

2 Auswahl des Sensorprinzips - Allgemeine Übersicht

Sensoren zur Gasanalyse sind Bauelemente, die in Abhängigkeit eines elektrochemischen oder physikalischen Messeffektes ein elektrisches Messsignal liefern. Dieses Signal steht mit der Konzentration als Messgröße in einem eindeutigen Zusammenhang. Ein Gassensor besteht in der Regel aus einem sensitiven Material, welches mit der zu messenden Substanz eine Wechselwirkung eingeht und dadurch einen Parameter ändert, sowie einem Ausleseelement, dem sog. Transducer, der diesen Parameter in ein elektrisches Signal umsetzt. Von diesen Systemen abzugrenzen sind Analysensysteme, denen das Testgas zugeführt wird. Letztere werden oft schon von den Dimensionen her nicht als Bauelemente sondern als Geräte bezeichnet. Im Gegensatz dazu befindet sich ein Sensor in dem zu untersuchenden Medium. Die zu analysierende Substanz wird durch Diffusion zum sensitiven Material transportiert.

2.1 Thermische Gassensoren

Bei den thermischen Gassensoren gibt es zwei unterschiedliche Typen: Katalytische und Wärmeleitfähigkeitssensoren.

2.1.1 Katalytische Gassensoren

Katalytische Gassensoren eignen sich für den Nachweis brennbarer Gase wie Kohlenmonoxid¹, Wasserstoff, Alkohole und andere Kohlenwasserstoffe. Diese Sensoren messen die Temperaturerhöhung an Katalysatoroberfläche bei der Reaktion brennbarer Gase an ihr.

Typische Vertreter sind die so genannten Pellistoren. Der Aufbau eines solchen Sensors besteht typischerweise aus einem Platindraht als Heizwendel kugelförmig oder perlenartig umgeben von einem keramischen Material. In diesem sind Metalle als Katalysatoren eingelagert. Der Heizdraht erwärmt die Anordnung auf 300 °C bis 600 °C. Durch diese hohen Temperaturen verbrennen die vorhandenen brennbaren Gase an der Oberfläche des Sensors. Die hierbei frei werdende thermische Energie erhöht wiederum die Temperatur der Perle. Diese Temperaturänderung lässt sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Platindrahtes elektrisch messen.

¹CO

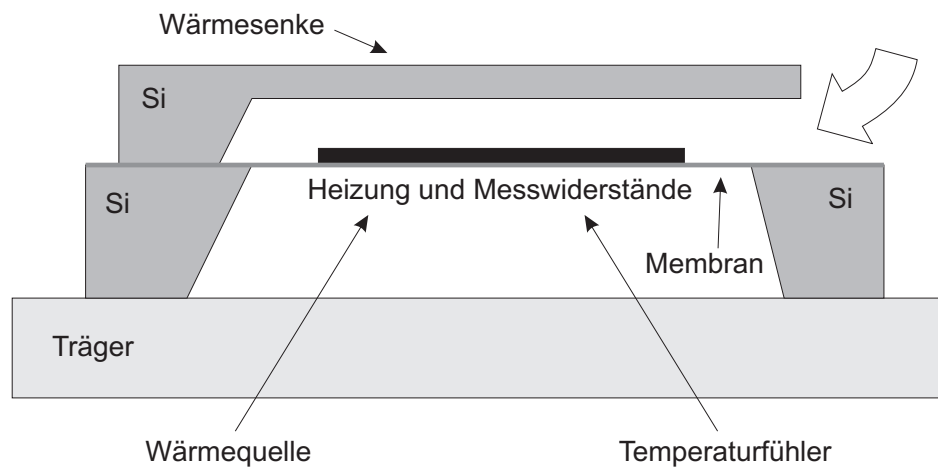


Abbildung 2.1: Aufbau eines mikromechanisch gefertigten Wärmeleitfähigkeitssensors

Über Wärmekonvektion in der Umgebungsluft sowie Wärmeleitung der Luft und des Drahtes wird die Energie des Pellistors abgegeben. Die Temperatur der Perle wird aber nicht allein durch die Reaktion der Gase bestimmt, sondern von Parametern, wie Strömungsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur des umgebenden Mediums. Deshalb werden in der Regel zwei Elemente in einer Referenzmessung eingesetzt, z. B. in einer Wheatstone'schen Brücke.

2.1.2 Wärmeleitfähigkeitssensoren

Wärmeleitfähigkeitssensoren werden auch als kalorimetrische Sensoren bezeichnet. Mit diesen wird die thermische Leitfähigkeit von Gasgemischen bestimmt. Deshalb besitzen sie keine sensitive Schicht und es findet keine chemische Reaktion statt. Sie sind daher physikalische Sensoren. Diese Sensoren eignen sich besonders zur Bestimmung des Verhältnisses zweier Gase zueinander in binären Gasgemischen.

Der Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitssensors besteht aus einer Wärmesenke, einer Wärmequelle sowie einem Temperaturfühler. Es existieren von diesem Typ auch mikromechanisch gefertigte Bauelemente, deren Aufbau in Abbildung 2.1 beispielhaft gezeigt wird. Auf einer sehr dünnen Membran, meistens aus Siliziumnitrid, werden ein Heiz- und ein Temperatur-Messwiderstand strukturiert. Oft dient der Heizmäander analog wie beim Pellistor gleichzeitig als Temperaturfühler. Die thermische Energie wird über die Wärmeleitung der Luft an den Steg, der hier als Wärmesenke funktioniert, abgeben. Ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des eintretenden Gasgemisches, ändert sich auch die Temperatur auf der Membran, was als elektrisches Signal ausgelesen wird. In [PDO93] und [SA02] werden als Mikrosystem aufgebaute Wärmeleitfähigkeitssensoren beschrieben und untersucht.

2.2 Metalloxid-Gassensoren

Metalloxidgassensoren dienen zum Nachweis von reduzierenden oder oxidierenden Gasen. Sie nutzen als Sensoreffekt die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Metalloxiden in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes an ihrer Oberfläche. Mit einer Widerstandsmessung wird dieser Effekt als elektrisches Signal ausgelesen.

In einem typischen Aufbau wird ein Metalloxidfilm in Sinter-, Dickschicht-, oder auch Dünnschichttechnik auf eine elektrisch isolierende Schicht aufgetragen, unter der sich ein Heizwiderstand befindet. Um den Widerstand zu messen sind, an der Oxidschicht elektrische Kontakte angebracht. Metalloxide liegen gewöhnlich nicht im stöchiometrischen Verhältnis vor, sondern sind eher sauerstoffarm. Diese Sauerstofffehlstellen wirken wie Donatoren und geben Elektronen an das Leitungsband ab. Diese Oxidfilme verhalten sich also wie n-Leiter. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck des umgebenden Mediums werden diese Fehlstellen und so die Konzentration der Ladungsträger im Leitungsband erniedrigt. Sind reduzierende oder oxidierende Gase vorhanden, wird nun Sauerstoff von der Oberfläche aufgebraucht oder ihr zugeführt. Erstere Gase erhöhen und letztere verringern so die freien Ladungsträger und verändern den Widerstand.

Um die Adsorption unerwünschter Gas zu verhindern, wird der Sensor auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 600 °C gebracht. Für eine weitere Erhöhung der Selektivität, werden dem Metalloxidfilm katalytisch wirkende Metalle beigemischt. Zudem ist neben der Wahl des Materials auch die Abscheidetechnik entscheidend für die Sensitivität auf ein bestimmtes Gas. Mikrosystemtechnische Realisierungen sind in [BTBv⁺99, PVC⁺02] beschrieben.

2.3 Festkörperionenleiter

Der Stromfluss durch Keramiken aus Zirkoniumoxid² und Yttriumoxid³ erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 350 °C durch Sauerstoffionen⁴. Der Transportmechanismus ähnelt also dem in einem flüssigen Elektrolyten. Auf zwei Oberflächen werden poröse, sauerstoffdurchlässige Elektroden angebracht, die dann das elektrische Signal liefern. Damit die Ionen gut diffundieren können, wird die Keramik auf 450 °C bis 950 °C geheizt. Dieser Effekt lässt sich potentiometrisch oder amperometrisch zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration verwenden. Festkörperionenleiter sind die weitverbreitetsten Gassensoren. In den letzten Jahren wird immer mehr versucht diese Sensoren mit Herstellungsmethoden der Mikroelektronik zu fertigen. Einen genaueren Überblick über diese Aktivitäten ist in [Dub03] zu finden.

²ZrO₂
³Y₂O₃
⁴O²⁻

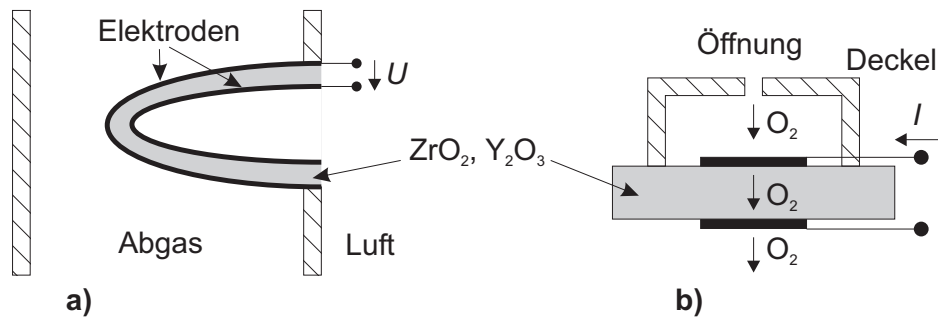


Abbildung 2.2: Prinzipskizze von Festkörperionenleitern als Gassensoren: a) potentiometrischer und b) amperometrischer Sensor

2.3.1 Potentiometrischer Sensor

Der wohl bekannteste potentiometrische Gassensor ist die Lambda Sonde, die zur Regelung des Kraftstoff-Luft-Gemisches für Verbrennungsmotoren genutzt wird. Ihr schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.2a zu sehen. Eine Elektrode befindet sich im zu messenden Medium, die andere in einem Referenz-Medium, im Fall der Lambda Sonde in Umgebungsluft. Durch die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen kommt es zu einem Sauerstoff-Diffusionsstrom und es bildet sich die Spannung

$$U = U_0 + \left(\frac{R T}{n F} \right) \ln(p_{ref}/p_{gas}) \quad (2.1)$$

aus, wobei R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, n = Wertigkeit, F = Faraday Konstante, U_0 = Nullpunktspannung, p_{ref} = Sauerstoffpartialdruck im Referenzgas und p_{gas} = Sauerstoffpartialdruck im Testgas sind. Anstatt des Referenzgases kann auch eine Referenzelektrode, die entweder hermetisch vor dem zu analysierenden Gas versiegelt ist oder aus geeignetem Material besteht, genutzt werden. Dadurch lassen sich die Sensoren sehr einfach in Siliziumtechnologie herstellen.

2.3.2 Amperometrischer Sensor

Das Prinzip eines amperometrischen Sensors zeigt Abbildung 2.2b. Beide Elektroden befinden sich im zu untersuchenden Gas. Über der Kathode wird ein kleiner Hohlraum konstruiert, um den Raum der an Sauerstoffionen verarmt konstant zu halten. Damit möglichst alle Sauerstoffmoleküle, die diese Elektrode erreichen, in Ionen zerlegt werden, bietet sich hier als Elektrodenmaterial Platin an. Legt man eine konstante Spannung an die Elektroden, fließt ein Strom in Abhängigkeit der Konzentration an Sauerstoffionen, weil diese für den Ladungstransport sorgen.

2.4 Elektrochemische Gassensoren

Elektrochemische Gassensoren besitzen einen flüssigen oder gelartigen Elektrolyt, in den das zu messende Gas durch eine semipermeable Membran gelangt. Diese Sensoren haben Empfindlichkeiten im ppm-Bereich. Deshalb eignen sie sich besonders toxische Gase zu detektieren, zur Lecksuche oder Feststellung von Betriebsstörungen.

In dem üblichen Aufbau eines solchen Sensors befinden sich eine Mess- und eine Gegenelektrode in dem Elektrolyt. In ihm läuft eine chemische Reaktion ähnlich wie in einer Batterie ab. Während aber in einer Batterie alle Reaktionspartner vorhanden sind, fehlt in diesem Sensor einer, der für die Reaktion erforderlich ist. Das ist in diesem Fall das zu messende Gas. Es kann durch eine Membran in den Elektrolyten eindiffundieren. Dieses wird an der Messelektrode elektrochemisch umgesetzt, sodass Elektronen über die Elektroden fließen. Der Strom kann ausgelesen und als elektrisches Messsignal erfasst werden, weil die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig vom herrschenden Partialdruck ist. Als Gegenelektrode muss ein Material gewählt werden, welches die Messelektrode so polarisiert, dass die elektrochemische Reaktion stattfindet und eine möglichst hohe Selektivität erlaubt. Da dieses nicht immer möglich ist, wird durch das Anlegen einer Spannung von außen die Messelektrode auf ein bestimmtes Potenzial gelegt. Weil Letzteres aber mit der Änderung des fließenden Stromes variiert, wird die Spannung zwischen Messelektrode und einer Referenzelektrode eingestellt.

Viel Aufwand wird beim Herstellen der Diffusionsbarriere betrieben, um lineare Sensoren zu realisieren. Ist die Diffusion durch diese geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion, so ist nach dem Fick'schen Gesetz der messbare Strom proportional zur Konzentration des gesuchten Gases. Da der Elektrolyt oder die Elektroden mit der Zeit verbraucht werden, haben diese Sensoren nur eine begrenzte Lebensdauer, meistens im Bereich von einem Jahr.

2.5 Optische Gassensoren

Optische Sensoren nutzen die Änderung der Absorption bzw. Transmission oder des Brechungsindex einer sensitiven Schicht. Sie haben eine Lichtquelle, die eine solche Schicht als Transducer bestrahlt.

In dem typischen Aufbau wird auf einem elektrischen Fotodetektor ein Glaspättchen mit der gassensitiven Schicht angebracht und dieses System von einer Lichtquelle bestrahlt. Abhängig von der optischen Transmission ändert sich das elektrische Signal des Photosensors. So ein System eignet sich sehr für eine mikrosystemtechnische Fertigung [LFL⁺00].

Ein anderer Ansatz führt das Licht in einem Lichtwellenleiter, dessen Oberfläche sensitiv beschichtet ist. Durch die Variation der optischen Parameter verändert sich die Intensität oder das Spektrum des im Wellenleiter geführten Lichtes. In anderen Anordnungen wird das Ende der Faser beschichtet. Das Licht in ein und

demselben Lichtleiter eingeleitet, am Ende reflektiert, zurückgeführt und das zurückkommende Spektrum ausgewertet. Oftmals wird das Signal nicht elektrisch ausgegeben sondern direkt das optische Signal über einen Wellenleiter weitergeleitet [BTV⁺00].

Eine besondere Art der optischen Sensoren arbeitet mit der Oberflächenplasmonresonanz. Trifft monochromatisches Licht auf eine Grenzfläche von einem optisch dichtem zu einem optisch dünnen Medium unter einem kleineren Winkel als der einer Totalreflexion, wird zwar das gesamte Licht reflektiert, aber es bildet sich trotzdem ein elektrisches Feld in dem optisch dünneren Medium aus. Diese nimmt stark exponentiell mit der Entfernung von Grenzfläche ab. Wird diese Grenzfläche nun mit einem nicht-magnetischen Metall sehr dünn beschichtet durchdringt dieses Feld die leitende Schicht und es werden Oberflächenplasmonen erzeugt. Nur wenn diese Plasmonen in Resonanz mit den Photonen stehen, tritt jetzt eine Reflexion auf. Diese Resonanz ist abhängig von der Wellenlänge und des Auftreffwinkels des Lichtes und auch äußerst stark von dem Brechungsindex an der Oberfläche der Grenzfläche. Der Reflexionswinkel reagiert daher äußerst sensibel auf die Änderung des Brechungsindex einer gassensitiven Schicht. In [MA96] wird von einer Messung dieses Winkels zur Bestimmung von Gaskonzentrationen berichtet.

2.6 Kapazitive Gassensoren

Kapazitive Sensoren messen die Variation der dielektrischen Eigenschaften einer sensitiven Schicht, wenn Gas an der Oberfläche adsorbiert oder im Volumen absorbiert wird. Die Permittivität ändert sich, weil die Schicht elektrische Dipole oder Ionen ein- oder anlagert.

2.6.1 Interdigitalkondensatoren

Eine Form der Realisierungen ist v. a. die Ausführung eines Interdigitalkondensators. Über diese Struktur wird die sensitive Sicht abgeschieden. Die ineinander greifenden Finger dieses Kondensators sind dabei von dem gassensitiven Material umgeben. Das Auslesen der Impedanz liefert das elektrische Signal. Bei Gasbeaufschlagung ändert sich dieses, da sich die Parameter des Dielektrikums verändern. Typischerweise detektieren diese Sensoren Schwefeldioxid und Kohlendioxid.⁵ Diese Bauform lässt sich sehr leicht mit Dünnschichttechniken herstellen und in Mikrosystemen verwenden oder sogar in die Siliziumtechnologie integrieren [EMD92, EDH94].

⁵SO₂ bzw. CO₂

2.6.2 MIS-Kapazitäten

Eine andere häufig angewendete Methode, die dielektrischen Eigenschaften zu ermitteln, ist das Messen der Kapazität einer MIS (Metal Insulator Semiconductor)-Struktur. Der Aufbau besteht, wie der Name schon sagt, aus einem Schichtstapel mit einem Halbleiter (meistens Silizium), einem Isolator (z. B. Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid) sowie einem Metall und lässt sich sehr leicht mikrosystemtechnisch realisieren. Als Metallisierung werden gerne Übergangsmetalle (hier typischerweise Palladium) verwendet, da sie das molekulare Gas katalytisch zerlegen. Das zu messende Gas diffundiert durch das Metall und lagert sich an der Metall-Isolator-Grenzfläche an. Diese angelagerten Dipole beeinflussen die Anzahl der Ladungsträger in der Inversionsschicht und Verarmungszone. Das kann anhand der Strom-Spannungskennlinie oder der Kapazitäts-Spannungskennlinie gemessen werden. Typischerweise werden mit solchen Sensoren Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltende Gase detektiert, weil dieser sehr leicht durch Palladium wandert. Beispiele dafür finden sich z. B. in [LGE⁺99, ÅCS⁺02]. Um die Diffusion zu erleichtern, versucht man das Metall als poröse Schicht abzuscheiden. So können auch Konzentrationen anderer Gase, wie z. B. Stickstoffdioxid⁶ gemessen werden [KLK⁺01]. Da ebenfalls die Dicke und die spezifische katalytische Wirkung des Materials der Metallisierung ausschlaggebend für die Selektivität sind, werden auch andere Metallisierungssysteme untersucht [ÅCS⁺02].

2.7 Austrittsarbeit

Lagern sich an einer Metalloberfläche Ionen oder Dipole an, wird die Austrittsarbeit des Materials verändert. Passiert das Gleiche an einer Halbleiteroberfläche, verschiebt sich dessen Fermi-Niveau. Dieser Effekt tritt auch unter Gasbeaufschlagung auf. In diesem Fall sorgen Gasmoleküle oder -ionen für die Änderung. Materialien, die nur selektiv die Adsorption von bestimmten Gasen erlauben, können zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in Sensoren eingesetzt werden.

2.7.1 Schottky-Dioden

Kommt ein Metall in direkten Kontakt mit einem Halbleiter, entsteht die Schottky-Barriere. So ein Bauelement hat eine gleichrichtende Wirkung. Die Höhe der Barriere ergibt sich maßgeblich durch die Differenz der Austrittsarbeit aus dem Metall und dem Fermi-Niveau des Halbleitermaterials und bestimmt die Strom-Spannungskennlinie der Diode. Diese variiert folglich bei einer Abhängigkeit der Austrittsarbeit mit der Gaskonzentration. Das kann anhand des Stromflusses durch die Diode beobachtet werden. Diese Sensoren werden z. B. in [CBL00] und [KLL⁺00] beschrieben. Diese Sensoren werden meistens monolithisch gefertigt und lassen sich von daher schon sehr einfach integrieren.

⁶NO₂