHz fällt mit der ersten Eigenfrequenz des piezoelektrischen Modulators im Druckgenerator (Abbildung 78) zusammen. Dennoch ist ein lineares Verhalten in dem für die Photoakustik interessanten Bereich (2–200 Hz) deutlich erkennbar. Das wird auch aus der Amplitudenmessung bei fester Anregungsfrequenz deutlich (Diagramm rechts), welche eine Bestimmung der Empfindlichkeit erlaubt.

Das kapazitive SONION Mikrofon wurde nicht explizit vermessen, da es bereits vom Hersteller kalibriert und zertifiziert ausgeliefert wird. Die wesentlichen Kennwerte beider Mikrofone können aus Tabelle 16 entnommen werden. Sie erfüllen die oben aufgestellten Anforderungen für den Aufbau miniaturisierter photoakustischer Gasdetectoren.

4.2.3 Absorptionspfad

Die Gassensitivität eines photoakustischen Sensors hängt, wie bei allen NDIR Gassensoren nach dem Lambert-Beer Prinzip von der Länge des Absorptionspfades ab (siehe Gleichung (39)). Im Rahmen eines Miniaturisierungskonzepts bietet es sich zusätzlich an, den Absorptionspfad auch zur Formung und Fokussierung der Infrarotstrahlung des Emitters zu verwenden. Es existieren vornehmlich in der Lasertechnik auch Methoden der Strahlfaltung und Multirefektion zur Erzielung besonders großer Pfadlängen (Harriot- und White-Zellen, siehe Abbildung 80).

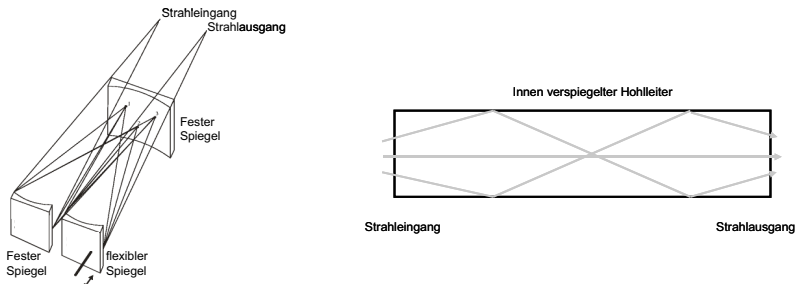


Abbildung 80: Konzepte für einen miniaturisierten optischen Pfad.

Auf der linken Seite ist ein Multireflexionssystem nach White (1942) dargestellt. Der optische Strahl wird in Abhängigkeit des Spiegelabstandes, der Krümmung und der Position des flexiblen Spiegels vielfach gefaltet. Grenzen ergeben sich aus dem endlichen Durchmesser des Einfallstrahls und der Dämpfung durch die Spiegel. Rechts ist das einfache Prinzip eines innen verspiegelten Hohlleiters dargestellt. Die optische Weglänge ist näherungsweise gleich der Leiterlänge. Der eintretende Strahl wird automatisch geformt und fokussiert.

Für das hier verfolgte Konzept eines einfachen, preiswerten und robusten Sensors wird auf eine komplexe Optik verzichtet. Ein einfacher Pfad der üblichen Standardlänge von 100mm bietet die beste Vergleichbarkeit zu konkurrierenden Sensorkonzepten, wie sie in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

4.3 Konzept und technische Umsetzung

Aus den Betrachtungen zu einem optimierten photoakustischen Detektor und den Möglichkeiten mikromechanisch realisierbarer Komponenten ergeben sich zwei grundlegende Konzeptionen für die Umsetzung eines miniaturisierten photoakustischen Sensors

- der hybride photoakustische Detektor und
- der mikromechanisch integrierte photoakustische Detektor.

Beide Konzepte und ihre Umsetzung werden nachfolgend beschrieben.

4.3.1 Der hybride photoakustische Detektor

4.3.1.1 Konzept und Umsetzung

Das hybride Konzept beruht auf der Nutzung mikromechanischer Komponenten in einem miniaturisierten Gehäuse. Das Grundkonzept (siehe Abbildung 2b)

- Fenster
- Gehäuse
- Mikrofon
- Optional: optische Referenz

muss hierbei berücksichtigt werden. Durch eine geschickte Gehäusekonstruktion können in einem solchen Detektor beliebige mikromechanische Komponenten verwendet werden. Die Gasbefüllung kann als gesonderter Prozessschritt in der Herstellung ausgeführt werden, wodurch beliebige Füllgase und Gasgemische einsetzbar sind. Das hybride Konzept bietet also ein Höchstmaß an Flexibilität.

Nachteilig sind die hohen Anforderungen an die Integrations- und Verbindungstechnik, da die Komponenten in die Zelle zu integrieren sind und diese hermetisch verschlossen werden muss. Keine dieser Verbindungsstellen darf durch Ausgasung die Gasatmosphäre in der Zelle kontaminieren, da sonst unerwartete Querempfindlichkeiten des Detektors entstehen. Die Leckage der Zelle muss sehr klein gehalten werden, um eine Langzeitstabilität des Detektors zu gewährleisten. Vergleichbare Volumina für das Integrieren von elektronischen Bauteilen und Sensoren müssen Leckraten kleiner als $10^{-8} \text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ erreichen, um für wenigstens fünf Jahre als gasdicht zu gelten [181]. Aus der Analyse nach Gleichung (88) resultieren noch geringere Leckageraten von kleiner $10^{-9} \text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das Konzept für den Aufbau eines hybriden photoakustischen Gasdetektors ist in Abbildung 81 dargestellt. Der komplexe Aufbau mit zwei Mikrofonen ermöglicht die Kompensation akustischer und mechanischer Störungen. Ein zusätzlicher optischer Referenzsensor kann zur Überwachung der Alterung und Verschmutzung des optischen Aufbaus (Emitter, Absorptionpfad, Fenster) verwendet werden. Ein Nachteil des Konzepts ist das relativ große Zellenvolumen und insbesondere das ungünstige Verhältnis von Kammerquerschnitt zu Kammerlänge.

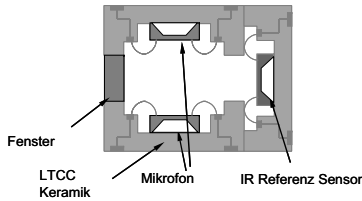


Abbildung 81: Konzepte für den Aufbau eines hybriden photoakustischer Gasedetektors.

Dieses Konzept wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Micro-Hybrid Electronic GmbH in Hermsdorf, Thüringen in zwei unterschiedlichen Ausführungen umgesetzt.

Eine erster Ansatz verwirklicht das in Abbildung 81 entwickelte Konzept direkt (siehe Abbildung 82). Dabei besteht die eigentliche Zelle jedoch nicht aus LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic), sondern aus KOVAR, einer Nickel-Legierung, welche einen an Silizium ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) und LTCC ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist ($5,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Die mikromechanischen Komponenten sind in LTCC-Trägern montiert, die eine elektrische Durchkontaktierung auf die Rückseite aufweisen. Das Fenster besteht aus Silizium mit einer Ar-Antirefleksionsbeschichtung. Die Integration der mikromechanischen Komponenten auf die LTCC Träger und die Montage dieser Träger mit der Zelle und dem Fenster erfolgt über einen Weichlotprozess ($\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$ bzw. $\text{Sn}_5\text{Pb}_{92,5}\text{Ag}_{2,5}$) bei Temperaturen zwischen 221°C und 296°C . Die elektrische Kontaktierung der mikromechanischen Komponenten zur nachgeschalteten Signalerfassung erfolgt über Adapter-Platinen, auf welchen die Vorverstärker und die elektrische Ansteuerung der Komponenten bereits integriert sind. Auch diese Adapter werden über einen Weichlotprozess ($\text{Sn}_{62}\text{Pb}_{36}\text{Ag}_2$, 186°C) mit den LTCC-Trägern verbunden. Die Zelle wird schließlich in einem separaten Prozessschritt mit dem Testgas über eine Öffnung auf der Zellenoberseite befüllt und durch einen Lötdeckel verschlossen.

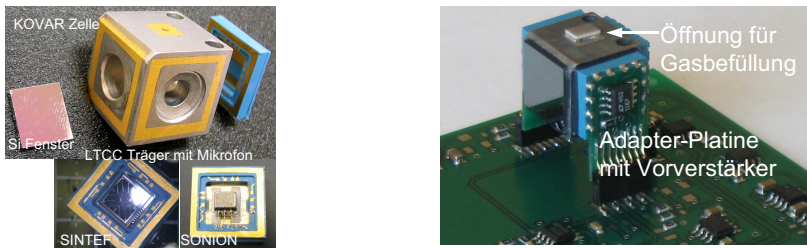


Abbildung 82: Aufbau der KOVAR Zelle.

Links sind die einzelnen Komponenten des Detektors vor der Montage dargestellt. Auf der rechten Seite ist ein vollständiger, gasbefüllter Detektor mit Adapterplatinen und integriert in die Elektronik zur Signalerfassung und –aufbereitung abgebildet. Das Innenvolumen der KOVAR-Zelle ergibt sich aus dem Bohrungsdurchmesser (8mm), der Länge (12mm) und den beiden seitlichen Totvolumina für den Mikrofonanschluss ($\varnothing 8 \times 0,5\text{mm} + \varnothing 4 \times 1,5\text{mm}$).

Die KOVAR-Zellen bieten ein Höchstmaß an Flexibilität, da sie einerseits sowohl mit den piezoresistiven SINTEF-Mikrofonen als auch den Electret-Mikrofonen der Firma SONION bestückt werden können. Die zahlreichen Lötverbindungen erhöhen auf der anderen Seite das Leckagerisiko. Messungen bestätigen eine Leckrate (He) von kleiner $5 \cdot 10^{-8} \text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ein zweiter Ansatz zielt auf eine deutliche Vereinfachung des Aufbau- und Montageprozesses ab, wobei gleichzeitig die Zellengeometrie optimiert wird ($\varnothing 10\text{mm} \times 5\text{mm}$). Hier werden die

sehr kleinen, aber robusten SONION-Mikrofone senkrecht in einen TO-8 Träger gelötet. Der freie Raum in der Mitte des Trägers wird mit einem thermoelektrischen Sensor als optische Referenz bestückt. Der Träger wird mit einer Standard-Kappe mit integriertem Fenster durch Widerstandsschweißen verschlossen. Die Gasbefüllung erfolgt über ein in den TO-8 Träger integriertes Röhrgen, welches durch Krimpen gasdicht verschlossen wird.

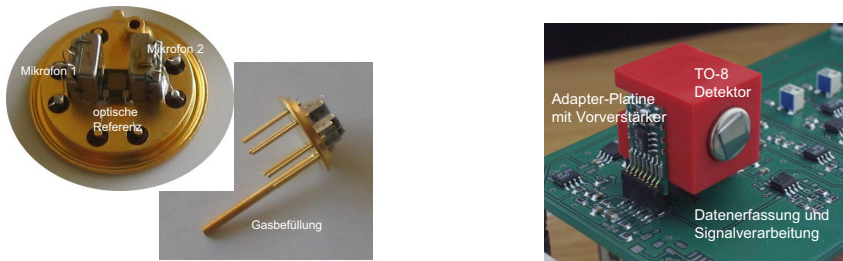


Abbildung 83: Aufbau des TO-8 Detektors.

Links sind die vorintegrierten mikromechanischen Komponenten im TO-8 Träger dargestellt. Rechts ist der vollständig integrierte Detektor inklusive Adapterplatinen bereits auf die Platine zur Signalerfassung und – aufbereitung aufgesteckt. Durch die Verwendung eines Kunststoffgehäuses wird der Detektor geometrisch an den KOVAR-Sensor angepasst, um die gleiche nachgeschaltete Elektronik verwenden zu können.

In diesem Konzept können ausschließlich die kapazitiven SONION-Mikrofone verwendet werden. Die Integration und Gasbefüllung basiert jedoch auf eingeführten Standardprozessen und –maschinen und ermöglicht so eine einfache und preiswerte Überführung in die Serienfertigung.

4.3.1.2 Charakterisierung

Sowohl der KOVAR-Detektor als auch das TO-8 basierte Konzept wurden im Labor charakterisiert. Dabei wurden identische Messzyklen mit den selben Geräten wie für den modularen Versuchsaufbau (siehe Abbildung 26 und Tabelle 10) durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Charakterisierung umfasst die Bestimmung des dynamischen Verhaltens durch Variation der Chopperfrequenz bei einer optischen Pfadlänge von $L_{OP}=60\text{mm}$ (Abbildung 84, links).

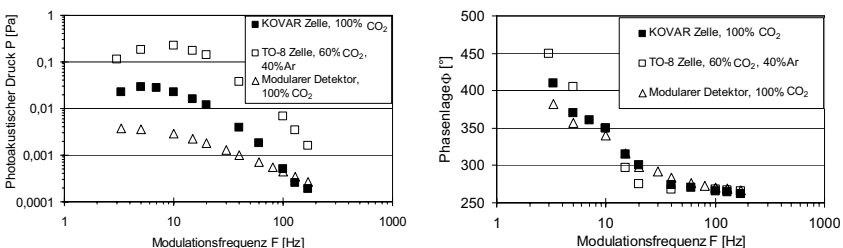


Abbildung 84: Charakterisierung des dynamischen Verhaltens der hybriden PA-Zellen.

Auf der linken Seite ist der gemessene Amplitudengang, auf der rechten Seite die Phasenlage für den KOVAR- und TO-8 Detektor im Vergleich zum modularen Detektor (siehe Abbildung 27, $r_D: 9\text{mm}$, $L_Z: 10\text{mm}$) dargestellt. Die Signaldämpfung entspricht hier nicht dem typischen Tiefpassverhalten erster Ordnung, da die integrierte Elektronik der Hybriddetektoren (aktive Verstärker und Filter) zusätzliche Verzögerungen generiert.

Das dynamische Verhalten der miniaturisierten Zellen weist in Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen (Abbildung 41) das erwartete, verbesserte Verhalten auf. Die optimale Betriebsfrequenz steigt ebenso wie die absolute Amplitude des photoakustischen Druckes mit sinkendem Detektorvolumen, vor allem aber sinkender Länge L_Z , an. Das dynamische Verhalten der Hybriddetektoren zeigt als markantesten Unterschied zu den Messungen mit dem modularen Detektor und den theoretischen Vorhersagen ein Verzögerungsverhalten höherer Ordnung. Dies resultiert aus den Beschränkungen im Messaufbau, die einen Betrieb der Detektoren nur unter Verwendung der auf den Adapter-Platinen integrierten Vorverstärker und Filter ermöglicht. Aus den eingestellten Verstärkungen kann zwar auf den tatsächlichen photoakustischen Druck im Detektor zurück gerechnet werden, doch lässt sich die Beeinflussung des dynamischen Verhaltens nicht kompensieren.

Da die dynamischen Verhältnisse des Messaufbaus denen in Abbildung 36 entsprechen (x_3 : 60mm; r_4 : 4mm), kann die Einstrahlzahl ϕ_{12} nach Gleichung (37) und unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 40 gemäß Abbildung 37 zu $3,2 \cdot 10^{-6}$ bestimmt werden. Daraus lässt sich nach dem in Abbildung 50 und Abbildung 51 beschriebenen Verfahren bei einem Einstrahlverhältnis von 12,5 zum modularen Aufbau mit r_D : 9mm und L_Z : 10mm die Sensitivität S_{PA} bei $F=10\text{Hz}$ für den

- KOVAR-Detektor zu $5 \cdot 10^4$ Pa/W und für den
- TO-8 Detektor zu $1,8 \cdot 10^6$ Pa/W abschätzen.

Daraus kann über die Beziehung $S_D = S_{PA} \cdot S_{MIC}$ die absolute Sensitivität bestimmt werden. Die rauschäquivalente Leistung NEP ergibt sich aus den Messungen unter Verwendung von Gleichung (95), die normierte Detektivität D^* aus dem Detektorquerschnitt und NEP nach Gleichung (96). Diese Kenngrößen sind für die Hybriddetektoren in Tabelle 17 zusammengefasst.

Detektor	Volumen [mm ³]	NEP [W/Hz ^{0,5}]	D^* [cm·Hz ^{0,5} /W]	S_D [V/W]
KOVAR piezoresistives Mikrofon	691	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^8$	2,7
KOVAR kapazitives Mikrofon	691	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^8$	1200
TO-8 kapazitives Mikrofon	252	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^8$	39000

Tabelle 17: Übersicht der charakteristischen Daten für die photoakustischen Hybriddetektoren. Die Werte für S_{MIC} ergeben sich aus Tabelle 16.

Die Messung der Gasempfindlichkeit erfolgte bei einer Modulationsfrequenz der Infrarotquelle von $F=10\text{Hz}$ unter Verwendung der Edelstahlküvette ($L_{OP}=100\text{mm}$) mit CaF_2 Fenstern (Abbildung 84, rechts).

Die gemessenen Ergebnisse bestätigen die hohe Empfindlichkeit der miniaturisierten Zellen, wie sie aus den theoretischen Betrachtungen zu erwarten ist. Daraus resultiert eine hohe Gasensitivität, insbesondere bei Verwendung von Mischgasfüllungen in den TO-8- Hybriddetektoren. Das sehr gute Signal/Rauschverhältnis der hier optimierten Detektorgeometrie in Verbindung mit der hohen Empfindlichkeit der kapazitiven SONION-Mikrofone ermöglicht in den miniaturisierten Detektoren eine bessere Auflösung kleinster Gaskonzentrationen.

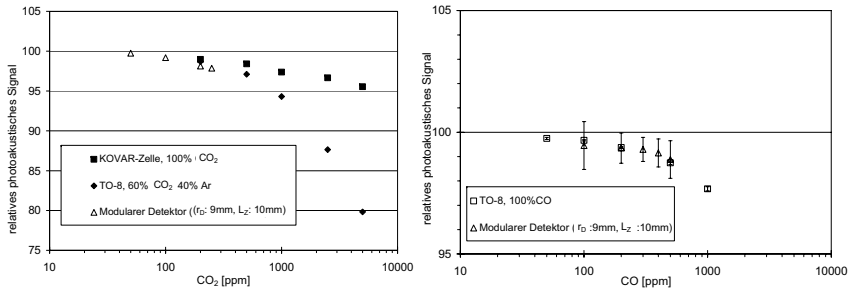


Abbildung 85: Messergebnisse mit den KOVAR und TO-8 Hybriddetektoren im Vergleich zum modularen Detektor.

Der Einsatz von Mischgasen verbessert erwartungsgemäß die Gassensitivität (Darstellung links für CO₂). Das Signal/Rauschverhältnis verbessert sich vor allem auf Grund des höheren photoakustischen Drucks ebenfalls deutlich (Darstellung rechts für CO).

Als Minimum können mit den TO-8 Hybriddetektoren bei optischen Pfadlängen von 100mm Konzentrationen von 50ppm CO₂, 50ppm CO und 100ppm CH₄ nachgewiesen werden (siehe Abbildung 85).

4.3.2 Der mikromechanisch integrierte photoakustische Detektor

4.3.2.1 Konzept und Umsetzung

Das Konzept des mikrosystemtechnisch integrierten photoakustischen Detektors wurde am norwegischen Forschungsinstitut SINTEF (Ferber et. al., [14], [180]) entwickelt und im Rahmen des EU Projektes NetGas in Verbindung mit der hier vorliegenden Arbeit umgesetzt (siehe Abbildung 86).

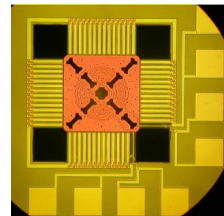
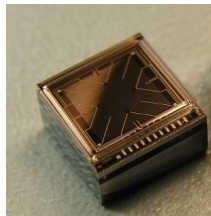
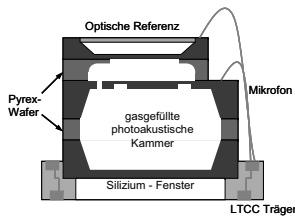


Abbildung 86: Konzept für einen mikrosystemtechnisch hergestellten photoakustischen Detektor [180].

Auf der linken Seite ist der schematische Aufbau dargestellt. In der Mitte ist ein Prototyp bestehend aus dem Silizium-Fenster, dem Mikrofon und beiden Pyrex-Wafern abgebildet. Das Foto rechts zeigt den thermoelektrischen Referenzsensor auf der Vorderseitengeätzten Si₃N₄ / SiO₂-Membran.

Das Mikrofon (Abbildung 77, links) dient hier als Strukturteil. Der Detektor besteht aus mehreren Lagen von strukturierten Silizium- und Pyrex-Wafern, die durch einen anodischen Bondprozess miteinander verbunden werden. Die eigentliche photoakustische Zelle wird aus dem Raum zwischen Siliziumfenster, unterem Pyrex-Wafer und Mikrofon gebildet und reduziert sich auf die Dimension von 5x5x1,5mm. Die kleine Kavität im Pyrex-Wafer auf der Mikrofonoberseite dient dem statischen Druckausgleich bei externen Temperaturschwankungen. Das Mikrofon besteht aus einer Membran (20µm dick) mit einer Ausdünnung (innere

Membran, 3µm dick) und einer zentralen Versteifung. Beide Membranen sind mit je einer Wheatstoneschen Messbrücke aus p-dotierten Siliziumwiderständen ausgerüstet. Diese Konzeption ermöglicht die Auflösung sehr kleiner Drücke über die empfindliche innere Membran, während die äußere Membran und die zentrale Versteifung für eine hohe mechanische Stabilität bis zu Differenzdrücken von 1bar sorgen.

Als optische Referenz dient ein speziell entwickelter thermoelektrischer Sensor, welcher auf einer Si₃N₄/SiO₂ Membran integriert ist. Diese Membran entsteht durch Ätzung des Silizium-Wafers von der Vorderseite mit TMAH [66], [67], [182]. Die komplette Zelle wird in einen LTCC-Träger geklebt, der über Adapter-Platinen mit integrierten Vorverstärkern die Verbindung zur Messelektronik realisiert.

Der wesentliche Vorteil dieses Konzepts besteht in der weiteren Miniaturisierung des Detektors im Vergleich zum hybriden Ansatz und in der Möglichkeit, durch Prozessierung und Integration auf Wafer-Ebene die Kosten in der Massenfertigung noch weiter zu reduzieren. Nachteilig ist neben der Beschränkung auf ein spezialisiertes Mikrofon vor allem der Gasbefüllprozess, der während des anodischen Bondens bei Temperaturen bis zu 400°C und Drücken bis zu 6bar erfolgt. Dadurch können aus Sicherheitsgründen keine explosiven oder giftigen Gase in die photoakustische Zelle befüllt werden, was die Einsatzmöglichkeiten des Detektors einschränkt.

4.3.2.2 Charakterisierung

Auch die mikrosystemtechnisch hergestellten, miniaturisierten photoakustischen Detektoren wurden mit dem gleichen Testaufbau charakterisiert, wie der modulare Detektor und die miniaturisierten Hybriddetektoren (Abbildung 87). Es wurden das dynamische Verhalten und die Gassensitivität untersucht. In diesem Fall konnte das Ausgangssignal des Mikrofans direkt vermessen werden, wodurch wieder das typische und erwartete Verzögerungsverhalten erster Ordnung beobachtet werden kann.

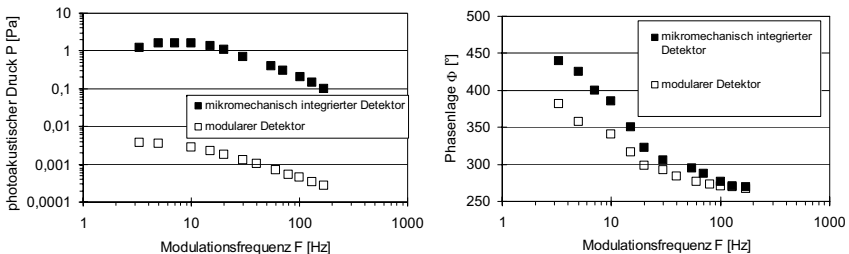


Abbildung 87: Charakterisierung des dynamischen Verhaltens des mikrosystemtechnisch hergestellten photoakustischen Detektors.

Der Amplitudenverlauf (Diagramm links) demonstriert einen deutlich höheren photoakustischen Druck und eine höhere -3dB Grenzfrequenz des miniaturisierten Detektor im Vergleich zum modularen Aufbau. Die verbesserte Dynamik ist auch im Phasenverlauf (Diagramm rechts) deutlich erkennbar.

Der messbare photoakustische Druck ist gemäß Abbildung 87 nicht nur um fast drei Größenordnungen höher, als im modularen Detektor. Er übersteigt auch deutlich das Maximum der hybriden TO-8 Detektoren (Abbildung 84). Dieses Ergebnis resultiert aus der weiteren Verkürzung des Zellenlänge L_z auf 1,5mm. Damit ist das aus den theoretischen Betrachtungen abgeleitete Optimum nahezu erreicht. Eine weitere Reduzierung würde selbst für stark absorbierende Gase keine ausreichende Absorptionsstrecke zur Verfügung stellen. Weiterhin würden die Wandverluste als dominierender Effekt den photoakustischen Druck dämpfen. Die –

3dB Grenzfrequenz, welche für den modularen Detektor bei 12Hz liegt, erreicht für die mikrosystemtechnische Lösung 25Hz.

Die Sensitivität S_{PA} kann mit dem gleichen Modell nach Abbildung 50 und Abbildung 51 abgeschätzt werden, wie das auch schon für die Hybriddetektoren getan wurde. Aus den identischen optischen Verhältnissen resultiert das gleiche Einstrahlverhältnis von 12,5 und aufgrund des höheren photoakustischen Druckes ein Wert von $S_{PA}=5 \cdot 10^7 \text{ Pa/W}$. Trotz dieses sehr hohen Wertes für S_{PA} sind die rauschäquivalente Leistung NEP und Detektivität D^* nicht wesentlich besser, als für die TO-8 Hybriddetektoren. Sie ergeben sich für eine Modulationsfrequenz $F=10\text{Hz}$ zu:

- Volumen: $37,5\text{mm}^3$
- NEP: $5,6 \cdot 10^{-10} \text{ W/Hz}^{0,5}$
- D^* : $8,9 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0,5} / \text{W}$
- S_D : 2750 V/W

Ursache hierfür ist das mit der Miniaturisierung anwachsende thermische Rauschen gemäß Gleichung (85) bzw. (86) und Abbildung 25. Damit ist offensichtlich ein geometrisches Optimum für die Miniaturisierung photoakustischer Detektoren erreicht.

Die sehr hohe Empfindlichkeit der mikrosystemtechnisch hergestellten Detektoren führt auch zu einer guten Gassensitivität. Obwohl keine Mischgase verwendet werden, ist für den mikromechanischen Detektor eine stärkere relative Signaländerung zu beobachten, als für den modularen Detektor mit Reingasfüllung (Abbildung 88). Hier wirkt sich die geringe Zellenlänge L_z offensichtlich als optischer Filter aus, was gemäß den theoretischen Untersuchungen zu einer höheren relativen Gassensitivität führt (vergleiche Abbildung 55).

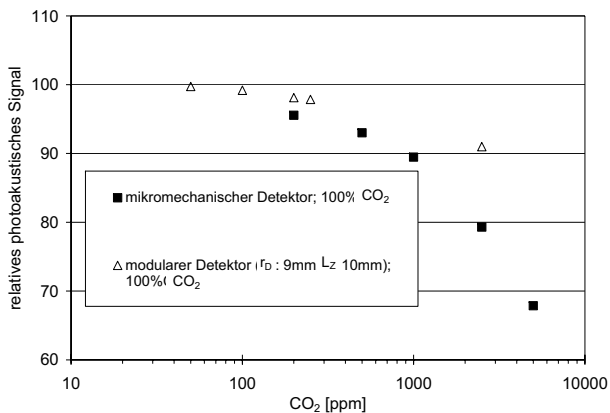


Abbildung 88: Messung der Gassensitivität für den miniaturisierten, mikromechanische photoakustischen Gasdetektor im Vergleich zum modularen Detektor.

Mit dem mikromechanisch hergestellten Detektor können bei einer optischen Pfadlänge von 100mm minimale Gaskonzentrationen von 20ppm CO_2 aufgelöst werden.

4.3.3 Querempfindlichkeiten zu Luftfeuchtigkeit und Störgasen

Die hohe Gasempfindlichkeit der miniaturisierten Detektoren macht sie für viele Anwendungen sehr interessant. Eine Grenze ergibt sich in der Praxis zumeist aus den Umgebungsbedingungen, vor allem der variierenden Luftfeuchtigkeit, und potentiellen Störgasen. Die Labor-

untersuchungen mit dem modularen Detektor haben bereits gezeigt, dass die Selektivität des hier vorgestellten photoakustischen Sensorkonzepts vergleichbar zu anderen infrarot-optischen Detektoren sehr gut ist (siehe Abbildung 57). Wenn es um die Auflösung sehr geringer Gaskonzentrationen geht, kann jedoch auch eine kleine Querempfindlichkeit störend wirken.

Es wurde deshalb die Querempfindlichkeit sowohl der hybriden als auch der mikrosystemtechnisch hergestellten Detektoren untersucht und mit den Ergebnissen des modularen Detekters verglichen.

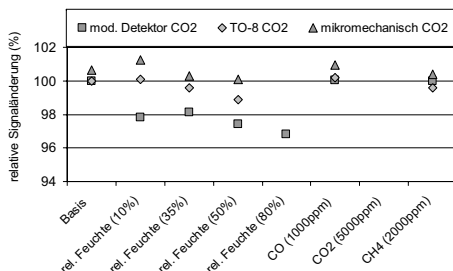


Abbildung 89: Vergleich der Querempfindlichkeit von modularem und miniaturisierten photoakustischen Detektoren.

Gemäß Abbildung 56 und Abbildung 57 resultiert eine markante Querempfindlichkeit von CO₂ zu Wasser (Luftfeuchte) aus dem gemeinsamen Absorptionsbereich bei 2,6–2,8µm. Die aus der Miniaturisierung der Detektorlänge resultierende Filterwirkung führt zu einer nachweislichen Reduzierung dieses Effekts.

Dabei wird gezeigt, dass die Miniaturisierung der Detektorlänge zu einer erkennbaren Reduzierung der Querempfindlichkeiten führt. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen und kann auf die effektive Filterwirkung des geometrischen Effekts zurückgeführt werden, welcher den Einfluss schwächerer Absorptionsgebiete reduziert. Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch durch die Verwendung von Mischgasen erzielen. Dabei ist das Gas und das Mischungsverhältnis so zu wählen, dass die Amplitude des photoakustischen Signals weitgehend erhalten bleibt. Für die Querempfindlichkeit zwischen CO und CO₂ bei 4,8–5µm konnte mit diesen Methoden nur geringe Verbesserung erzielt werden. Ursächlich hierfür ist das Zusammentreffen starker Absorptionsgebiete beider Gase. Eine Lösung des Problems wäre über einen Kompensationsansatz mit zwei Detektoren denkbar.

4.3.4 Das integrierte Sensorkonzept

4.3.4.1 Konzept und Realisierung

Die bisher präsentierten Resultate bezüglich der Sensitivität, Selektivität und Gasempfindlichkeit miniaturisierter photoakustischer Gasdetektoren bieten die Möglichkeit, relativ kleine und einfache, aber dennoch empfindliche Sensorsysteme zu entwickeln. Dieser Ansatz wird zusätzlich durch den Trend zu preiswerten aber leistungsfähigen Mikroprozessoren motiviert. Daraus wird ein integriertes Konzept abgeleitet, welches die

- Ansteuerung und Regelung der Mikrokomponenten,
- Digitalisierung der analogen Ein- und Ausgangssignale,
- Auswertung und Klassifizierung der Messwerte und
- Bereitstellung kalibrierter Gasmesssignale an standardisierten digitalen Schnittstellen

ermöglicht. Dieses Konzept ist so modular gestaltet, dass es den Austausch photoakustischer Detektoren unterschiedlichen Typs und beliebiger Gasbefüllung ermöglicht. Die Verwendung einer standardisierten digitalen Schnittstelle für den Datenaustausch ermöglicht weiterhin eine einfache Vernetzung mehrerer photoakustischer Sensoren untereinander sowie die Einbindung in komplexere Netzwerkarchitekturen mit anderen Sensoren und Aktuatoren. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Sensors ist in Abbildung 90 dargestellt.

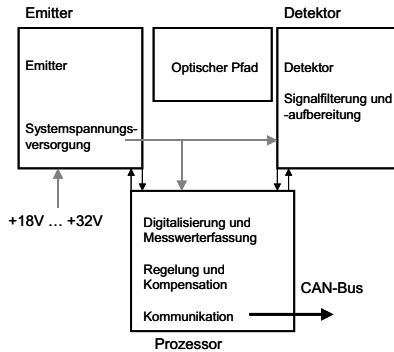


Abbildung 90: Konzept des integrierten photoakustischen Gassensors mit standardisierter Schnittstelle.

Das in Abbildung 90 dargestellte Konzept wird direkt umgesetzt. Jeder funktionale Block ist als separate Platine realisiert. Dies ermöglicht einen einfachen Austausch und die Adaption einzelner Grundfunktionen.

Die Ansteuerung des Emitters und die Messung der charakteristischen Betriebsgrößen (Spannung, Strom, Membrantemperatur und Referenzwiderstände) erfolgt auf der Emitter-Platine, welche auch die Aufbereitung der Versorgungsspannung (+18V bis +32V Gleichspannung) für alle Platinen übernimmt. Um neben den niederohmigen Platin-Heizerstrukturen auch hochohmige Zinnoxid-Heizer verwenden zu können und außerdem die Elektromigration der Pt-Heizer bei höheren Betriebstemperaturen zu limitieren, wurde eine spezielle Frequenzmodulation und Ansteuerfunktion für den Emitter entwickelt und als analoge Schaltung realisiert. Alle gemessenen Kenngrößen werden auf TTL-Standard (0 ... 5V Gleichspannung) konditioniert und an die Prozessorplatine übertragen.

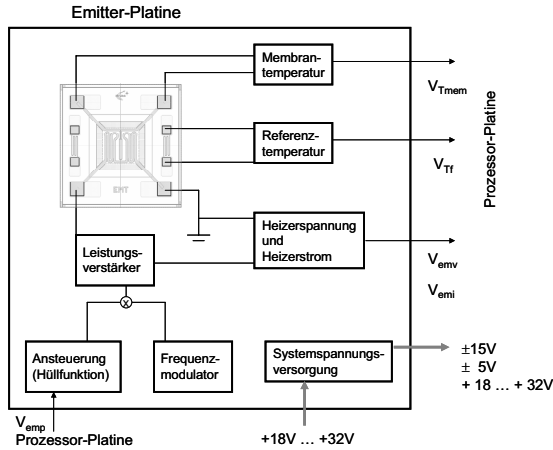


Abbildung 91: Schematischer Aufbau der Emittier-Platine.

Um eine hohe Genauigkeit der Messergebnisse zu garantieren, werden Umwelteinflüsse wie Schwankungen der Umgebungstemperatur und Luftfeuchte gemessen und kompensiert. Dabei erweist sich das weitgehend lineare Temperaturverhalten des Infrarotemitters [165], des photoakustischen Effekts (Abbildung 61) und der Mikrofone [14], [178], [180] als vorteilhaft. Die am stärksten beanspruchte Komponente des Sensors ist der bei 1000K mit 10Hz modulierte Infrarotemitter. Eine Veränderung der Emittiercharakteristik aufgrund einer degradierenden Heizerstruktur oder Membranoberfläche kann durch die integrierte Membrantemperaturmessung und den optischen Referenzsensor innerhalb des photoakustischen Detektors erkannt werden (siehe Abbildung 94). Ein überlagerter Regelkreis, implementiert auf der Prozessorplatine, ermöglicht die temporäre Kompensation solcher Effekte und eine Kommunikation dieses Fehlers über die standardisierte Schnittstelle. Dies versetzt den Anwender in die Position, geeignete Reparaturmaßnahmen einzuleiten, während der Sensor weiterhin aktiv ist. Die Erfassung und Aufbereitung der Signale des photoakustischen Detektors erfolgt auf der Detektorplatine. Dabei ist jeder Detektor mit individuell auf das jeweils verwendete Mikrofon bzw. den optischen Referenzdetektor abgestimmten Vorverstärkern ausgerüstet, um durch eine Vorkonditionierung der Messsignale die Empfindlichkeit gegen eingestreute Störungen zu minimieren. Außerdem resultiert hieraus eine einheitliche elektronische Schnittstelle zwischen den unterschiedlichen photoakustischen Detektortypen und der Messwerterfassung. Auf der Detektorplatine werden die erfassten Signale gefiltert und auf TTL-Niveau verstärkt, um so konditioniert zur Prozessorplatine übertragen zu werden. Eine schematische Übersicht der Funktionen der Detektorplatine ist in Abbildung 92 dargestellt.

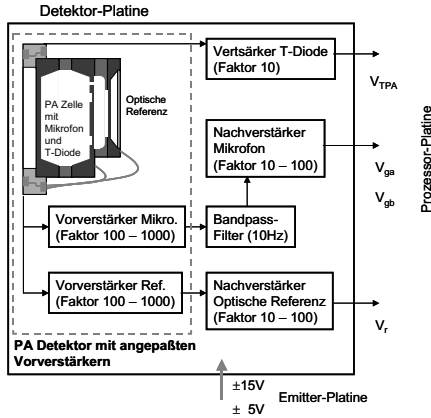


Abbildung 92: Schematischer Aufbau der Detektorplatine des integrierten photoakustischen Gassensors.

Die Prozessorplatine erfasst über einen 12Bit Analog/Digitalwandler die Messwerte von der Emittier- und Detektor-Platine. Der Mikroprozessor vom Typ Pic 18F452 berechnet aus der Amplitudenvariation des photoakustischen Drucks die Gaskonzentration im Absorptionspfad. Zu diesem Zweck wird die Funktion des Messsignals durch vierundsechzig Messpunkte erfasst und mit einer synthetischen Sinus-Referenzfunktion multipliziert, deren Frequenz gleich der Modulationsfrequenz des Emittiers ist und die zeitlich auf das Maximum der Messwertfunktion synchronisiert wird. Diese Operation führt zu einer effektiven Filterung von Störsignalen und Gleichanteilen nach dem Prinzip des phasensensitiven Gleichrichters [146]. Das so gewonnene Signal wird über vierundsechzig Perioden gemittelt. Dieser gefilterte Messwert wird schließlich über lineare Kompensationsfunktionen auf die bei Standardbedingungen (T_0 , p_0) und –luftfeuchte (60% relativ) erfasste Kalibrierfunktion abgeglichen. Bei einer Modulationsfrequenz von 10Hz kann auf diese Weise eine zuverlässige Gasmessung und –warnung innerhalb von zehn Sekunden erfolgen. Das Konzept der Prozessorplatine ist schematisch in Abbildung 93 dargestellt.

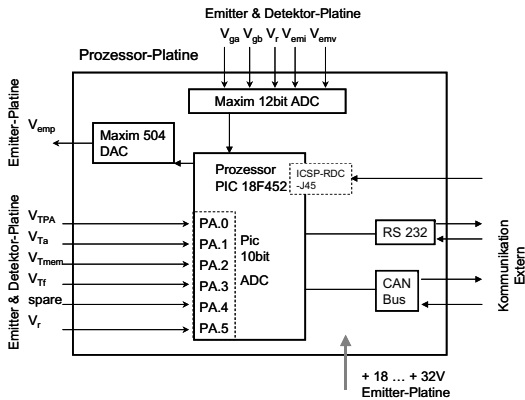


Abbildung 93: Schematischer Aufbau der Prozessorplatine.

Der Mikroprozessor regelt ebenfalls den Infrarotemitter (siehe Abbildung 94).

Die Ansteuerfunktion, welche letztlich die Betriebsspannung des Emitters definiert, ist bezüglich ihres zeitlichen Verlaufs fest implementiert. Ihre maximale Amplitude wird durch den Mikroprozessor in Abhängigkeit mehrerer Regelparameter angepasst. Die Ansteuerfunktion ist so optimiert, dass extreme Einschaltvorgänge, die zu hohen, lebensdauerbegrenzenden Stromspitzen führen, vermieden werden.

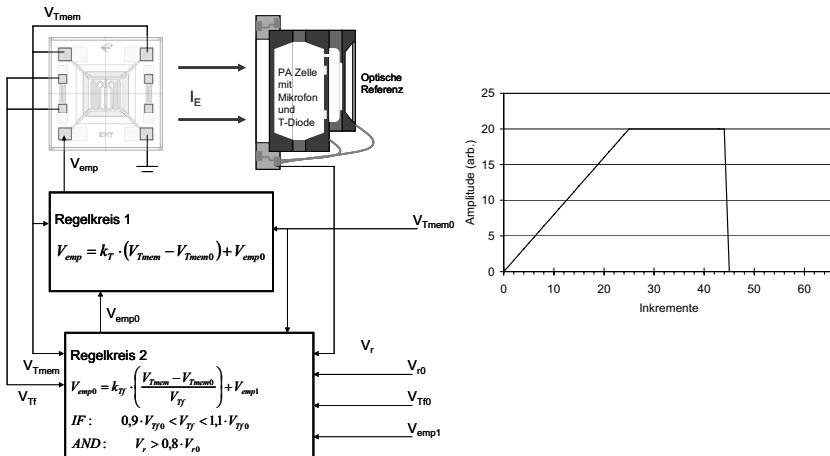


Abbildung 94: Regelkonzept für den Infrarotemitter innerhalb des integrierten photoakustischen Gassensorkonzepts.

Links sind das Prinzip und die Regelfunktionen abgebildet. +Auf der rechten Seite ist die optimierte Ansteuerfunktion dargestellt.

Eine erste Regelschleife berechnet aus der gemessenen Temperatur der Emittiermembran V_{Tmem} und dem Sollwert V_{Tmem0} über eine lineare Funktion die Regelabweichung und variiert die Amplitude der Ansteuerfunktion V_{emp} bei jedem achten Heizzyklus dementsprechend. Ein zweiter Regelkreis erfasst das Widerstandsverhältnis zwischen Membrantempersensor und Referenzsensor V_{TF} zwischen zwei Heizzyklen. Dieser Regelkreis nutzt weiterhin das Messsignal des optischen Referenzsensors (V_r) im photoakustischen Detektor und die Messung der Umgebungstemperatur ($V_{T\alpha}$). Eine Degradation des Emitters wird erkannt, wenn sich das Widerstandsverhältnis über vierundsechzig Zyklen kontinuierlich ändert, obwohl die Umgebungstemperatur konstant bleibt, und gleichzeitig das Messsignal des optischen Referenzsensors sinkt. Ändert sich nur das Signal der optischen Referenz, so liegt eine Kontamination des optischen Pfades vor. In beiden Fällen wird der Gleichanteil der linearen Temperaturregelfunktion des Emitters erhöht, um die optischen Verluste zu kompensieren. Gleichzeitig wird über die Standardschnittstelle der Nutzer informiert. Ändert sich nur das Widerstandsverhältnis, ohne das sich die Umgebungstemperatur oder das optische Referenzsignal ändern, so liegt eine Degradation des Referenzwiderstandes vor. In diesem Fall wird nur der Nutzer informiert. Ein 10Bit Digital/Analogwandler bereitet die vom Mikroprozessor generierte Ansteuerfunktion für die Emittierplatte auf.

Das Sensorkonzept zeigt in der Praxis ein stabiles und zuverlässiges Verhalten, wie im folgenden Abschnitt demonstriert wird.

4.3.4.2 Charakterisierung

Der integrierte Gassensor ist modular aus funktionsorientierten Platinen aufgebaut. Der optische Pfad ist einfach ausgelegt und 12cm lang. Emittor und Detektoren sind steckbar und können so leicht ausgetauscht werden. Als Kommunikationsschnittstellen stehen ein CAN-Bus für die Netzwerkintegration und eine schnellere RS 232 Schnittstelle für die direkte Verbindung mit einem zentralen Rechner zur Verfügung. Ein separater externer SPI Anschluss wird für die Programmierung des Prozessors verwendet. Ein nach diesem Konzept aufgebauter Gassensor ist in Abbildung 95 dargestellt.

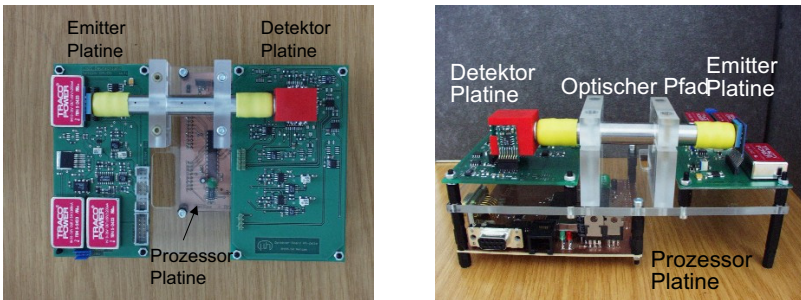


Abbildung 95: Darstellung des integrierten photoakustischen Gassensors. Die äußeren Abmessungen betragen 200 x 140 x 80 mm.

Der analoge Signalfluss des hier vorgestellten Gassensors ist in Abbildung 96 dargestellt. Die Überlagerung der Ansteuerfunktion V_{emp} des Prozessors mit einer hochfrequenten Wechselspannung reduziert hier insbesondere für Emittor mit metallischen Heizerstrukturen das Problem der Elektromigration (siehe Kapitel 4.2.1.3). Außerdem werden Stromüberhöhungen, die bei plötzlichen Spannungsänderungen oftmals auftreten, vermieden. Schließlich ergibt sich aus der Form der Ansteuerfunktion, der gewählten Modulationsfrequenz von 10Hz und der thermischen Trägheit des Emittors und Detektors eine effektive Sinus-Modulation des photoakustischen Druckes P , was am Amplitudenverlauf des gemessenen photoakustischen Signals V_g deutlich wird. Ein solcher Signalverlauf ergibt in Kombination mit der synthetischen Sinus-Referenzfunktion ein besonders günstiges Signal/Rauschverhältnis für die phasensensitive Gleichrichtung der Signalerfassung und Auswertung im Prozessor.

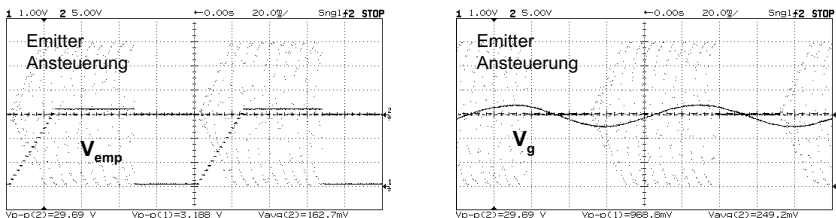


Abbildung 96: Ansteuerung des IR Emittors.

Auf der linken Seite wurde die Ansteuerfunktion V_{emp} (0 – 3V, 10Hz) des Prozessors und die Überlagerung mit einer hochfrequenten Wechselspannung ($\pm 5V$, 1,5 kHz) am Leistungsverstärker gemessen (10Hz Hüllfunktion mit $\pm 15V$, 1,5kHz Amplitude). Rechts ist das resultierende photoakustische Signal V_g im Vergleich zu dieser Emittoransteuerung dargestellt. Das photoakustische Signal entspricht in guter Näherung einer Sinusfunktion.

Das spezielle Betriebskonzept des Infrarot-Emitters führt zu einer zuverlässigen und auch bei hohen Betriebstemperaturen sehr stabilen Emission (Abbildung 97). Die linearen Regelalgorithmen (siehe Abbildung 94), welche sich theoretisch für das Langzeit- und Temperaturverhalten ergeben, können ebenfalls messtechnisch bestätigt werden. Es eröffnet sich somit die Möglichkeit, den Emitter vollständig zu überwachen und Umwelt- sowie Alterungseffekte zu kompensieren.

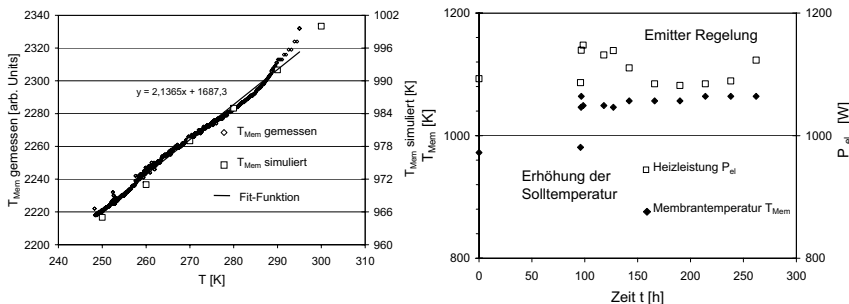


Abbildung 97: Implementierung der Emitter-Regelung.

Deutlich ist die lineare Abhängigkeit der Emittermembran-Temperatur T_{Mem} von der Umgebungstemperatur T_{Env} zu erkennen (links). Dieses Verhalten kann über das in Abbildung 94 beschriebene Regelkonzept kompensiert werden (rechts).

Durch diese Kontrolle und die Kompensation von Randbedingungen und Umwelteinflüssen wird das photoakustische Signal sehr stabil und rauscharm gehalten. In Verbindung mit dem sehr empfindlichen Datenerfassungssystem, basierend auf dem Prinzip der phasensensitiven Gleichrichtung, kann so eine sehr gute Gassensitivität erreicht werden (siehe Abbildung 98).

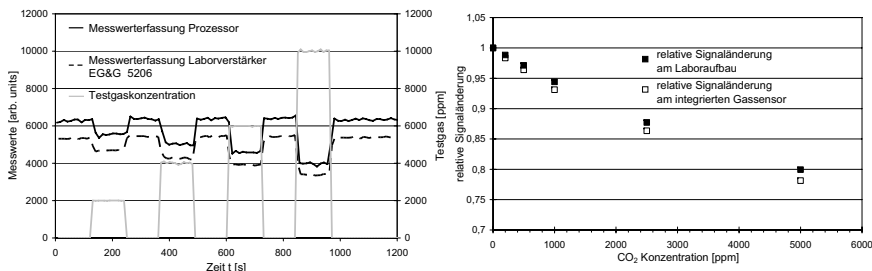


Abbildung 98: Vergleich der Empfindlichkeit der Messdatenerfassung des integrierten Gassensors mit kommerziellen Laborgeräten.

Für die Messung wurde der optische Aufbau des integrierten Sensors verwendet, ebenso wie der oben beschriebene miniaturisierte Emitter und eine TO-8 Zelle mit CO_2/Ar Füllung. Der kommerzielle Laborverstärker wurde parallel mit den Vorverstärkern der photoakustischen Zelle verschaltet und die Gasmessung somit gleichzeitig mit beiden Messdatenerfassungssystemen durchgeführt. Der direkte Vergleich (siehe Auswertung rechts) belegt die vergleichbar gute Qualität der Messwertverarbeitung des integrierten Gassensors und des Labormessgeräts.

Die hohe Qualität der Messdatenerfassung, die gute Empfindlichkeit der photoakustischen Detektoren und die optimierte Ansteuerung und Kontrolle des miniaturisierten mikromechanischen Emitters führen zu einem sehr leistungsfähigen integrierten Gassensor. Der Vergleich der mit dem makroskopischen Laboraufbau (gemäß Abbildung 26) durchgeführten Charaktere-

risierung der photoakustischen Zellen mit den Messergebnissen des integrierten Sensors zeigen, dass die Empfindlichkeit der Detektoren vollständig genutzt werden kann (siehe Tabelle 18).

Detektor / Gasfüllung	Absoluter photoakust. Druck [mPa]		Gassensitivität [ppm]	
	Labora Aufbau	Integrierter Sensor	Labora Aufbau	Integrierter Sensor
TO-8 / 40% CO ₂ , 60% Ar	185 ± 1	52 ± 1	50 ± 2	50 ± 5
TO-8 / 40% CH ₄ , 60% Ar	180 ± 1	47 ± 1	100 ± 4	100 ± 10
TO-8 / 40% CO, 60% Ar	360 ± 1 ⁶	242 ± 1	50 ± 5	50 ± 10
Mikrom. Detektor / 100% CO ₂	1600 ± 1	440 ± 1	20 ± 1	20 ± 5

Tabelle 18: Vergleich der Gassensitivität des integrierten Gassensors mit den auf dem Laboraufbau durchgeführten Charakterisierungsmessungen der photoakustischen Zellen.

Dieses Ergebnis ist besonders bemerkenswert, da der einfache optische Aufbau und die im Vergleich zum Laborschwarzstrahler sehr viel kleinere optische Leistung des miniaturisierten mikromechanischen Emitters zu einem geringeren absoluten photoakustischen Druck und somit einem schlechteren Signal/Rauschverhältnis führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit neue, miniaturisierte und optimierte photoakustische Detektoren erforscht und ein leistungsfähiges Sensorkonzept zu ihrer Nutzung realisiert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde ein umfassender Überblick über den photoakustischen Effekt in nichtresonanten Gasdetektoren gegeben und in einen Zusammenhang mit anderen infraroten Gassensorprinzipien gestellt (Kapitel 1). Als Schwerpunkte wurden existierende photoakustische und photothermale Systeme sowie typische thermische Infrarotgasdetektoren betrachtet, da sie prinzipbedingt unmittelbar mit dem in dieser Arbeit untersuchten Konzept konkurrieren.

In der theoretischen Herleitung in Kapitel 2 wurden alle wichtigen Parameter in einem mathematischen Modell im Zeit- und Frequenzbereich erfaßt. Die Äquivalenz zur gängigen Theorie nach Kreuzer [82] und Rosengreen [84] sowie neueren Arbeiten von Ferber [85] und Firebaugh [141] konnte gezeigt werden. In Erweiterung zu diesen Modellen wurden jedoch typische Einflussfaktoren wie die Modulationsfrequenz und Geometrie dynamisch betrachtet. Zusätzlich wurde die Auswirkung weiterer Parameter wie Fülldruck, Umgebungstemperatur und spektrale Bandbreite der infraroten Strahlung berücksichtigt. In diesem Zusammenhang wurde in den theoretischen Betrachtungen ein umfangreiches molekulares Absorptionsmodell berücksichtigt, welches auch die Simulation von Querempfindlichkeiten ermöglicht. Ein Novum stellt die detaillierte Untersuchung des Verhaltens von Mischgasen dar.

Zur Verifizierung der theoretischen Betrachtungen wurde der in Kapitel 3 beschriebene modulare photoakustische Gasdetektor konzipiert und realisiert. Er ermöglicht die explizite Untersuchung des Geometrieinflusses, des Fülldruckes, der Gaszusammensetzung und der Um-

⁶ Bei dieser Messung wurde der Blendendurchmesser des Schwarzkörper-Strahlers von 22,2mm auf 6,5mm reduziert, da sonst die Vorverstärker des Mikrofans übersteuert wurden.

gebungstemperatur. Es konnte eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen Betrachtungen und Messungen gezeigt werden. Aus diesen Untersuchungen ergeben sich für einen idealen nichtresonanten photoakustischen Gasdetektor die Forderungen nach

- geringer Detektorlänge,
- zum Emitter ähnlicher Querschnittsfläche,
- einem atmosphärischen Fülldruck.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die bei anderen infraroten Gasdetektoren übliche explizite Verwendung optischer Filter zur Eingrenzung der spektralen Bandbreite bei dem hier präsentierten Prinzip nicht notwendig ist. Die Verwendung der Gasbefüllung als spektraler Filter führt zu einer vergleichbar guten Selektivität und Sensitivität. Über die Detektorlänge und die Zusammensetzung des Füllgases kann darüber hinaus der Einfluss schwächerer molekularer Absorptionsbereiche reduziert werden, was effektiv zu einer zusätzlichen spektralen Filterung führt.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden in Kapitel 4 Konzepte für optimierte, miniaturisierte photoakustische Gasdetektoren entwickelt und ihre technologische Umsetzung und Charakterisierung beschrieben. Dabei bestätigen sich die in Kapitel 3 als wesentlich herausgearbeiteten Parameter. Die erzielten Sensitivitäten und Gasempfindlichkeiten sowie das dynamische Verhalten der realisierten Prototypen erreichen und übertreffen die Kennwerte der besten gegenwärtig verfügbaren thermischen Infrarotdetektoren.

Aus den Betrachtungen zum Einfluss von Umweltfaktoren, insbesondere der Umgebungstemperatur, der Kontamination des optischen Pfades und Alterungseffekten wurde außerdem in Kapitel 4 ein integriertes Gassensorkonzept entworfen, umgesetzt und charakterisiert. Dabei wurden ausschließlich mikromechanische Komponenten verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die hohe Leistungsfähigkeit der photoakustischen Detektoren in Verbindung mit neuartigen Emittlern und optimierten Betriebs-, Regel- und Messmethoden zu äußerst empfindlichen und dennoch einfachen, kleinen und preiswerten Gassensoren führt.

5.2 Einordnung zu anderen Gassensoren

5.2.1 Vergleich zu existierenden photoakustischen Detektoren

Die in dieser Arbeit entwickelten Detektoren, ebenso wie der integrierte Gassensor weisen eine sehr gute Leistungscharakteristik auf. Ein Vergleich mit den in Tabelle 1 aufgeführten, in der Literatur beschriebenen photoakustischen Systemen zeigt, dass die Gasempfindlichkeit für CO_2 und CH_4 vergleichbar bzw. besser ist, als bei typischen nichtresonanten Sensoren mit Planckschen Strahlungsquellen und Spektrometern. Das hier vorgestellte, miniaturisierte Sensorkonzept ist dabei vergleichsweise einfach und somit insbesondere für mobile und dezentrale Anwendungen interessant.

Ein weiterer Vorteil besteht im Aufbau des Detektors selbst. Sowohl das hybride TO-8 Konzept als auch die mikromechanische Siliziumzelle eignen sich für eine preiswerte Massenfertigung. Damit werden photoakustische Detektoren erstmals marktfähig und können in direkte Konkurrenz zu anderen, vorrangig thermischen Infrarotsensoren treten.

5.2.2 Vergleich zu anderen infraroten Gassensoren

Betrachtet man die Detektivität D^* für verschiedene Infrarotdetektoren (siehe Abbildung 4), so erreichen die hier vorgestellten photoakustischen Detektoren mit $8,3 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0,5} / \text{W}$ für die TO-8 Hybridzelle und $5,6 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0,5} / \text{W}$ für den mikromechanischen Siliziumdetektor einen guten Platz im Mittelfeld. Im Vergleich zu anderen thermischen Detektoren werden sogar außergewöhnlich hohe Detektivitäten erreicht. Die Ursache hierfür ist die sehr geringe

rauschäquivalente Leistung bei vergleichsweise großer Detektorfläche. Ein ähnliches Ergebnis wird bei der Sensitivität erzielt (siehe auch Tabelle 2). Daraus resultiert eine hohe Gasdetektivität, selbst im Vergleich zu kommerziellen spektroskopischen Systemen (Vergleiche Tabelle 3). Die Charakteristiken der in dieser Arbeit entwickelten photoakustischen Detektoren, integriert in den oben vorgestellten Gassensor werden zusammenfassend in Tabelle 19 mit typischen thermischen Infrarotdetektoren und darauf basierenden Sensorsystemen aus Tabelle 2 und Tabelle 3 verglichen.

Detektor	NEP [W/Hz ^{0.5}]	D* [cm·Hz ^{0.5} /W]	S _D [V/W]	Gassensitivität [ppm] ⁷
KOVAR, piezoresistives Mikrofon	4,7·10 ⁻⁹	1,5·10 ⁸	2,7	200 CO ₂
KOVAR, kapazitives Mikrofon	4,7·10 ⁻⁹	1,5·10 ⁸	1200	100 CO ₂
TO-8, kapazitives Mikrofon	8,5·10 ⁻¹⁰	8,3·10 ⁸	39000	50 CO ₂ 50 CO 100 CH ₄
Mikromechanisch piezoresistives Mikrofon	5,6·10 ⁻¹⁰	8,9·10 ⁸	2750	20 CO ₂
PZT-Zeile, 50cm Pfad; [58], [151]	3,5·10 ⁻¹⁰ (10Hz, 1W)	1·10 ⁸ (10Hz, 1W)	250	3 CO ₂ 40 CO
Perkin Elmer TPS 534, 5cm Pfad; [152]	1,5·10 ⁻⁹ (10Hz, 1W)	8·10 ⁷ (10Hz, 1W)	20	100 CO ₂
PemTech NDIR Sensor, 10 cm Pfad; [153], [155], [156]	6·10 ⁻¹⁰ (10Hz, 1W)	3·10 ⁸ (10Hz, 1W)	19	50 CO ₂ 400 CH ₄

Tabelle 19: Zusammenfassung und Vergleich der hier entwickelten photoakustischen Gasdetektoren mit anderen kommerziellen thermischen Detektoren.

Die wesentliche Ursache für die sehr gute Empfindlichkeit der photoakustischen im Vergleich zu anderen thermischen Detektoren ergibt sich aus der relativen Unabhängigkeit der optimierbaren Parameter. Nach den Gleichungen (93) und (94) sinkt die rauschäquivalente Leistung NEP mit dem Volumen V_C des Detektors. Gleichzeitig steigt jedoch die Sensitivität S_{PA} (Gleichung (92)). Da die Fläche des Detektors gemäß Gleichung (37) und Abbildung 73 durch den optischen Aufbau des Gassensors definiert wird, verbleibt als nutzbarer Optimierungsparameter die Detektorlänge L_{Zeff} , begrenzt durch Verluste an den Zellenwänden (siehe Gleichungen (74) bis (78) und Abbildung 34). Unabhängig davon kann die Zusammensetzung des Füllgases variiert werden, wodurch die Exstinktion α_e^1 (Gleichung (76)) und damit die Energiedichte einerseits und das Relaxationsverhalten (siehe Tabelle 14 und Abbildung 71) andererseits beeinflusst werden. Auch hier erweist sich eine geringe Detektorlänge aufgrund des Lambert-Beer Gesetzes (Gleichung (39)) als vorteilhaft. Der dritte unabhängige Parameter ist schließlich das Mikrofon, dessen Aufbau und Funktionsweise bei gegebenen Dimensionen zu sehr unterschiedlichen Empfindlichkeiten führt (siehe Tabelle 16).

Im Gegensatz dazu werden Thermoelemente und pyroelektrische Detektoren bei gegebener Dimensionierung in ihrer Sensitivität durch die Eigenschaften der verwendeten Materialien definiert (siehe Gleichungen (1) bis (5)) und sind daher kaum optimierbar.

⁷ Für die photoakustischen Detektoren werden die Ergebnisse des integrierten Gassensors mit 10cm optischem Pfad verwendet. Für die kommerziellen Detektoren stammen die Daten aus Tabelle 3.

5.3 Ausblick und weitere Entwicklung

Die Unabhängigkeit der Optimierungsparameter für photoakustische Detektoren eröffnet interessante Möglichkeiten für ihre weitere Entwicklung. Eine weitere Reduzierung der geometrischen Dimensionen unter die Abmessungen des mikrosystemtechnisch hergestellten Detektors (siehe Abbildung 86) erscheint nicht sinnvoll, da bei typischen Modulationsfrequenzen von $F=10\text{--}50\text{Hz}$

- Wandverluste gemäß Gleichung (78),
- Minimale Absorptionslängen gemäß Gleichung (44) und Abbildung 46,
- die optischen Verhältnisse nach Gleichung (37) und Abbildung 73 und
- minimale Dimensionen des Mikrofans nach Tabelle 16

hier begrenzend wirken. Eine interessante Alternative kann die Verwendung von Puffergasen und Gasgemischen sein. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen implizieren, dass durch die Manipulation des intramolekularen Vibrations–Vibrations Energietransfers das Verhältnis von Vibrations–Translations Zeitkonstanten τ_{VT} und mittlerer Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_e deutlich verändert werden kann (siehe Gleichungen (98) und (99) und Tabelle 14). Daraus resultiert eine nichtlineare Änderung der Transformationseffizienz der durch das Füllgas absorbierten infraroten Strahlung in thermische Energie (siehe Abbildung 70). Dieser Effekt kann genutzt werden, um einerseits eine Eingrenzung der spektralen Bandbreite zu bewirken und die Sensitivität des Detektors zu verbessern (Abbildung 72), und andererseits dabei das photoakustische Messsignal zu stabilisieren (siehe Abbildung 71). Das hier verwendete Modell zur Beschreibung dieses Effekts ist allerdings stark vereinfacht (Gleichungen (67) bis (70) und (98), (99)), da es von singulären Zeitkonstanten ausgeht. Eine tiefere Untersuchung unter Berücksichtigung individueller Zustandsgrößen für einzelne Anregungszustände bietet zukünftig die Möglichkeit eines besseren Verständnisses und einer detaillierten Optimierung der Gaszusammensetzung.

Der dritte unabhängige Parameter für eine zukünftige Optimierung ist das Mikrofon. Die Übersicht in Tabelle 16 fasst alle für einen mikromechanisch aufgebauten photoakustischen Gasdetektor nutzbaren Funktionsprinzipien zusammen. Dabei zeigt sich, dass kapazitive und optische Messverfahren aufgrund ihres besseren Auflösungsvermögens kleinster mechanischer Deformationen um Größenordnungen höhere Sensitivitäten bei deutlich geringerem Eigenrauschen erzielen, als die in dieser Arbeit in der empfindlichsten, mikromechanischen Detektorkonzeption verwendeten piezoresistiven Mikrofone. Zwar wird die rauschäquivalente Leistung des photoakustischen Detektors letztendlich wie bei allen thermischen Detektoren durch das thermische Eigenrauschen begrenzt (siehe Gleichungen (85) und (93)). Die höhere Sensitivität verbessert aber dennoch das Signal/Rauschverhältnis und sollte so auch die Gas-sensitivität positiv beeinflussen.

Weitere Entwicklungspotentiale ergeben sich aus dem integrierten Sensorkonzept (siehe Abbildung 90). Der gegenwärtig verwendete optische Pfad stellt die einfachste technische Lösung dar. In der Literatur finden sich inzwischen zahlreiche Beispiele für optimierte Geometrien und Strahlfaltungen zur Verlängerung des Absorptionspfades (siehe Tabelle 3). Ohne die äußeren Abmessungen des gegenwärtigen Aufbaus zu verändern und unter Verwendung eines mikromechanisch hergestellten Planckschen Strahlers sollte so eine Pfadlänge von 40–50cm realisierbar sein. Ein weiterer Optimierungsansatz ist der Infrarotstrahler selbst, dessen Intensität durch eine weitere Erhöhung der Betriebstemperatur auf bis zu 1500K [173] und eine bessere Emissivität von $>0,9$ in etwa verdoppelt werden kann. Auch durch diese Maßnahme würde sich das Signal/Rauschverhältnis des photoakustischen Detektors erhöhen.

Schließlich bieten die neuesten Entwicklungen in der Infrarottechnik interessante Optionen für das hier vorgestellte Sensorkonzept. Erstmals sind auch kommerziell Quantenkaskadenlaser in spektralen Bereichen von 4,8–20 μm verfügbar. Damit können über weite spektrale Be-

reiche hohe Intensitäten und Modulationsfrequenzen bis zu 10kHz realisiert werden. In Verbindung mit darauf optimierten photoakustischen Detektoren und Mischgasfüllungen sollte ein resonanter Betrieb knapp unterhalb der absorptiven Sättigung möglich sein. Laborversuche mit allerdings sehr komplex aufgebauten Spektrometern lassen eine deutlich bessere Gas-sensitivität erwarten [22]. Die im integrierten Sensorkonzept bereits implementierten Kompensationsalgorithmen (siehe Abbildung 94) könnten adaptiert werden und die bekannte hohe Empfindlichkeit gegen Schwankungen der Umweltbedingungen deutlich reduzieren. Das würde einen zuverlässigen Betrieb unter realen Einsatzumgebungen ermöglichen. Das in dieser Arbeit realisierte Sensorkonzept ist in seiner nachgewiesenen Leistungsfähigkeit aber bereits ausreichend, um einige bekannte Probleme etwa im Luftfahrtbereich zu lösen.

5.4 Praktische Anwendungsmöglichkeiten

5.4.1 Schwelbrände und ihre Auswirkungen

In der heutigen Passagierluftfahrt kann eine ausreichende Rentabilität nur erzielt werden, wenn der Nutzlastfaktor eines Flugzeugtyps (Verhältnis Nutzlast zu Startmasse) möglichst hoch und der Kraftstoffverbrauch möglichst niedrig ist. Steigende Preise für Flugbenzin und strengere Regularien der internationalen Luftfahrtbehörden erhöhen den Druck auf die Fluggesellschaften zusätzlich.

Eine technische Lösung dieser Problemstellung bietet der konsequente Einsatz von Leichtbauprinzipien und neuen, zumeist synthetischen Werkstoffen [183]. Obwohl diese Materialien strengen Qualifikationskriterien und Tests unterliegen, bevor sie verwendet werden dürfen, steigt damit die potentielle Brandgefahr, wie Untersuchungen von Flugunfällen [184] aber auch Bränden am Boden belegen [185]. Als besonders kritisch erweisen sich enge, nicht zugängliche Bereiche, in denen elektrische Ausrüstungen und Kabel sowie Isolations- und Verkleidungsmaterialien zusammentreffen. Defekte und Abnutzungserscheinungen der elektrischen Systeme können zur Entstehung von lokalen Überhitzungen oder Funkenbildung führen. Obwohl die umgebenden Kunststoffe gemäß der Testkriterien nicht oder nur schwer entflammbar sind, können aus solchen Situationen Schwelbrände entstehen.

In heutigen Verkehrsflugzeugen existieren nur in den zugänglichen Bereichen (Passagier- und Frachträume, Cockpit) Feuerdetektoren. Diese Sensoren sind ausschließlich Rauchmelder. Hieraus resultiert ein weiteres Problem, da erhöhte Partikelkonzentrationen nicht notwendigerweise durch Feuer verursacht werden, andererseits aber Brände auch ohne oder mit nur geringer Rauchentwicklung verlaufen können [186]. Ein verändertes Detektionskonzept könnte hier zu Verbesserungen führen [75].

5.4.2 Frühzeitiges Erkennen von Schwelbränden

Schwelbrände verlaufen im Allgemeinen nach einem definierten Muster ab (siehe Abbildung 99). Ein Fehler in den elektrischen Systemen generiert zunächst eine lokale Temperaturerhöhung oder Funkenbildung (Phase I).

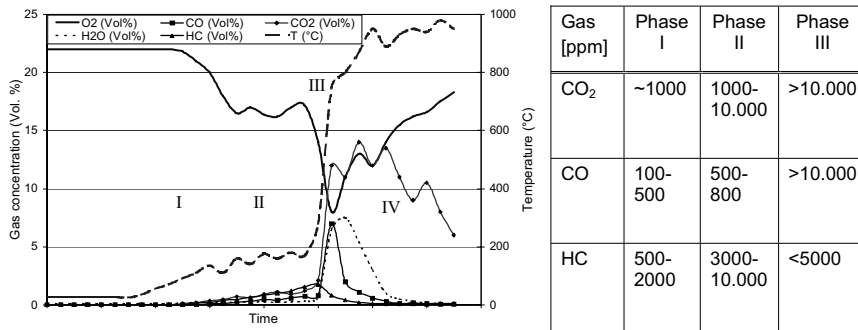


Abbildung 99: Typischer Verlauf von Schwelbränden nach [186], [187].

Die umliegenden Kunststoffe erwärmen sich und beginnen zu schmoren (Phase II). Durch diese pyrolytischen Prozesse entstehen neben CO₂ vor allem unvollständige organische Abbauprodukte wie CO, freie Radikale (OH- und H+) sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe (HC). Diese Prozesse verbrauchen Luftsauerstoff, welcher in relativ engen und abgeschlossenen Flugzeugbereichen nicht durch Diffusion und Leckage von außen nachgeliefert werden kann. Da sich auf der anderen Seite auch die organischen Abbauprodukte nur schwer verflüchtigen können, entstehen beträchtliche Konzentrationen zündfähiger Gasmische. Generiert die schadhafte Elektrik weiterhin Wärme oder gar Funken, kommt es in Phase III zur Entzündung dieser Gase und der raschen Ausbreitung eines offenen Feuers (Phase IV). Verbrennen die beteiligten Materialien mit Rauchbildung, so entstehen die markanten Partikel in detektierbarer Konzentration erst in Phase III und IV. Herkömmliche Feuerdetektoren können solche kritischen Zustände also erst viel zu spät erfassen.

Das in [75] vorgeschlagene Konzept sieht einen kombinierten Rauch- und Gassensor vor. Dieser könnte rein optisch aufgebaut sein, bestehend aus einem Streulichtdetektor für die Partikelmessung und einem NDIR-Sensor für die Konzentrationsmessung von CO₂, CO und Kohlenwasserstoffen. Die praktisch sehr einfache und empfindliche Messung von CO₂ alleine genügt nicht, da diese Konzentration auch auf Grund anderer Prozesse, etwa dem Metabolismus lebender Organismen, stark schwanken kann. Die Konzentrationsmessung für CO und Kohlenwasserstoffe in einem einfachen Aufbau mit herkömmlichen thermoelektrischen Detektoren erwies sich jedoch als zu unempfindlich (Vergleiche Tabelle 3 und Abbildung 99).

Mit den in dieser Arbeit entwickelten photoakustischen Gasdetektoren und dem integrierten Sensor können bei vergleichbaren Dimensionen und identischer Länge des Absorptionspfades deutlich niedrigere Gaskonzentrationen aufgelöst werden (siehe Tabelle 18). Damit wird eine Früherkennung von entstehenden Schwelbränden in besonders gefährdeten aber unzugänglichen Bereichen von Flugzeugen möglich. Über eine Mustererkennung der drei parallel vermessenen Gaskonzentrationen könnten darüber hinaus weitere gefährliche Situationen, wie etwa die Leckage von Kraftstoff- und Hydraulikleitungen oder Fehlfunktionen der Klimaanlage erkannt werden. Es steht damit ein neuartiges und vielversprechendes Sensorprinzip für wichtige Anwendungen in der Luftfahrt und darüber hinaus zur Verfügung.

Anhang A

Liste der verwendeten Formelzeichen

Deutsches Alphabet

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
a	-	Anfangswert im Lösungsansatz der Fourierschen Wärmeleitgleichung nach Green
a _D	m	Kantenlänge eines Detektors mit quadratischem Querschnitt
a _V	-	Verstärkung
A ₀₁	s ⁻¹	mittlere Anregungszeit eines Moleküls aus dem Zustand 0 in den Zustand 1
A ₁	W·m ⁻³	Absorptionssterm der allgemeinen Gleichung des photoakustischen Effekts
A ₂	s	Trägheitsterm der allgemeinen Gleichung des photoakustischen Effekts
A ₃	-	Effizienzterm der allgemeinen Gleichung des photoakustischen Effekts
A _D	m ²	Querschnittsfläche des Detektors
A _E	m ²	Querschnittsfläche des Emitters
B	m	Breite
c	m·s ⁻¹	Lichtgeschwindigkeit (2,997·10 ⁸ m·s ⁻¹)
c _S	m·s ⁻¹	Schallgeschwindigkeit in Gasen
C	C	allgemeine elektrische Kapazität
C _P	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	thermische Kapazität bei konstantem Druck
C _{th}	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	thermische Kapazität
C _V	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	thermische Kapazität bei konstantem Volumen
dA	-	Amplitudenverhältnis
D	m	Durchmesser
D*	cm·Hz ^{1/2} ·W ⁻¹	Detektivität; auf die Detektorgröße normierte Empfindlichkeit
E	J	Translationsenergie der Gasmoleküle
E'	eV	Energie des Grundzustandes für die Anregung eines molekularen Vibrationszustandes
f	Hz	Frequenzbandbreite von Messsystemen
F	Hz	Modulationsfrequenz der Infrarotquelle
F _G	Hz	Grenzfrequenz
G	-	spezifische Fundamentallösung der Greenfunktion für definierte Randbedingungen und Koordinatensysteme
G _G	m ²	Geometriefunktion zur Bestimmung der thermischen Zeitkonstanten τ _{IG}
G' _G	m ²	modifizierte Geometriefunktion zur Bestimmung der thermischen Zeitkonstanten τ _{IG}
G _{HZ1D}	m ⁻²	eindimensionale Greenfunktion für den Hohlzylinder mit Randbedingung erster Art innen und zweiter Art außen.
G _K	m ⁻¹	eindimensionale, unbeschränkte Greenfunktion für kartesische Koordinaten
G _{K1D}	m ⁻¹	Greenfunktion in kartesischen Koordinaten, eindimensional, für eine Randbedingung erster Art
G _{K2D}	m ⁻²	Greenfunktion in kartesischen Koordinaten, zweidimensional, mit Randbedingungen erster Art
G _Z	m ⁻¹	eindimensionale, unbeschränkte Greenfunktion für Zylinderkoordinaten

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
G_{Z1D}	m^{-1}	Greenfunktion in Zylinderkoordinaten , eindimensional, für eine Randbedingung erster Art
G_{Z2D}	m^{-2}	Greenfunktion in Zylinderkoordinaten , zweidimensional, mit Randbedingungen erster Art
h	$eV \cdot s$	Plancksche Konstante ($4,136 \cdot 10^{-15} eV \cdot s$)
\hbar	$eV \cdot s$	$h/2\pi$
i	-	Zählvariable und Indikator eines spezifischen Zustandes
i_P	A	Effektivwert des pyroelektrischen Stromes
i_{noise}	A	effektiver Rauschstrom pyroelektrischer Detektoren
I_B	A	Bias-Strom, notwendig für verschiedene Messverfahren etwa der Widerstands- oder Kapazitätsmessung
I_D	$W \cdot m^{-2}$	Intensität der infraroten Strahlung am Detektor
I_E	$W \cdot m^{-2}$	Intensität der infraroten Strahlung am Emmitter
I_0	$W \cdot m^{-2}$	Bestimmung der Wandabsorption δ_w realer photoakustischer Zellen: Gemessene Intensität am Radiometer ohne photoakustische Zelle
I_{PA}	$W \cdot m^{-2}$	Bestimmung der Wandabsorption δ_w realer photoakustischer Zellen: Gemessene Intensität am Radiometer mit photoakustischer Zelle
J_0, J_1	-	Besselfunktion nullter und erster Ordnung
k_B	$J \cdot K^{-1}$	Boltzmann-Konstante = $1,38 \cdot 10^{-23} J/K$
k_{VT}	-	Vibrations-Translationsrate der molekularen Stoßrelaxation
l	m	Abstand
L	m	Länge
L_{OP}	m	Länge des optischen Pfades zwischen Emmitter und Detektor
L_Z	m	reale Länge des Absorptionspfades in der photoakustischen Zelle
L_{Zeff}	m	effektive Länge des Absorptionspfades in der photoakustischen Zelle
L_{Ztot}	m	nicht nutzbare Länge des Absorptionspfades in der photoakustischen Zelle, resultierend aus dem Totvolumen V_{tot}
m_M	kg	Molekülmasse
M	-	Modulationstiefe der Infrarotquelle (zwischen 0 und 1)
n	-	Anzahl oder Zählvariable
n_T	-	Koeffizient der temperaturabhängigen Linienverbreiterung der spektralen Verteilungsfunktion Θ
N	m^{-3}	Teilchendichte
NEP	$W \cdot Hz^{-0,5}$	Rauschäquivalente Leistung
p	Pa	absoluter Druck
p_0	Pa	absoluter Bezugsdruck (wenn nicht anders angegeben bei Standardbedingungen 293K = 101 325 Pa)
p_C	Pa	absoluter Druck in der photoakustischen Zelle
p_g	$W \cdot m^{-3}$	Absorbierte infrarote Leistung pro Volumen
p_p	$\mu C \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	kristallabhängiger pyroelektrischer Koeffizienten
P	Pa	photoakustischer Druck
P_{el}	W	Aufgenommene elektrische Leistung
P_{VT}	-	Übergangswahrscheinlichkeit eines angeregten molekularen Vibrationszustandes in Translation bei einem intermolekularen Stoß
q	-	Quellenterm der Fourier'schen Wärmeleitgleichung (dann mit der Einheit $W \cdot m^3$) bzw. ihrer Lösungen
q_L	$mbar \cdot l \cdot s^{-1}$	Leckage
Q	-	molekulare Verteilungsfunktion
Q_G	-	Greenfunktion [115]
Q_j	-	Gütefaktor der Modendämpfung für resonante photoakustische Detektoren

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
r	m	Ortskoordinate im Zylinderkoordinatensystem
r_D	m	Radius des Detektors
r_E	m	Radius des Emitters
r_i	m	Innenradius des Hohlzylinders
R	Ω	Ohmscher Widerstand
R_0	Ω	Ohmscher Widerstand bei Bezugstemperatur
R_m	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
R_{th}	$\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$	thermischer Widerstand; Kehrwert aus thermischer Leitfähigkeit und geometrischen Randbedingungen
S	$\text{cm}^{-1}/(n\cdot\text{cm}^{-2})$	Absorptionsstärke bzw. effektiver Absorptionsquerschnitt von n Molekülen bezogen auf die Wellenzahl; in der Literatur wird dieser Wert meistens auf ein Molekül bezogen
S_i	$\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$	Empfindlichkeit auf einfallende infrarote Strahlung von Detektoren im Stromquellenbetrieb
S_D	$\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$	Empfindlichkeit auf einfallende infrarote Strahlung von photoakustischer Detektoren, inklusive Mikrofon
S_M	$\text{V}\cdot\text{Pa}^{-1}$	Sensitivität des Mikrofons
S_{PA}	$\text{Pa}\cdot\text{W}^{-1}$	Empfindlichkeit auf einfallende infrarote Strahlung des photoakustischen Effekts
S_V	$\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$	Empfindlichkeit auf einfallende infrarote Strahlung von Detektoren im Spannungsquellenbetrieb
SP_{10}	s^{-1}	mittlere Relaxationszeit des Anregungszustandes eines Moleküls in den Grundzustand durch spontane Emission
ST_{10}	s^{-1}	mittlere Relaxationszeit des Anregungszustandes eines Moleküls in den Grundzustand durch intermolekulare Stöße
t	s	Zeit
T	K	absolute Temperatur
T_0	K	absolute Bezugstemperatur (wenn nicht anders angegeben 293K)
T_E	K	absolute Temperatur des thermischen Strahlers
T_{HZ2D}	K	zweidimensionale Temperaturverteilungsfunktion für den Hohlzylinder
T_{K2D}	K	zweidimensionale Temperaturverteilungsfunktion für den Quader mit Querschnitt a_p^2 und Länge L
T_{Mem}	K	Temperatur auf der Oberfläche der Emitter Membrane eines mikromechanisch hergestellten Plank'schen Strahlers
T_{Z2D}	K	zweidimensionale Temperaturverteilungsfunktion für den Zylinder
U_P	V	Effektivwert der pyroelektrischen Spannung
U	cm^{-1}	Störgröße bzw. Querempfindlichkeit gegen Fremdgase und Streuung an Partikeln
U_{PA}	V	gemessenes photoakustisches Signal am Mikrofonverstärker des Laboraufbaus
V	m^3	Volumen
V_C	m^3	Volumen der photoakustischen Zelle
V_{emi}	V	Gemessener Stromverbrauch des Infrarotemitters im integrierten Sensor
V_{emp}	V	Anregungssignal des Infrarotemitters durch den Prozessor des integrierten Sensors
V_{emv}	V	Gemessene Betriebsspannung des Infrarotemitters im integrierten Sensor
V_g	V	Analoges Ausgangssignal des photoakustischen Detektors im integrierten Sensor
V_r	V	Optisches Referenzsignal des integrierten Sensors
V_{tot}	m^3	Totvolumen (nicht durchstrahltes Gasvolumen) realer photoakustischer Zellen
V_{Tf}	V	Temperatur am Referenzsensor des Infrarotemitters

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
V_{Tmem}	V	Temperatur der beheizten Membran eines mikromechanischen Infrarotemitters
V_{TPA}	V	Temperatur am photoakustischen Detektor des integrierten Sensors
W	$W \cdot m^{-3}$	Absorptionsterm der allgemeinen Gleichung des photoakustischen Effekts über die Wellenzahl integriert
x, y, z	m	Koordinaten im kartesischen Koordinatensystem (z auch im Zylinderkoordinatensystem)
Z_m	-	Anzahl molekularer Stöße
Z_P	$A \cdot W^{-1}$	Impedanz des pyroelektrischen Kristalls

Griechisches Alphabet

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
α	V/K	Seebeck-Koeffizient
$\alpha_e (v)^8$	m^2	Absorption bzw. effektiver Wirkungsquerschnitt eines Gasmoleküls
α'_e	cm^{-1}	Extinktion eines Gases bei Berücksichtigung von Strahlungsverlusten δ_w in der Kammerwand
$\alpha_m (\lambda)$	-	relative Absorptivität infraroter Strahlung durch ein Medium (maximal 1)
A	-	Koeffizient der Stoßratengleichung nach Landau/Teller und Litovitz / Herzberg
β	-	Zustandswahrscheinlichkeit für einen molekularen Übergang aus dem Grundzustand 0 in einem angeregten Zustand 1
β_{el}	Ω/K	Temperaturabhängigkeit des ohmschen Widerstandes
β_m	-	m-ter Eigenwert der Besselfunktion
B	$K^{0,33}$	Koeffizient der Stoßratengleichung nach Landau/Teller und Litovitz / Herzberg
X	$K^{0,66}$	Koeffizient der Stoßratengleichung nach Landau/Teller und Litovitz / Herzberg
δ	m	mittlere freie Weglänge
δ_{eff}	m	effektive Grenzschicht
δ_{gas}	cm^{-1}	spektrale Lage der molekularen Deformationsschwingung eines spezifischen Gases
δ_{th}^2	m	thermische Grenzschicht
δ_v^2	m	viskose Grenzschicht
δ_w	cm^{-1}	Wandabsorption bzw. -transmission
ΔE	J	Energiedifferenz zwischen zwei molekularen Anregungszuständen
ΔI	-	Verhältnis der gemessenen (theoretischen) Intensität am Radiometer zur Bestimmung der Wandabsorption δ_w
Δv	cm^{-1}	Spektrale Bandbreite einer Absorptionslinie
Δp_F	$Pa \cdot Hz^{-0,5}$	thermisches Eigenrauschen photoakustischer Detektoren
ε	-	Emmissivität infraroter Strahlung durch ein Medium (maximal 1)
ε_D	-	relative Transmission infraroter Strahlung durch das Detektorfenster (maximal 1)

⁸ Werden hinter einem Formelzeichen weitere Formelzeichen in Klammern angegeben, so wird dadurch eine explizite Abhängigkeit gekennzeichnet.

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
ε_E	-	Emmissivität infraroter Strahlung des Emitters (maximal 1)
ϕ	°	Winkelkoordinaten im Zylinderkoordinatensystem
ϕ_{ED}	-	geometrische Übertragungsfunktion (Einstrahlzahl) der infraroten Strahlung vom Emmitter zum Detektor
Φ	°	Phasenwinkel zwischen Modulationsanregung und photoakustischem Messsignal
γ	-	Zustandswahrscheinlichkeit für einen molekularen Übergang aus einem angeregten Zustand 1 in den Grundzustand 0
γ_{ad}	-	Adiabatexponent (C_p/C_v)
η_v	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Viskosität
κ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
λ	μm	Wellenlänge der infraroten Strahlung
μ	kg	reduzierte Masse
ν	cm^{-1}	Wellenzahl; Kehrwert der Wellenlänge
ν_{gas}	cm^{-1}	spektrale Lage der molekularen Valenzschwingung eines Spezifischen Gases
Θ	-	spektrale Verteilungsfunktion der Absorptionsstärke S
θ	°	Winkelvariable im Zylinderkoordinatensystem
ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte
σ	m^2	molekularer Wirkungsquerschnitt
σ_{SB}	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$	Stephan-Boltzmann Konstante = 5,67051 $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}^4$
σ_{th}	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	thermische Diffusivität
σ_x	-	Standartabweichung
τ	s	Zeitvariable
τ_e	s^{-1}	Mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes
τ_{el}	s^{-1}	allgemeine elektrische Zeitkonstante
τ_{MIC}	s^{-1}	Zeitkonstante resultierend aus der unteren Grenzfrequenz realer Mikrofone
τ_{SP}	s^{-1}	Zeitkonstante für eine molekulare Anregungsrelaxation durch spontane Emission
τ_t	s^{-1}	gekoppelte thermisch-akustische Zeitkonstante realer photoakustischer Detektoren
τ_{th}	s^{-1}	allgemeine thermische Zeitkonstante
τ_{tG}	s^{-1}	Thermische Zeitkonstante der Gasfüllung der photoakustischen Zelle
τ_{tK}	s^{-1}	Thermische Zeitkonstante der photoakustischen Zelle
τ_{TP}	s^{-1}	Zeitkonstante des Tiefpaßfilters am Lock-In Verstärker bei Labormessungen
τ_v	s^{-1}	Mittlere Lebensdauer eines molekularen Vibrationszustandes
τ_{VV}	s^{-1}	Gemittelte Zeitkonstante für die molekulare Übertragung des angeregten Zustandes durch Stöße (molekulare Rotation / Schwingung von einem Molekül zu einem anderen)
τ_{VT}	s^{-1}	Gemittelte Zeitkonstante für die molekulare Abregung des angeregten Zustandes durch Stöße (molekulare Rotation / Schwingung in Translation)
ψ	$\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Photonendichte
ω	s^{-1}	Modulationskreisfrequenz der Infrarotquelle

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
ω_j	s^{-1}	Eigenfrequenz resonanter photoakustischer Detektoren
Φ	-	Phasenverschiebung zwischen Modulation der Infrarotquelle und Drucksignal am Mikrofon
ξ, η, υ	m	Variablen im kartesischen Koordinatensystem (η auch im Zylinderkoordinatensystem)
ζ	eV	Anregungsenergie eines molekularen Zustandes

Anhang B

Literatur

- [1] A.G. Bell, American Journal of Science, Vol. 20, S. 305; 1880
- [2] J. Tyndall, Proc. Roy. Soc., 1881, Vol. 31, S. 307, 1881
- [3] T.L. Cottrell, J.C. McCoubrey, Molecular Energy Transfer in Gases, Butterworth & Co., London, 1961
- [4] Yoh-Han-Pao, Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Academic Press, New York, 1977
- [5] C. Buschmann, H. Prehn, *In vivo* studies of radiative and non-radiative de-excitation processes of pigments in *Raphanus* seedlings by photoacoustic spectroscopy, Photobiochemistry and Photobiophysics Vol. 2, S. 209-215, 1981
- [6] P.L. Meyer, M.W. Siegrist, Rev. Sci. Instr., Vol. 61, S. 1779, 1990
- [7] V. Zeninari, V.A. Kapitanov, D. Courtois, Yun. N. Ponomarev, Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection, Infrared Physics & Technology, Vol. 40, S. 1 – 23, 1998
- [8] H. Dahnke, J. Kahl, G. Schüler, W. Boland, W. Urban, and F. Kühnemann; Online monitoring of biogenic isoprene emission using photoacoustic spectroscopy, Appl.Phys.B70, 275-280, 2000
- [9] F. Kühnemann, K. Schneider, A. Hecker, A. Martis, W. Urban, S. Schiller, and J. Mlynek, Photoacoustic trace gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator, Applied Physics B, Vol. 66, S. 741-745, 1998
- [10] M. Nagele, M.W. Sigrist, Mobile laser spectrometer with novell resonant photoacoustic cell for trace-gas sensing, Applied Physics B, Vol. 70, S. 895-901, 2000
- [11] S.L. Firebaugh, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, Miniaturization and Integration of Photoacoustic Detection with a Microfabricated Chemical Reactor System, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 10, No. 2, 2001, S. 232-237
- [12] O. Oehler, M. Seifert, S. Cliffe, K. Mosbach: Detection of gases produced by biological systems with an enzyme photoacoustic sensor, Infrared Journal, Vol. 25, No. 12, 1985, pp. 319-321
- [13] O. Oehler, H. Blum: Photoacoustic Measurement of Plant Gas Exchange, in J.C. Murphy, J.W. MacLachlan, L. Amodt; Photoacoustic and Photothermal Phenomena II, Springer Series of Optical Science, Vol. 62, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 1990
- [14] A.M. Ferber, P. Ohlckers, H. Rogne, M. H. Lloyd: A miniature silicon photoacoustic detector for gas monitoring applications; mtec 2001 International Conference on Sensors & Transducers, Birmingham, UK February 2001
- [15] P. Ohlckers, A. M. Ferber, V. K. Dmitriev, G. Kirpilenko: A Photo-acoustic Gas Sensing Silicon Microsystem; Transducers 2001, Germany June 2001, pp. 780-783
- [16] W. Schmidt: Optische Spektroskopie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, 1994
- [17] M. Weber, P. Lerch, P. Renaud: Design and fabrication of a silicon microfabricated photoacoustic gas sensor, Transaction on the Built Environment, Vol. 31, ISSN 1743-3509, 1997
- [18] J. Breguet, J.P. Pellaux, N. Gisin: Photoacoustic detection of trace gas with an optical microphone, Sensors and Actuators A, Vol. 48, 1995, pp. 29-35
- [19] A. A. Kosterev, Y.A. Bakhrirkin, F. K. Tittel, S. Blaser, Y. Bonetti, L. Hvozdar: Photoacoustic phase shift as a chemically selective spectroscopic parameter, Applied Physics B (Rapid Communications). 78, 2004, pp. 673-676

- [20] P. W. Nebiker, R. E. Pleisch: Photoacoustic gas detection for fire warning, *Fire Safety Journal*, Vol. 37, 2002, pp. 429-436
- [21] D. Sourlier, O. Oehler: A Simple Device for Trace Gas Analysis in the Atmosphere, *Journal de Physique*, Vol. 10/44, 1983, pp. C6-587-C6-591
- [22] J. Kauppinen, K. Wilcken, I. Kauppinen, V. Koskinen: High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection, *Microchemical Journal* Vol. 76, 2004, pp. 151–159
- [23] M.W. Sigrist, A. Bohren, T. v. Lerber, M. Nägele, A. Romann: Environmental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy, *ANALYTICAL SCIENCES*, VOL.17, 2001, pp. 511-514
- [24] Z. Bozoki, A. Mohacsi, G. Szabo, Z. Bor, M. Erdelyi, W. Chen, F. Tittel: Near Infrared Diode Based Spectroscopic Detection of Ammonia: A Comparative Study of Photo acoustic and Direct Optical Absorption Methods, *Applied Spectroscopy* 56, 2002, pp. 715-719
- [25] Z. Bozoki, J. Sneider, Z. Gingl, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bor, G. Szabó: A high-sensitivity, near-infrared tunable-diode-laser-based photoacoustic water-vapour-detection system for automated operation, *Meas. Sci. Technol.* Vol. 10, 1999, pp. 999-1003
- [26] F. K. Tittel, D. Richter, A. Fried: Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy, in *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources*, Eds. I.T. Sorokina, and K.L. Vodopyanov, Springer Topics Appl. Phys. 89, 2003, pp. 445-510
- [27] M. W. Sigrist: Laser photoacoustics for gas analysis and material testing, *Opt. Eng.*, Vol. 34, 1995, pp. 1916–1922
- [28] J.-P. Besson, S. Schilt, L. Thévenaz: Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes, *Spectrochimica Acta Part A* 60, 2004, pp. 3449 – 3456
- [29] D. Weidmann, A. A. Kosterev, F. K. Tittel, N. Ryan, D. McDonald: Application of a widely electrically tunable diode laser to chemical gas sensing with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, *Optics Letters* Vol. 29, 2004, pp. 1837-1839
- [30] A. A. Kosterev, Y.A. Bakhrin, F. K. Tittel: Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region, *Appl. Phys. B*, published online September 2004,
- [31] A. Barkan, F. K. Tittel, D. M. Mittelman, R. Dengler, P. H. Siegel, G. Scalari, L. Ajili, J. Faist, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, and D. A. Ritchie: Linewidth and tuning characteristics of THz quantum cascade laser, *Optics Letters* 6, 2004, pp. 575-577
- [32] S. Barbieri, J.-P. Pellaux, E. Studemann, D. Rosset: Gas detection with quantum cascade lasers: An adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* VOL. 73, No. 6, 2002, pp. 2458-2462
- [33] A. Miklos, P. Hess, Z. Bozoki: Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology, *Rev. of Scient. Inst.*, Vol. 72, No. 4, 2001, pp. 1937-1956
- [34] A. A. Kosterev, F. K. Tittel: Ammonia detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser, accepted by *Applied Optics*, July 2004
- [35] P. Kania, S. Civiş: Application of InAsSb/InAsSbP and lead chalcogenide infrared diode lasers for photoacoustic detection in the 3.2 and 5 μm region, *Spectrochimica Acta Part A* 59, 2003, pp. 3063-3074
- [36] A. Portnova, Y. Ganota, S. Rosenwaks, I. Bar: Probing molecular dynamics using action, Doppler and photoacoustic spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 744 - 747, 2005, pp. 107 - 115
- [37] Brüel & Kjaer, Technical Documentation: Gas Analyzer Type 1301, 1993
- [38] V. Uwira: Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität, Dissertation Justus-von-Liebig Universität Giessen, 1999
- [39] MSA International: Chillgard® LS Photoacoustic Infrared Refrigerant Monitor, <http://www.msagasdetection.com/>, 2004
- [40] A. Rosencwaig, A. Gersho: Theory of the Photoacoustic Effect in Solids, *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, 1976, pp. 64-69

- [41] V. Golob, S. Jeler, A. Eickmeier: Photo acoustics as colouring support, *DWI Reports*, Vol. 111, 1993, pp. 521-531
- [42] A.C. Tam, H. Coufal: Pulsed opto-acoustics. Theory and applications, *Journal de Physique C6*, Vol. 44, 1983, pp. 9 – 20
- [43] H. v. Lilienfeld-Toal, M. Weidenmüller, A. Xhelaj, W. Mäntele: A novel approach to non-invasive glucose measurement by mid-infrared spectroscopy: The combination of quantum cascade lasers (QCL) and photoacoustic detection, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 38, 2005, pp. 209 – 215
- [44] T. Schmid, U. Panne, J. Adams, R. Niessner: Investigation of biocide efficacy by photoacoustic biofilm monitoring, *Water Research* Vol. 38, 2004, pp. 1189 – 1196
- [45] U. Oberheide, A. Büsching, I. Bruder, H. Lubatschowski, H. Welling, W. Ertmer: Optoacoustic tomography as a diagnostic tool for transscleral laser cyclophotocoagulation; *SPIE 3908*, 2000, pp. 60 – 68
- [46] U. Oberheide, A. Büsching, I. Bruder, H. Lubatschowski, H. Welling, W. Ertmer: Optoacoustic tissue differentiation for on-line therapy control, *SPIE 4161*, 2000, pp. 37 – 45
- [47] H.S.M. de Vries, F.J.M. Harren, J. Reuss: In situ, real-time monitoring of wound-induced ethylene in cherry tomatoes by two infrared laser-driven systems, *Postharvest Biology and Technology*, Vol. 6, 1995, pp. 275 – 285
- [48] L. Krämer, Z. Bozoki, R. Niessner: Characterisation of a mobile photoacoustic sensor for atmospheric black carbon monitoring, *ANALYTICAL SCIENCES*, Vol. 17, 2001, pp. 563 – 566
- [49] C. Haisch, R. Niessner: Light and sound – photoacoustic spectroscopy, *Spectroscopy Europe*, Vol. 14/5, 2002, pp. 10 – 15
- [50] K. H. Michaelian, R. H. Hall, J. T. Bulmer: FT-Raman and photoacoustic infrared spectroscopy of syncrude light gas oil distillation fractions, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 59, 2003, pp. 2971 – 2984
- [51] M. Navarrete, M. Villagran-Muniz, L. Ponce, T. Flores: Photoacoustic detection of microcracks induced in BK7 glass by focused laser pulses, *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 40, 2003, pp. 5 – 11
- [52] S. Middelhoek, A. A. Bellekom, U. Dauderstadt, P. J. French, S. R. in 't Hout, W. Kindt, F. Riedijk, M. J. Vellekoop: REVIEW ARTICLE Silicon sensors, *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1995, pp. 1641 - 1658.
- [53] A. Rogalski: Review Infrared detectors: status and trends, *Progress in Quantum Electronics*, Vol. 27, 2003, pp. 59 – 210
- [54] P. Guggilla, A. K. Batra, J. R. Currie, M. D. Aggarwal, M. A. Alim, R. B. Lal: Pyroelectric ceramics for infrared detection applications, *Materials Letters*, accepted for publishing 12 May 2005
- [55] A. Hossain, M.H. Rashid, Pyroelectric detectors and their application, *IEEE Trans. on Industrial Applications*, Vol. 27 (5), 1991, pp. 824 – 829.
- [56] W. Liu, L. Zhang, X. Yao: Properties of PLT thin film pyroelectric detectors I. Current responsivity, *Infrared Phys. Technol.*, Vol. 36, 1995, pp. 857 – 860
- [57] W. Liu, L. Zhang, X. Yao: Properties of PLT thin film pyroelectric detectors II. Noise and detectivity, *Infrared Phys. Technol.*, Vol. 36, 1995, pp. 861 - 864
- [58] B. Willing, M. Kohli, P. Murali, O. Oehler: Thin film pyroelectric array as a detector for an infrared gas spectrometer, *Infrared Physics & Technology*, Vol. 39, 1998, pp. 443 – 449
- [59] D. H. Kang, K. W. Kim, S. Y. Lee, Y. H. Kim, S. K. Gil: Influencing factors on the pyroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film for uncooled infrared detector, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 90, 2005, pp. 411 – 416
- [60] W. Liu, L. L. Sun, W. Zhu, O. K. Tan: Noise and specific detectivity of pyroelectric detectors using lead titanate zirconate (PZT) thin films, *Microelectronic Engineering*, Vol. 66, 2003, pp. 785 – 791

- [61] L. Capineri, L. Masotti, V. Ferrari, D. Marioli, A. Taroni, M. Mazzoni: Comparisons between PZT and PVDF thick films technologies in the design of low-cost pyroelectric sensors, *Rev. of Scient. Inst.*, Vol. 75, No. 11, 2004, pp. 4906 - 4910
- [62] J. Novotny, J. Zelinka, F. Moravec: Broadband infrared detectors on the basis of PATGS/Pt(IV) single crystals, *Sensors and Actuators A*, Vol. 119, 2005, pp. 300 – 304
- [63] S. C. Allison, R. L. Smith, D. W. Howard, C. Gonzalez, S. D. Collins: A bulk micromachined thermopile with high sensitivity, *Sensors and Actuators A*, Vol. 104, 2003, pp. 32 – 39
- [64] C. Escriba, E. Campo, D. Esteve, J.Y. Fourniols: Complete analytical modeling and analysis of micromachined thermoelectric uncooled IR sensors, *Sensors and Actuators A*, Vol. 120, 2005, pp. 267 – 276
- [65] C. Calaza, M. Moreno, S. Marco, L. Fonseca, C. Cane, L. Gracia, J.Y. Fourniols, G. Soto-Romero, F. Bony: Design fabrication and characterisation of CMOS compatible thermoelectric IR sensors for gas analysis application, 7th Int. Conf. IR Sens. Systems, 2002, pp 6ff.
- [66] A. Roncaglia: Deliverable 3.2 – Design study on IR detector, European IST - 2001 - 37802 - NetGas Project, 2003
- [67] A. Roncaglia: Deliverable 3.5 –IR detector, European IST - 2001 - 37802 - NetGas Project, 2005
- [68] R. V. Sudiwala, M. J. Griffin, and A. L. Woodcraft: Thermal Modelling and Characterisation of Semiconductor Bolometers, *Int. Journal of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 23, No. 4, 2002, pp. 545 – 573
- [69] M. M. Kaila, G. J. Russel: Dynamical Theory of a High-Temperature Superconductor Photo-Thermoelectrical Bolometer, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, Vol. 13, No. 6, 2000, pp. 1025 - 1030
- [70] H Kraus: Topical Review: Superconductive bolometers and calorimeters, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 9,1996, pp. 827 – 842
- [71] L. Mechin, J.-C. Villgrier, P. Langlois, D. Robbes, D. Bloyet: Sensitive IR bolometers using superconducting YBaCuO air bridges on micromachined silicon substrates, *Sensors and Actuators A*, Vol. 55, 1996, pp. 19 – 23
- [72] M. Garcia, R. Ambrosio, A. Torres, A. Kosarev: IR bolometers based on amorphous silicon germanium alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 338–340, 2004, pp. 744 – 748
- [73] M. Noda, K. Inoue, M. Ogura, H. Xu, S. Murakami, H. Kishihara, M. Okuyama: An uncooled infrared detector of dielectric bolometer type using a new detection technique of operation bias voltage, *Sensors and Actuators A*, Vol. 97 – 98, 2002, pp. 329 - 336
- [74] G. Modugno, C. Corsi: Water vapour and carbon dioxide interference in the high sensitivity detection of NH with semiconductor diode lasers 3 at 1.5 μm , *Infrared Physics & Technology*, Vol. 40, 1999, pp. 93 – 99
- [75] O. Schulz, T. Becker, G. Mueller: IR Sensor systems for hazard detection in aerospace applications using fire signature analysis, *Proceedings of IRS² Conference*, 2004, pp.
- [76] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*; van Nostrand Reinhold Company, second edition, London 1950
- [77] Gordon M. Barrow: *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company Inc., London 1962
- [78] H. Naumer, W. Heller: *Untersuchungsmethoden in der Chemie, Einführung in die moderne Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1986
- [79] P. Hess: Resonant Photoacoustic Spectroscopy. *Top. Curr. Chem.* Vol 111, 1983, pp. 1-32
- [80] L. Rothmann at al.: <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/hitranda04>, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, USA 2004
- [81] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M., 1. Auflage 1993
- [82] L.B. Kreuzer: Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 42, No. 7, 1971

- [83] P.M. Morse, K.U. Ingard: Encyclopedia of Physics, S. Flugge ed. Vol XIII, Springer Verlag Berlin & New York, 1961
- [84] L.G. Rosengren: A new theoretical model of the optoacoustic gas concentration detector, Infrared Physics, Vol. 13, 1973, pp. 109-121
- [85] A.M. Ferber, R. Bernstein: Photoacoustic detector basic concept and feasibility, Esprit Project 8058 TESS, Oslo 1995
- [86] J.L. Gelbwachs: Tunable Radiation Sources in the Ultraviolet and Visible Spectral Regions (0.1-1.0 μ m), in Yoh-Han-Pao, Optoacoustic Spectroscopy and Detection; Kapitel 4, Academic Press, New York, 1977
- [87] P.L. Kelly: Tunable Infrared Sources for Optoacoustic Spectroscopy, in Yoh-Han-Pao, Optoacoustic Spectroscopy and Detection; Kapitel 5, Academic Press, New York, 1977
- [88] E. Hecht: Optics, 4th. Edition, Addison Wesley, San Francisco, USA, 2002
- [89] C. Kittel: Physik der Wärme, R. Oldenbourg München / Wien, John Wiley & Sons GmbH Frankfurt, 1973
- [90] E.L. Darniak, G.D. Boreman: Infrared Detectors and Systems, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [91] VDI Wärmeatlas, 6. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1991
- [92] S.M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, J. Wiley & Sons, New York, 1981
- [93] G. Guelachvili, K. Narahari Rao: Molecular Constants mostly from Infrared Spectroscopy, Landolt-Börnstein, New Series II/20B2a, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1996
- [94] W.L. Wolfe, G.L. Zissis: The infrared Hand Book, Office of Naval Research, USA, 1985
- [95] R.A. McClatchey, W.S. Benedict, S.A. Clough, D.E. Burch, R.F. Calfee, K. Fox, L.S. Rothmann, J.S. Garing: AFGL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation, AFGL TR-73-0096, Env. Research Papers No. 434, Air Force Cambridge Research Laboratories Bedford-Massachusetts USA, 1973
- [96] L. S. Rothman, A. Goldman, J. R. Gillis, R. H. Tipping, L. R. Brown, J. S. Margolis, A. G. Maki, and L. D. G. Young: AFGL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation: 1980 version, Applied Optics, Vol. 20, No. 8, pp. 1323-1328, 1981
- [97] L. S. Rothman, A. Goldman, J. R. Gillis, R. R. Gamache, H. M. Pickett, R. L. Poynter, N. Husson, and A. Chedin: AFGL trace gas compilation: 1982 version, Applied Optics, Vol. 22, No. 11, pp. 1616-1627, 1983
- [98] L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Goldman, L.R. Brown, R.A. Toth, H.M. Pickett, R.L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C.P. Rinsland, and M.A.H. Smith: The HITRAN database: 1986 edition, Applied Optics, Vol. 26, No. 19, page 4058-4097, 1987
- [99] L.S. Rothman, R.R. Gamache, R.H. Tipping, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, D.C. Benner, V. Malathy, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A.F. Perrin, A. Goldman, S.T. Massie, L.R. Brown and R. A. Toth: THE HITRAN MOLECULAR DATABASE: EDITIONS OF 1991 AND 1992, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 48, No. 516, pp. 469-507, 1992
- [100] L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov and P. Varanasi: THE HITRAN MOLECULAR SPECTROSCOPIC DATABASE AND HAWKS (HITRAN ATMOSPHERIC WORKSTATION): 1996 EDITION, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 60, No. 5, pp. 665-710, 1998
- [101] L.S. Rothman et al.: The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 82, pp. 5-44, 2003
- [102] L.S. Rothman et al.: The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database, in progress 2005
- [103] M. Gharavi and S.G. Buckley: Diode Laser Absorption Spectroscopy Measurement of Line Strengths and Pressure Broadening Coefficients of the Methane 213 Band at Elevated Temperatures, As revised J. Mol. Spect. 7-12-04

- [104] V. Nagali, S.I. Chou, D.S. Baer, R.K. Hanson and J. Segall, *Appl. Opt.* Vol. 35 No. 21, pp 4026 – 4032, 1996
- [105] P. Varanasi and S. Chudamani, *J. Quant Spectrosc. Radiat. Trans.* Vol. 41 No. 5, 1989
- [106] M.Y. Perrin, J.M. Hartmann: Temperature-dependent measurements and modeling of absorption by CO₂-N₂ mixtures in the far line-wings of the 4.3µm CO₂ band, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* Vol. 42 No. 4, pp 311-317, 1989
- [107] L. Darnton and J.S. Margolis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* Vol. 13, pp 969-976, 1973
- [108] S. Penner: *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1959
- [109] Alexander Berk, Prabhat K. Acharya, Lawrence S. Bernstein, Gail P. Anderson, James H. Chetwynd, Michael L. Hoke: Reformulation of the MODTRAN band model for higher spectral resolution, *SPIE Proceeding, Algorithms for Multispectral, Hyperspectral and Ultraspectral Imagery VI*, Volume 4049, April 2000
- [110] N. Husson, A. Chedin, N. A. Scott, D. Bailly, G. Graner, N. Lacombe, A. Levy, C. Rosetti, G. Tarrago, C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, A. Bauer, J. M. Colmont, N. Monnanteuil, J. C. Hilico, G. Pierre, M. Loete, J. P. Champion, L. S. Rothman, L. R. Brown, G. Orton, P. Varanasi, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, and A. Goldman, *Ann. Geophys.* 4A, 185 (1986).
- [111] M.V. Tonkov, N.N. Filippov, V.V. Bertsev, J.P. Bouanich, Nguyen Van-Thanh, C. Broodbeck, J.M. Hartmann, C. Boulet, F. Thibault, R. Le Doucen: Measurements and empirical modeling of pure CO₂ absorption in the 2.3µm region at room temperature: far wings, allowed and collisional-induced bands, *Applied Optics*, Vol. 35, No. 24, August 1996
- [112] S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J.-L. Teffo, A.D. Bykov, N.N. Lavrentieva: CDSD-1000, The High- Temperature Carbon Dioxide Spectroscopic Data Base, <http://cdsd.iao.ru/en/home>, Version 2.0, 16.10.2003
- [113] L.-G. Rosengren: Optimal optoacoustic detector design, *Applied Optics*, Vol. 14 No. 8, pp. 1960-1976, 1975
- [114] L.C. Amodt, J.C. Murphy, J.G. Parker: Size considerations in the design of cells for photoacoustic spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 48 No. 3, 1977
- [115] J.V. Beck, K.D. Cole: *Heat Conduction using Green's Functions*, Hemisphere Publishing, 1992
- [116] K. Mayberger, P. Vachenaer: *Höhere Mathematik 2*, A. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991
- [117] A.G. Butkovskiy: *Green's Function and Transfer Functions Handbook*, Halsted Press-Wiley, 1982
- [118] M.N. Ozisik: *Heat Conduction*, Wiley, 1980
- [119] Ch. Gradolph: *Simulation der Wärmeausbreitung bei der ultraschallangeregten Thermografie*, Diplomarbeit Universität Siegen / EADS München, 2004
- [120] M. Salleras, O. Schulz, J. Samitier, S. Marco, G. Müller: Investigations on the dynamic thermal behaviour of miniaturized photoacoustic gas detectors, *Thermic Conference*, Sophia Antipolis, France, 2004
- [121] J.A. Blauer, G.A. Nickerson: A Survey of Vibrational Relaxation Rate Data for Processes Important to CO₂ N₂ H₂O Infrared Plume Radiation; AIAA No. 74-536, 1974
- [122] Landolt-Börnstein: Group II: Atomic And Molecular Physics, Volume 5 Molecular Acoustics, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967
- [123] L. Hochard-Demolliere, *C.R. Accad. Sci., Seriea A & B*, No. 264B, pp. 1258-60, 1967
- [124] L. Hochard-Demolliere, *Ann. Phys.*, Vol. 4(2), pp. 89-95, Paris, 1969
- [125] D. Weber, J. Holm, S.S. Penner, *J. Chem. Phys.*, Vol. 20, pp. 1820, 1952
- [126] *Gas Encyclopaedia*, Elsevier / L'Air Liquide, 1976
- [127] C.C Limbaugh, R.S. Hiers, J.W. Phillips: *High-Resolution Spectral Diagnostics in Flows with Mild Vibrational Relaxation*, AIAA-89-1676, USA, 1989

- [128] C.C. Limbaugh, J.A. Drakes: CO₂ Vibrational Relaxation Effects in a Laser-heated Hypersonic Flow, AIAA-97-1492, USA, 1997
- [129] C.C. Limbaugh, J.W. Phillips: Spectral Radiative Transfer for the 4.0 – 5.0 μm Bands of CO and CO₂ with Mild Vibrational Relaxation and Doppler Shift, AIAA-90-1782, USA, 1990
- [130] V. Joly, C. Marmington, J. William, J.L. Verant, A. Roblin: Vibrational Relaxation of CO₂ (m,n,p) in a CO₂ – N₂ mixture along a stagnation streamline, AIAA-97-2554, 32nd Thermophysics Conference, Atlanta, USA, June 1997
- [131] C.B. Moore, Adv. Chem. Phys., 23, 1973, pp. 41
- [132] R.T. Pack: Analytical estimation of almost resonant molecular energy transfer due to multipolar potentials. VV processes involving CO₂, J. Chem. Phys., 72 (11), 1980, pp. 6140-6152
- [133] J.D. Anderson: Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics, McGraw-Hill, 1989
- [134] T. Smith, D. Hostutler, G. Hager, M. Heaven, G. McBane: Rotational relaxation rate constants of CO-He using infrared double resonance, AIAA 2003-3474, USA, 2003
- [135] L. Landau, E. Teller: Zur Theorie der Schalldispersion, Phys. Zeitschrift der Sowjetunion, Vol. 10 (1), 1936
- [136] K.F. Herzfeld, T.A. Litovitz: Absorption and dispersion of ultrasonic waves, Academic Press, 1959
- [137] T. Aoki and M. Katayama: Impulsive Opto-Acoustic Effect of CO₂, SF₆ and NH₃ Molecules. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 10, No. 10, 1971, pp. 1303.
- [138] A. W. Read: The Measurement of Vibrational Relaxation Times Using the Opto-Acoustic Effect. Advances in Molecular Relaxation Processes. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967, pp. 257-272
- [139] J.D. Stettler, N.M. Witriol: Energy Transfer Mechanism, in Yoh-Han-Pao, Optoacoustic Spectroscopy and Detection; Kapitel 5, Academic Press, New York, 1977
- [140] F.P. Bertolotti: The influence of Rotational and Vibrational Energy Relaxation on the Instability of Boundary Layers in Supersonic Flows, DLR Forschungsbericht 97-18, Göttingen, 1997
- [141] S.L. Firebaugh: Miniaturization and Integration of Photoacoustic Detection, PhD thesis, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, May 2001
- [142] D. Meschede, H. Vogel, Gertsen Physik, 21. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2002
- [143] Crystal GmbH, Ostendstraße 2-5, 12459 Berlin, <http://www.crystal-gmbh.com/>
- [144] Leakage Testing Handbook, Prepared for Liquid Propulsion Section, Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, Pasadena, California, <http://www.lecksuchtechnik.de/>
- [145] G.R.A.S Sound & Vibration, Skelstedet 10B, 2950 Vebeak, Dänemark, <http://www.gras.dk/>
- [146] P. Horowitz, W. Hill: The Art of Electronics – second edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- [147] N. Naumann, G. Schröder: Bauelemente der Optik, Taschenbuch der technischen Optik, München, Wien, Hauser, 1987
- [148] U. Glücker: Erfassung und Messung von Wärmestrahlung, München, Franzis 1992
- [149] HAMAMATSU Photonics K.K: Characteristics and use of infrared detectors, Technical Information SD-12, Cat. No. KIRD9001EN03, November 2004
- [150] InfraTec: Pyroelectric Detectors, Technical Note, InfraTec, 29.01.2004
- [151] IR Microsystems: Uncooled μray detector series, bei <http://www.lasercomponents.com/>, 2005
- [152] Perkin Elmer: Pyroelectric Infrared Detectors, Product Brochure, Perkin Elmer, 2005
- [153] Dexter Research Lab. Inc.: Thin Film based Thermopile Detectors, bei <http://www.lasercomponents.com/>, 2005

- [154] VAISALA: GM20 CO2 Transmitter Series for Air Conditioning Applications, Ref. B210223en, 2001
- [155] PemTech Inc.: Modell PT605 On-Stream CO2 Analyzer, 2005, <http://www.pemtech.com/>
- [156] PemTech Inc.: Ultra 1000 infrared hydrocarbon gas sensor, 2005, <http://www.pemtech.com/>
- [157] Dräger: DrägerSensor Smart IR CO2 – 68 10 599, Datenblatt 90 23 737 - GA 4634.457 de/en, 1. Ausgabe, 2003
- [158] Dräger: DrägerSensor IR Ex HC – 68 08 475, Datenblatt 90 23 341 - GA 4634.451 de/en, 3. Ausgabe, 2002
- [159] Dynamet Ltd: TYPE MSH-P-CO2 detector, data sheet TDS 0036, Issue 1.1, 2005, <http://www.dynamet.com/>
- [160] Dynamet Ltd: TYPE MSH-P-HC detector, data sheet TDS 0034, Issue 1.1, 2005, <http://www.dynamet.com/>
- [161] KT Sensor AS: PPM 4021H SmartScan wall mounted CO warner, 2005, <http://www.ktsensor.com/>
- [162] KT Sensor AS: PPM 4022H SmartScan wall mounted CO2 warner, 2005, <http://www.ktsensor.com/>
- [163] Edinburgh Instruments: GASCARD II PLUS IR Sensor OEM data sheet, 2005, <http://www.edinst.com/>
- [164] Yokogawa Electronic Corp.: Universal Infrared Gas Analyzer IR8A, data sheet, 2005, <http://www.yokogawa.com/>
- [165] O. Schulz, G. Müller, M. Lloyd, A. Ferber: Impact of environmental parameters on the emission intensity of micromachined infrared sources, Sensors and Actuators A, Vol. 121/1 , 2005, pp. 172-180
- [166] D. Bauer, M. Heeger, M. Gebhard, W. Benecke: Design and fabrication of a thermal infrared emitter, Sensors and Actuators A 55, 1996, pp. 57-63
- [167] M. Weber, Ph. Lerch, Ph. Renaud: Improved design for fast modulation IR sources, Journal of Micromechanics & Microengineering 7, 1997, pp. 210-213
- [168] A. Pollien, J. Baborowski, N. Ledermann, P. Mural: New Material for Thin Film Filament of Micromachined Hot-Plate, Proceedings of Transducers '01, Munich, 2001
- [169] S. Y. Lin, J. Moreno, J. G. Fleming: Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation, APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 83, No. 2 14, 2003, pp. 380-382
- [170] Th. Hessler, O. Dubochet, M. Forster, M. Merschdorf, P. Surbled: Micro-machined, electrically modulated thermal infrared source with black body characteristic, OPTO / IRS2 Conference, 2004, pp. 159 – 163
- [171] Laser Components: SVF series pulsable IR emitters, data sheet , 2004
- [172] Ion Optica: Broadband pulsed infrared light sources, data sheet , 2004
- [173] J. Spannhake, O. Schulz, A. Helwig, G. Müller, T. Doll: Long-Term Stable Thermal IR Emitters With SnO₂:Sb Metallisation, Proceedings of Eurosensors XIX, Vol II, 2005, pp. WA5
- [174] O. Schulz, S. Ahlers, G. Müller, J. Spannhake, M. Lloyd: Konzept der direkten Temperaturmessung auf mikromechnisch hergestellten, infraroten Strahlern zur Kontrolle der Emissivität und Regelung der abgestrahlten Leistung, Anmeldung am Deutschen Patentamt DE102004046705.6, 24.09.2004
- [175] P. R. Scheeper, A. G. H. van der Donk, W. Olthuis, P. Bergveld: A Review of Silicon Microphones, Sensors and Actuators A, Vol. 44, 1994, pp. 1 – 11
- [176] Microtech Gefell: MK 222 Kondensator Mikrofonkapsel Datenblatt, 2002, <http://www.microtechgefell.de/>
- [177] Brüel & Kjaer: Condenser Microphone – Type 4179, Microphone Preamplifier – Type 2660 data sheet, Denmark, 2003

- [178] SONION: Technical Data Sheet Electret Microphone 9723GX, Version 01, October 2002, <http://www.sonion.com/>
- [179] P. Rombach, M. Müllerborn, U. Klein, K. Rasmussen: The first low voltage, low noise differential silicon microphone, technology development and measurement results, *Sensors & Actuators A95*, 2002, pp. 196 – 201
- [180] K. Schjølberg-Henriksen, D.T. Wang, H. Rogne, A. Ferber, A. Vogl, S. Moe, R. Bernstein, D. Lapadatu, K. Sandven: High-Resolution Pressure Sensor for Photoacoustic Gas Detection, *Proceedings of Eurosensors XIX*, Vol. I, 2005, pp. MP10
- [181] Fa. Quintenz: Auf die Verpackung kommt es an, <http://www.quintenz.de/>, 2004
- [182] A. Roncaglia, F. Mancarella, G.C. Cardinali, F. Tamarrì, M. Severi: A CMOS-compatible process for thermopiles with high sensitivity in the 3-5 μm atmospheric window, *Proceedings of Eurosensors XIX*, Vol. I, 2005, pp. MC13
- [183] A. Freiling: Requirements for fire detection in civil aviation, VdS 2000
- [184] Transportation Safety Board of Canada: Aviation Investigation Report In-Flight Fire Leading to Collision with Water, Swissair Transport Limited, McDonnell Douglas MD-11 HB-IWF, Peggy's Cove, Nova Scotia 5 nm SW, 2 September 1998, Report Number A98H0003
- [185] Unabhängige Sachverständigenkommission: Analyse des Brandes am 11. April 1996, Empfehlungen und Konsequenzen am Rhein-Ruhr-Flughafen Düsseldorf, April 1997
- [186] Dr. K. D. Pohl, V. Lamprecht: Symposium Brandschutz und Kunststoffe, Frankfurt 1996
- [187] A. Freytag: Methoden zur Charakterisierung verschiedener Brandszenarien, Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg / EADS CRC, Diploma-Thesis, 1999

Erklärung

Ich versichere, dass mir die Promotionsordnung der Technischen Universität Ilmenau in ihrer aktuellen Form bekannt ist.

Ich versichere weiterhin, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Erstellung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Unternehmen und Institute als Partner im Rahmen des EU-Forschungsprojektes "IST - 2001 – 37802 Network Interconnected Photoacoustic Gas Sensing Microsystem (NetGas)" geholfen:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. SINTEF (Oslo, Norwegen) | mikromechanische photoakustische Detektoren |
| 2. CNR-IMM (Bologna, Italien) | thermoelektrische Referenzsensoren |
| 3. Auxitrol (Bourge, Frankreich) | piezoresistive Mikrofone |
| 4. Farside (London, Großbritannien) | Softwareentwicklung |
| 5. Mikro-Hybrid (Hermsdorf, BRD) | Elektronik- und Sensorfertigung |

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

München, 01.10.2006

Thesen

1. Das photoakustische Prinzip ermöglicht die Untersuchung unterschiedlicher Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern.
2. Die Empfindlichkeit der photoakustischen Detektion wird durch verschiedene Parameter beeinflusst.
3. Die verschiedenen Parameter können unter bestimmten Randbedingungen als voneinander entkoppelt betrachtet werden.
4. Die Empfindlichkeit der photoakustischen Detektion kann durch geometrische Miniaturisierung als ein Parameter verbessert werden.
5. Eine Optimierung aller Parameter führt zur maximalen Empfindlichkeit miniaturisierter photoakustischer Detektoren.
6. Miniaturisierte photoakustische Detektoren können einfach und großserientauglich aufgebaut werden.
7. Miniaturisierte photoakustische Detektoren erreichen eine vergleichsweise hohe Empfindlichkeit.